

COLEÇÃO TEMAS DE FORMAÇÃO

# Química

Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira

Klaus Schlünzen Junior

Elisa Tomoe Moriya Schlünzen

Acessibilidade: Vídeos com libras e legendas

# Química

COLEÇÃO TEMAS DE FORMAÇÃO

VOLUME 3

# Química

COLEÇÃO TEMAS DE FORMAÇÃO

VOLUME 3

## COORDENADORES

Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira

Klaus Schlünzen Junior

Elisa Tomoe Moriya Schlünzen

## AUTORES

Luiz Antonio Andrade de Oliveira

Camila Silveira da Silva

Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira

Vânia Martins Nogueira

Camila Silveira da Silva

Mauricio Cesar Palmieri

Ana Maria Pires

Silvania Lanfredi

Rosebelly Nunes Marques

Iêda Aparecida Pastre



**GOVERNO DO ESTADO  
DE SÃO PAULO**

**unesp** 

**nead** Núcleo de  
Educação a  
Distância

**CULTURA  
ACADÊMICA**  
*Editora*

© BY UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

**Pró-Reitoria de Pós-Graduação – UNESP**

Rua Quirino de Andrade, 215  
CEP 01049-010 – São Paulo – SP  
Tel.: (11) 5627-0561  
[www.unesp.br](http://www.unesp.br)

**NEaD – Núcleo de Educação a Distância – UNESP**

Rua Dom Luís Lasagna, 400 - Ipiranga  
CEP 04266-030 - São Paulo/SP  
Tel.: (11) 2274-4191  
[www.unesp.br/head/](http://www.unesp.br/head/)

Q6

Química [recurso eletrônico] / Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira, Klaus Schlünzen Junior [e] Elisa Tomoe Moriya Schlünzen (Coordenadores). – São Paulo : Cultura Acadêmica : Universidade Estadual Paulista : Núcleo de Educação à Distância, [2013]. – (Coleção Temas de Formação; v. 3)

Requisitos do sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Acesso em: [www.acervodigital.unesp.br](http://www.acervodigital.unesp.br)

Textos provenientes do Programa Rede São Paulo de Formação Docente (Redefor)

Resumo: Trata de aperfeiçoamento da formação em Química de docentes da rede pública estadual de ensino para ministrarem a disciplina no Ensino Fundamental II e Ensino Médio.

Acessibilidade: Vídeos com Libras e Legendas

ISBN

ISBN 978-85-7983-503-2



1. Química – Estudo e Ensino. 2. Professores – Educação Continuada. I. Oliveira, Olga Maria Mascarenhas de Faria. II. Schlünzen Junior, Klaus. III. Schlünzen, Elisa Tomoe Moriya. IV. Universidade Estadual Paulista. Núcleo de Educação a Distância da Unesp.

CDD 540.7

Todos os direitos reservados. Não é permitida a reprodução sem autorização desta obra de acordo com a Lei de Direitos Autorais (Lei 9.610/1998).



# GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO

**Governador**  
Geraldo Alckmin

## SECRETARIA DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**Secretário**  
Luiz Carlos Quadrelli

### UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

**Reitor**  
Julio Cezar Durigan

**Vice-Reitora**  
Marilza Vieira Cunha Rudge

**Chefe de Gabinete**  
Roberval Daiton Vieira

**Pró-Reitor de Graduação**  
Laurence Duarte Colvara

**Pró-Reitor de Pós-Graduação**  
Eduardo Kokubun

**Pró-Reitora de Pesquisa**  
Maria José Soares Mendes Giannini

**Pró-Reitora de Extensão Universitária**  
Mariângela Spotti Lopes Fujita

**Pró-Reitor de Administração**  
Carlos Antonio Gamero

**Secretária Geral**  
Maria Dalva Silva Pagotto

### FUNDUNESP

**Diretor-Presidente**  
Edivaldo Domingues Velini

# NÚCLEO DE EDUCAÇÃO A DISTÂNCIA DA UNESP - NEaD

## Coordenador

Klaus Schlünzen Junior

## Coordenação Acadêmica - Redefor

Elisa Tomoe Moriya Schlünzen

## Administração NEaD

Jessica Papp  
João Menezes Mussolini  
Sueli Maiellaro Fernandes

## Equipe de Design Gráfico

André Ribeiro Buika  
Luciano Nunes Malheiro

## Equipe de Comunicação

Dalner Palomo  
Roberto Rodrigues Francisco  
Rodolfo Paganelli Jaquetto  
Sofia Dias  
Soraia Marino Salum

## Equipe de Design Instrucional (DI)

Fabiana Aparecida Rodrigues  
Lia Tiemi Hiratomi  
Márcia Debieux  
Marcos Leonel de Souza

## Edição e Catalogação de Materiais

Antônio Netto Júnior  
Frederico Ventura

## Equipe de Webdesign

Ariel Tadami Siena Hirata  
Elisandra André Maranhão  
Erik Rafael Alves Ferreira

## Grupo de Tecnologia da Informação

Pierre Archag Iskenderian  
André Luís Rodrigues Ferreira  
Fernando Paraíso Ciarallo  
Guilherme de Andrade Lemeszenski  
Marcos Roberto Greiner  
Pedro Cássio Bissetti  
Renê Gomes Beato

## Secretaria

Patrícia Porto  
Suellen Araújo  
Vera Reis  
Aline Gama Gomes  
Rebeca Naves dos Reis  
Roseli Aparecida da Silva Bortoloto

## Apresentação

**O**s materiais didáticos reunidos neste livro referem-se aos conteúdos das disciplinas dos cursos de especialização a distância oferecidos pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp) a educadores do Ensino Fundamental II e Médio da rede estadual de São Paulo, no âmbito do Programa Rede São Paulo de Formação Docente (Redefor).

Elaborado sob a responsabilidade de docentes doutores da Unesp, com a devida consideração do projeto pedagógico da Secretaria da Educação do Estado de São Paulo (Seesp) e fecunda colaboração da equipe pedagógica da Escola de Formação de Professores “Paulo Renato Costa Souza”, o conjunto destes materiais didáticos evidenciou-se suficientemente amplo, rico, e capaz de fomentar a construção e a implementação de projetos pedagógicos próprios e diferenciados em escolas da rede pública.

Agora, o ciclo se completa: disciplinas aprimoradas em avaliação formativa nas duas edições concluídas do curso têm seus conteúdos estruturados no formato e-book, para consulta

e *download* gratuito, com recursos de acessibilidade como libras e audiodescrição.

Com esta última iniciativa, a Unesp demonstra uma vez mais seu compromisso de sempre: democratizar o acesso aos produtos intelectuais gerados em suas atividades, em prol da educação no Brasil.

Às equipes da Pró-Reitoria de Pós-Graduação, do Núcleo de Educação a Distância, da Fundação para o Desenvolvimento da Unesp e da Fundação para o Vestibular da Unesp, bem como aos docentes unespianos engajados no Programa Redefor, o meu reconhecimento pelo competente trabalho. Não posso deixar de destacar, também, outros fundamentais atores que contribuíram para transformar a ideia do curso em realidade: os orientadores pedagógicos e especialistas em EaD especialmente contratados.

Colocamos este e-book à disposição da comunidade, no cumprimento de nossa missão institucional de gerar, difundir e fomentar o conhecimento, contribuindo para a superação de desigualdades e para o exercício pleno da cidadania.

**Marilza Vieira Cunha Rudge**

*Vice-Reitora  
Coordenadora Geral dos Cursos – Redefor-Unesp*

# Sumário

Apresentação

6

## Tomo I

### Parte I

#### Evolução histórica da Química: aspectos gerais

Apresentação	19
1. A Química no mundo atual e sua influência na qualidade de vida do homem	20
2. O conhecimento químico na era pré-científica	22
3. Da Alquimia à ciência moderna	42
4. A Química como ciência moderna	52
Referências bibliográficas	62

### Parte II

#### Visão macroscópica da matéria: aspectos gerais sobre a história da Química moderna

Apresentação	65
Introdução	67
5. O caminho para o Modelo Atômico de Dalton – o átomo indivisível	69
6. A mudança do modelo atômico indivisível para o de átomo divisível	85
7. A descoberta da radioatividade e sua influência sobre o desenvolvimento dos modelos atômicos	102
8. A evolução do Modelo do Átomo Divisível: O Modelo Nuclear de Rutherford	109
Referências bibliográficas	117

### Parte III

#### Linguagem química

Apresentação	120
9. Linguagem	121
10. Os símbolos químicos	126
11. O nome dos elementos	136
12. Fórmulas químicas	142
13. As equações químicas	151
14. Nomenclaturas dos compostos químicos	154
15. Nomenclaturas da Iupac para compostos inorgânicos	157
16. Nomenclaturas dos compostos orgânicos	163
Referências bibliográficas	178

### Parte IV

#### Reações químicas: aspectos relevantes

Apresentação	181
Introdução	182
17. As transformações	183
18. Tipos de reações químicas	190
19. Reação química em solução aquosa	194
20. Estequiometria e balanceamento das equações das reações químicas	200
21. Por que ocorrem as reações químicas?	208
22. Energia e suas relações com as mudanças químicas	227
23. Cinética química	237
Anexo 1	256
Anexo 2	259
Anexo 3	261
Referências bibliográficas	270
Glossário	272

# Tomo II

## Parte I

### Ligação Química

Apresentação	284
1. Evolução histórica do conceito de ligação química	286
2. A ligação química no contexto do átomo divisível	299
3. Ligação química: conceito e tipos	306
4. Ligação covalente em entidades isoladas	315
5. Obedecer, ou não, à Regra do Octeto?	338
Referências bibliográficas	353

## Parte II

### Os tipos de ligações químicas do ponto de vista energético e estrutural

6. Aspectos básicos da descrição probabilística do átomo	355
7. Os tipos de ligações químicas do ponto de vista energético e estrutural	378
8. A descrição da ligação covalente pela Teoria da Ligação de Valência (TLV)	386
9. A descrição da ligação covalente em molécula isolada pela Teoria do Orbital Molecular (TOM)	416
10. Ligação metálica – aspectos estruturais e energéticos	447
11. Ligação iônica	467
12. Ligação intermolecular: descrição de alguns tipos (dispersão de London e ligação hidrogênio) e energética de algumas delas. O caso das propriedades da água	480
13. A ligação química em substâncias reais	497
Referências bibliográficas	509

### Parte III

#### Energia elétrica e reações químicas

Introdução	512
14. Reações de oxirredução (redox): a Química e a eletricidade	514
15. Células galvânicas (pilhas e baterias)	519
16. Espontaneidade de reações redox	530
17. Eletrólise	544
18. Corrosão	557
Lista de abreviações	568
Referências bibliográficas	570

### Parte IV

#### A Química da biosfera

Apresentação	573
Introdução	574
19. Atmosfera – Importância da qualidade do ar para a manutenção da vida no planeta	580
20. A hidrosfera – “Água”, que líquido é esse? Por que devemos cuidar dela?	599
21. Poluição das águas	617
22. A química da parte sólida da Terra	631
23. Poluentes do solo	656
24. A natureza como fonte de materiais	681
25. Relevância da Química para uma sociedade sustentável	687
Anexo 1: Qualidade das águas	702
Anexo 2: Mistura e solubilidade	711
Anexo 3: A química ácido-base em águas naturais	722
Anexo 4: Poluentes orgânicos recalcitrantes ou persistentes	725
Anexo 5: Química Verde: conceito e princípios fundantes	742
Referências bibliográficas	745
Glossário	752





VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Parte I

# Evolução histórica da Química: aspectos gerais

*LUIZ ANTONIO ANDRADE DE OLIVEIRA*

Livre-docente em Química. Professor adjunto do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp – Araraquara

*CAMILA SILVEIRA DA SILVA*

Doutora em Educação para a Ciência pela Faculdade de Ciências da Unesp – Bauru.  
Professora bolsista do Instituto de Química da Unesp – Araraquara

*OLGA MARIA MASCARENHAS DE FARIA OLIVEIRA*

Livre-docente em Bioquímica. Professora adjunta do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química do Instituto de Química da Unesp – Araraquara



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Apresentação

Esta parte do livro acompanha o desenvolvimento do conhecimento químico da pré-história até meados do século 17, quando a Química se constitui como uma ciência moderna. Sobre a fase pré-histórica há poucos registros confiáveis, e supõe-se que as descobertas foram feitas ao acaso pelo homem, estando associadas às técnicas ligadas à sua sobrevivência e qualidade de vida. Durante a Antiguidade, vários povos contribuíram para o conhecimento, tendo destaque os filósofos gregos, pela influência que seus pensamentos exerceram por um longo tempo sobre o desenvolvimento das ciências. Prosseguindo no caminho, foram abordados rapidamente os períodos da Alquimia e da latroquímica, durante os quais muitas das operações químicas foram desenvolvidas. Posteriormente, abordou-se os desenvolvimentos da área da Física, especialmente os estudos relacionados com os movimentos dos corpos e os modelos de cosmo, por ser ela a primeira área a se firmar como ciência moderna, em decorrência da substituição dos preceitos da [ref. 17] Filosofia Natural pelos do método científico. Na Química, abordou-se em maior detalhe as contribuições surgidas entre meados dos séculos 17 e 18. Neste período, destacam-se as contribuições feitas por Boyle, Scheele e Priestley, dentre outros, culminando com as de Lavoisier sobre a combustão, consideradas o marco do estabelecimento da Química como ciência moderna.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 1

### A Química no mundo atual e sua influência na qualidade de vida do homem

Falar da evolução histórica da Química não é tarefa fácil. Sempre que tentamos escrever algo a respeito corremos algum risco. Para nós, o que deve ser priorizado pode ser algo de menor importância para outros. Sempre fazemos um recorte quando somos incumbidos de falar sobre um determinado tema.

Ao preparar este material, várias questões vieram à tona: “O que é importante ressaltar sobre a evolução histórica da Química?”; “Para professores da Educação Básica, que tipo de informação é necessária a respeito desse tema?”; “Qual linha de pensamento seguir?”.

Sabemos que os aspectos histórico, filosófico e epistemológico da Química são pouco explorados nos cursos de formação inicial de professores, fato que é lamentável. Conhecer tais aspectos citados é de suma importância para nossa compreensão sobre a Química. Entender como a Química evoluiu como ciência, quais paradigmas foram modificados, quais teorias foram refutadas, os contextos políticos, sociais, econômicos, filosóficos, e até religiosos em que emergiram as teorias, faz com que ampliemos nosso entendimento de como uma ciência se constitui e evolui.

Na literatura, encontramos alguns livros e artigos dedicados à evolução histórica da Química. A abordagem dada ao assunto varia de material para material, mas alguns fatos retratados e contextualizados costumam aparecer na maioria das obras.

Embora a maior parte das pessoas geralmente não tenha plena consciência, atualmente o conhecimento químico e suas aplicações influem direta e indiretamente em seus cotidianos. Decorrente deste conhecimento, muitas são as contribuições que resultam em melhoria da qualidade de vida, encontradas em produtos de uso diário, como plásticos, tecidos, cosméticos, detergentes, tintas, medicamentos, desinfetantes, alimentos em conserva, bebidas, combustíveis. Já outros, embora também tão importantes quanto os anteriores, não são facilmente associados ao conhecimento químico, como, por exemplo, os materiais semicondutores presentes em dispositivos eletrônicos como transistores, *lasers*, células solares, essenciais para a produção de produtos como computadores, aparelhos celulares, televisores de alta definição etc. Obviamente, o mesmo conhecimento e seus produtos, quando, intencionalmente ou não, forem mal utilizados, pode trazer consequências desastrosas para o homem, como o que ocorre na poluição de rios por detergentes, produção de armas química, entre outros.

Uma pergunta que surge usualmente refere-se a como esse conhecimento foi acumulado e aplicado pelo homem ao longo de seu desenvolvimento, desde seu surgimento na Terra até a posição que hoje ocupa no planeta. Uma retrospectiva do desenvolvimento da espécie humana indica que nos primórdios de sua evolução, as descobertas foram provavelmente feitas por acaso, e o conhecimento acumulado lentamente, perpetuado e transmitido através das gerações. Posteriormente, com a afirmação da Química como ciência moderna, isto já em pleno século 18, a geração do conhecimento passou a ser feita de maneira mais sistemática, através da observação, da experimentação, do cálculo e do raciocínio. Com isto, a velocidade da construção do conhecimento químico e o desenvolvimento de suas possíveis aplicações práticas aceleraram-se consideravelmente.

Nos tópicos a seguir, será elaborado um panorama do desenvolvimento da Química, desde o período pré-científico até seu surgimento como ciência moderna no século 18.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 2

### O conhecimento químico na era pré-científica

A Química estuda as transformações da matéria. No início do desenvolvimento humano, os primeiros instrumentos que dispunha para atender às necessidades mais prementes de sua existência eram construídos com galhos de árvore, ossos, pedras brutas e trabalhadas, dentes, chifres, todos eles materiais obtidos diretamente da natureza. Deste modo, nessa etapa inicial do desenvolvimento humano, não havia conhecimento químico envolvido.

É difícil afirmar quando o homem realizou a primeira transformação da matéria que pudesse ser entendida como um conhecimento químico. É provável que uma das primeiras transformações químicas realizadas pelo homem, embora não intencional, esteja associada ao uso do fogo, utilizado no fornecimento de calor e luz, e no cozimento de alimentos. Qual não deve ter sido a surpresa do homem primitivo em observar que em decorrência da ação do fogo a madeira se transformava em cinzas, a areia tomava forma de vidro ao ser resfriada e o barro se tornava mais resistente! A partir disso deve ter resultado o surgimento do domínio das técnicas de fabricação de vidro e utensílios de cerâmica.

No tocante ao uso de metais para a produção de utensílios, por técnicas primitivas como o martelamento, provavelmente se iniciou com aqueles me-

tais encontrados em forma pura na natureza, como o ouro e cobre. Por serem relativamente moles, podiam ser moldados pela técnica do martelamento, que além da moldagem, aumentava a dureza e resistência dos utensílios produzidos. Como um dos exemplos mais antigos de objeto obtido por esta técnica, tem-se um colar de cobre encontrado no norte do Iraque, datado de 8700 a.C. Alguns utensílios de ferro produzidos por essas técnicas primitivas provavelmente utilizavam ferro proveniente de meteoritos, constituídos de ferro praticamente puro, que atingiram e atingem continuamente a superfície do planeta. O domínio dessas técnicas primitivas de metalurgia permitiu a substituição gradativa dos instrumentos que o homem desenvolveu ao longo do período.

Posteriormente, o homem deve ter observado que o aquecimento da mistura de certas rochas com o carvão das fogueiras levava à fusão, permitindo o isolamento e obtenção de materiais hoje identificados como chumbo e cobre, dando origem às operações metalúrgicas. Sabe-se hoje que as rochas empregadas inicialmente pelo homem eram minerais, constituídos principalmente por óxidos metálicos. Posteriormente, a observação e a experimentação levaram à incorporação dos sulfetos metálicos como fonte de metais, como no caso do chumbo, obtido a partir de seu sulfeto, mineral conhecido como galena.

Prosseguindo com suas experiências metalúrgicas, ao fundir juntos minerais diferentes encontrados na região em que vivia, o homem descobriu que o produto final tinha propriedades mais interessantes que cada um dos metais isolados. Assim teve início o uso das ligas metálicas na produção de utensílios. Pelos dados obtidos a partir de objetos metálicos antigos, encontrados e datados, provavelmente as primeiras ligas envolviam cobre e arsênio. Posteriormente, verificou-se que a adição de estanho ao cobre dava origem ao bronze, um material facilmente moldável e resistente, utilizado até hoje.

Um passo importante no desenvolvimento do conhecimento do homem na área da metalurgia, fruto de sua inteligência, capacidade de observação e inventividade foi a utilização de moldes esculpidos em pedra, em cera de abelha e em argila, para receber o metal fundido. Após o resfriamento do material, obtinha-se o objeto com as formas e dimensões desejadas. Nascia assim a técnica de fundição, importante na obtenção de utensílios cada vez mais elabora-

dos. Na cultura ocidental, o objeto mais antigo de que se tem registro é uma rã fundida em cobre, datada de 3200 a.c., encontrada na região da Mesopotâmia.

A descoberta de que temperaturas mais elevadas podiam ser obtidas pelo fornecimento de mais ar ao carvão da fogueira, e a posterior introdução do fole nos fornos das fundições, possibilitou o trabalho com metais com temperaturas de fusão superiores a que se podia atingir num forno comum. Dentre esses metais estava o ferro e, posteriormente, o seu derivado mais moldável a quente e mais resistente quando frio, o aço.

A metalurgia, as técnicas de fundição e de moldagem dos diferentes metais e ligas influíram de tal maneira no desenvolvimento da civilização que até recentemente era usual dividir a história entre 6.000 a.C. e o início da Era Cristã em períodos associados à utilização predominante de um metal. Hoje essa divisão está praticamente abandonada, por duas razões principais. A primeira delas é que o acesso às informações no período que antecedeu o surgimento da escrita em aproximadamente 5.550 a.C. são baseadas principalmente em dados obtidos através de análise de pinturas primitivas e objetos antigos encontrados em escavações. Tais informações nem sempre foram possíveis de serem associadas, sem margem de dúvida, à uma época precisa. A segunda, e principal razão, é que os conhecimentos relacionados ao uso de um metal não surgiram ao mesmo tempo entre os diferentes povos da época. Os diferentes estágios de conhecimento/evolução dos povos, aliados à dificuldade de divulgação das informações, fizeram com que o domínio de uma determinada técnica surgisse em diferentes épocas entre os diferentes povos. Apesar disto, por ser útil ter uma ideia aproximada da linha do tempo envolvida no uso dos metais e sua relação com a evolução da humanidade, no Quadro a seguir é apresentada a divisão da história em períodos relacionados com o desenvolvimento das operações metalúrgicas.

### Relação das “idades” ou “eras” com o desenvolvimento de conhecimentos

NOME DA IDADE	PERÍODO ESTIMADO	CONHECIMENTOS E OPERAÇÕES
COBRE	6.000 a.C. a 3.000 a.C.	Início das operações metalúrgicas, utilização de ouro e cobre nativos, uso da prata e das ligas de ouro e prata, obtenção de cobre e chumbo a partir de seus minérios, desenvolvimento das técnicas de fundição.
BRONZE	3.000 a.C. a 1.200 a.C.	Isolamento de estanho a partir de seus minérios, preparação de diferentes tipos de bronze e sua utilização na produção de utensílios e espelhos, introdução do fole nas operações de fundição.
FERRO	1.200 a.C. a Início da Era Cristã	Produção de aço, cunhagem de moedas, uso de amálgamas.

### Um caso histórico bem documentado – o homem do gelo

Em setembro de 1991, um grupo de turistas encontrou o corpo congelado de um homem, perto da fronteira entre a Áustria e a Itália, na localidade de Hauslabjoch. O corpo foi encontrado na geleira Schnalstal, na região dos Alpes Ötztal, razão pela qual foi apelidado de Ötzi. O corpo estava surpreendentemente bem conservado, com vestimentas, cabelo e equipado com diversos objetos de uso pessoal, como arco, flechas, machadinha de cobre, faca.

A análise posterior do corpo e a datação pela técnica de carbono-14 mostraram que o corpo era de um homem de aproximadamente 45 anos, que viveu em 3300 a.C., tendo, portanto, 5.300 anos de idade. Mais recentemente, exames por técnicas de tomografia indicaram que a causa de sua morte foi hemorragia interna intensa, causada por uma flecha que o atingiu no lado esquerdo das costas.



A análise de sua machadinha mostrou que ela é constituída de cobre praticamente puro, um utensílio altamente cobiçado na época em que viveu. Análises feitas em seus cabelos mostraram um nível muito elevado de arsênio. Esses dois dados em conjunto sugerem que Ötzi participava ativamente da metalurgia de cobre, obtido a partir da fusão de seus minérios.

Atualmente, o corpo está preservado em instalações refrigeradas especiais e exposto no [Museo Archeologico Dell'Alta Adige](#), localizado em Bolzano, Itália. Quanto ao corpo e objetos encontrados ao seu redor, as pesquisas continuam, visando obter informações sobre seu modo de vida, estado de saúde, alimentação, tipos de objetos, vestimentas e tipos de tecidos, entre outros.

### Conhecimento químico e os alimentos

Sem dúvida, uma das grandes dificuldades enfrentadas pelo homem pré-histórico residia na obtenção e conservação de alimentos. Sem um meio de conservar os alimentos obtidos, geralmente através da caça, o homem se via na necessidade constante de obter mais alimentos. As primeiras informações existentes sobre conservação de alimentos envolve a técnica de salga de carnes com sal marinho obtido diretamente da água do mar. Com este tratamento, o tempo de conservação das carnes foi bastante aumentado, permitindo estocagem de alimentos em uma época em que eram mais abundantes. Posteriormente, com o uso do fogo, descobriu-se o método de conservação por defumação, método no qual a carne é submetida à fumaça originada pela queima incompleta de madeira

de certas árvores. Referência a esse tipo de método de conservação é descrito por Homero, em 99 a.C., em sua *Odisseia*.

Outro conhecimento químico que teve importância na área de alimentos refere-se às técnicas de fermentação, inicialmente de sucos naturais contendo açúcar, originando os vinhos. Há indícios de que cerveja, obtida a partir da fermentação de grãos de cevada, já era produzida ao redor de 6.000 a.C. na região da Mesopotâmia. O que é certo é que em torno de 4.000 a.C. o homem já dominava as técnicas de produção de vinho e cerveja. As bebidas alcoólicas, além do papel como alimento, desempenharam diferentes papéis em cada civilização, em algumas atuando como medicamento e em outras tendo papel em cerimônias religiosas.

### O conhecimento químico e as artes

As técnicas de produção de pigmentos para os homens primitivos envolviam geralmente o uso de minerais de diferentes cores, carvão, argila, que depois de moído eram dispersos em meios como a clara de ovo e goma-arábica (cola de origem vegetal). Aparentemente, os pigmentos se destinavam a fins estéticos e pinturas corporais dos homens primitivos. Apesar da aparente simplicidade desses pigmentos, desenhos feitos com eles resistem à ação do tempo há mais de 15.000 anos, permitindo o registro de hábitos do homem primitivo e do meio que o cercava. São exemplos dessas pinturas as encontradas em cavernas da França e Espanha, assim como em paredões da região de São Raimundo Nonato, no Piauí.

## 2.1. A concepção sobre o cosmo e a composição da matéria na Antiguidade

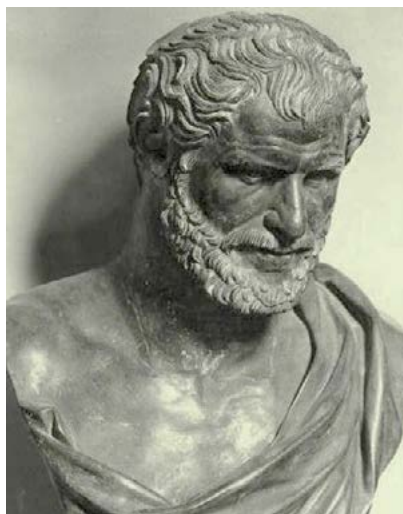
A preocupação sobre a constituição do cosmo e a matéria que o forma é antiga, havendo registros sobre o assunto já entre os povos que habitavam a Mesopotâmia. No entanto, as ideias que tiveram maior impacto sobre o desenvolvimento futuro da ciência moderna estão ligadas aos filósofos gregos antigos, através de duas teorias sobre a constituição da matéria, o Atomismo e a Teoria dos Quatro Elementos. A abordagem empregada nestes dois modos de descrição do mundo natural era baseada no raciocínio, ao contrário do [ref. 11] *empirismo*, não se preocupando com a verificação prática de suas hipóteses e conclusões.

O Atomismo grego está ligado aos nomes de Leucipo de Mileto (nascido ao redor de 500 a.C.) e Demócrito de Abdera (ca. 460 – ca. 370 a.C.). Demócrito foi discípulo e depois sucessor de Leucipo. Embora a Demócrito seja atribuída uma produção grande, nenhuma obra sua, ou de Leucipo, chegaram até os dias de hoje. Assim, tudo que se sabe sobre suas obras vem de citações em obras de outros autores.

Leucipo afirmava que o universo é infinito, formado por uma parte **vazia** e uma parte **cheia**. Na parte **cheia** do universo, que representa a matéria, estariam as **partículas fundamentais**, em movimento contínuo no **vazio**, regido pela *razão* e *necessidade*. Por falta de documentação escrita e da ligação estreita entre o mestre e o discípulo, torna-se praticamente impossível determinar qual o papel desempenhado por cada um no estabelecimento do Atomismo. Acredita-se que Demócrito tenha sido responsável pela expansão dos conceitos de Leucipo, e tenha postulado que as **partículas fundamentais** de Leucipo são os **átomos** (do grego, *a*: partícula de negação; e *tomos*: divisão; átomo significando não divisível).

Segundo Demócrito, o cosmo – que inclui o mundo e todas as coisas, inclusive a alma – é formado por um turbilhão de átomos de diferentes formatos em movimento constante, regido pela razão e necessidade, infinitos em número e essência, um para cada tipo de elemento existente. As qualidades que os corpos possuem tais como cor, sabor, odor, forma, são decorrentes de suas pro-

priedades extrínsecas, pois os átomos só têm propriedades geométricas, forma e grandeza. Com os choques entre eles, alguns átomos se unem para formar um corpo diferente, devido às suas características coincidentes. Por vezes, os choques entre os átomos não resultam em transformações, porque suas formas não se encaixam. Assim, dessas interações entre os átomos ocorreria a formação de todas as coisas que conhecemos, que depois se dissolveriam no mesmo turbilhão de átomos das quais surgiram. Na concepção de Demócrito, o cosmo não é determinado por um poder que está acima dele, e que o submetesse a algum plano ou finalidade, tal como deuses. Por essa razão, Demócrito é considerado o primeiro filósofo materialista da história.

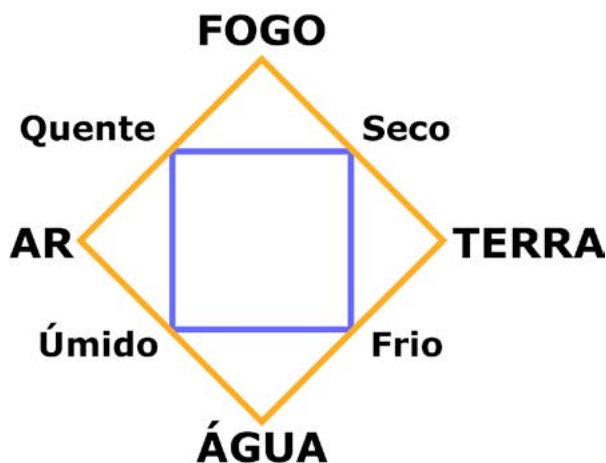


Demócrito

Uma análise das ideias de Demócrito indica que o raciocínio que o teria levado a propor a existência do átomo, uma parte da matéria após a qual não poderia mais ocorrer divisão da mesma, é o seguinte: o movimento da matéria pressupõe a existência do vazio, no qual a matéria se desloca; se fosse possível dividir a matéria infinitamente em partes cada vez menores no vazio, ela não teria consistência, e nada poderia se formar a partir da diluição cada vez maior da matéria no vazio. Daí, para explicar a existência do cosmo tal como o conhe-

ceiros, concluiu que a divisão da matéria não pode ser infinita, e que há um limite indivisível, o átomo.

A outra teoria sobre a constituição do cosmo, a Teoria dos Quatro Elementos, está associada aos nomes de Empédocles e Aristóteles. Empédocles (495/490 – 435/430 a.C.) propôs que a matéria seria constituída por quatro princípios: **água, ar, fogo e terra**. Aristóteles (384-322 a.C.) se opôs ao Atomismo, e adotou e ampliou a ideia de Empédocles, propondo que existiria uma matéria-prima que constituiria a base de formação de todas as substâncias existentes. Essa matéria-prima seria formada pelos quatro elementos propostos por Empédocles. Cada um desses elementos, por sua vez, seria formado por duas de quatro qualidades: **quente, frio, seco e úmido**. As combinações destas quatro qualidades, duas a duas, dariam origem a seis pares distintos, mas dois deles são incompatíveis – *quente/frio, seco/úmido* – pois um corpo não pode ser ao mesmo tempo quente e frio, ou seco e úmido. Essas ideias são representadas pelo esquema abaixo, no qual os elementos e as qualidades são dispostos em pares antagônicos.



O elemento **fogo**, por exemplo, é caracterizado pelas qualidades *quente* e *seco*, enquanto que o elemento **terra** pelas qualidades *seco* e *frio*. Nessa interpretação, as transformações da matéria são decorrentes das mudanças de suas

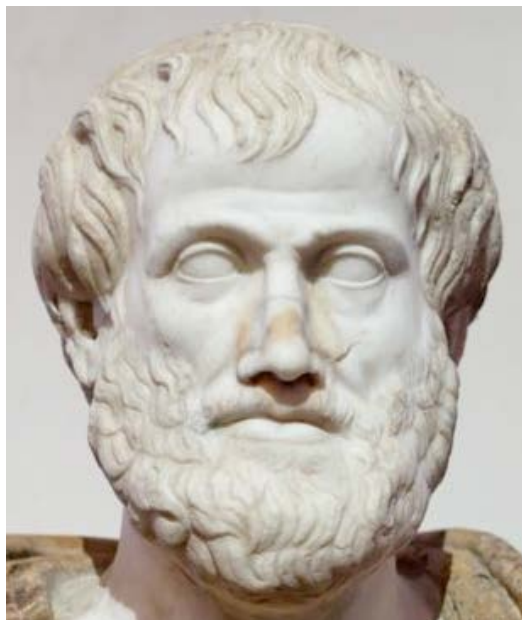
qualidades e formas, e o elemento **fogo** poderia ser transformado no elemento **terra**, através da mudança da qualidade *quente* para *frio*.

### 2.1.1. Comentários sobre os dois modelos e suas implicações no desenvolvimento da ciência

Embora o Atomismo de Leucipo e Demócrito tenha um maior apelo junto aos estudiosos por suas semelhanças com o modelo de átomo indivisível proposto por Dalton em 1808, os pressupostos das duas visões de cosmo e matéria dos filósofos gregos antigos não resistem a qualquer verificação prática segundo os métodos da ciência moderna.

Uma pergunta que se poderia fazer a esta altura é qual seria a razão de se estudar teorias filosóficas antigas, não científicas no sentido moderno do termo. Uma das razões é entender como ideias aparentemente lógicas, mas não científicas, e em especial as de Aristóteles, influíram e dificultaram o desenvolvimento da ciência por mais de 2.000 anos. Uma das razões para que isto tenha ocorrido foi o fato das ideias de Aristóteles receberem o apoio da Igreja Católica, e o Atomismo ter sido condenado pela mesma instituição. Com o poder que a Igreja Católica exerceu especialmente durante a Idade Média, opor-se às ideias aprovadas por ela ou defender ideias por ela condenadas podia representar a condenação pela Inquisição e até a morte.

Uma pergunta que surge naturalmente é sobre as razões das ideias do Atomismo serem condenadas pela Igreja, e as de Aristóteles receberem seu apoio. A causa mais provável está associada à visão de cosmo dos atomistas, totalmente materialista, em que até a percepção e a alma eram explicadas pelos movimentos dos átomos, guiados unicamente pela necessidade e pela razão, e parecia não deixar lugar para os valores espirituais.



Aristóteles

Embora Aristóteles possa ser considerado um bom observador do mundo natural, tendo deixado contribuições significativas em áreas como a Física e a Biologia, o método envolvendo a proposição de hipóteses sobre as causas de um fenômeno natural observado e o teste de suas validades pela experimentação, típicos do método científico moderno, era desconhecido pelo filósofo grego e seus contemporâneos, incluindo Demócrito. Por isto, não podemos cometer o erro, assim como muitas pessoas hoje o fazem, de ridicularizar as ideias de Aristóteles, por querer analisá-las utilizando os padrões atuais! Devemos sempre lembrar que o conhecimento é produzido por seres humanos, que sofrem as influências e as limitações da realidade cultural, política e social da época em que vivem!

## 2.2. Algumas considerações sobre a Alquimia

Um período muito citado quando se tenta retratar a evolução histórica da Química diz respeito à Alquimia. Algumas pessoas colocam a Alquimia como

início da Química; outros dizem que se trata de coisas diferentes. Se a Alquimia pode ser considerada como parte da Química ou se ela é uma fase anterior a esta, é uma discussão ainda em voga. De qualquer modo, quando buscamos informações sobre o desenvolvimento da Química encontramos referências à Alquimia. E assim, quando vamos analisar as informações que caracterizam a Alquimia encontramos muitos aspectos que podemos considerar sim como potenciais contribuintes para o desenvolvimento da Química.

É referente à Alquimia a busca pela “pedra filosofal”, para a transmutação de metais em ouro e do elixir da longa vida. Assim, os alquimistas, nome dado a quem praticava a Alquimia, possuíam como meta transformar metais menos nobres em ouro, desenvolver uma substância que fosse capaz de curar todos os males e prolongar o tempo de vida do homem, e ambas as metas poderiam ser alcançadas se os eles obtivessem a “pedra filosofal”. Não é possível levar ao pé da letra tais fundamentos, pois se pode considerar também que a busca dos alquimistas não fosse por algo material, mas sim por algo ligado à alma, algo espiritual e místico.

Outro aspecto muito ligado à Alquimia diz respeito à criação de vida artificial, o que é conhecido como *homunculus*.

Na Alquimia, os aspectos filosóficos eram muito presentes, sendo a composição e a transformação da matéria, discutidos a partir de concepções filosóficas. As discussões transcendiam a matéria, era algo de alma; o misticismo era muito presente.





Alquimista em seu laboratório

Tem-se informações de que a Alquimia foi praticada em diversos locais do mundo, ao longo do período em que se tem registro sobre as práticas que a caracterizava. A Alquimia foi praticada no Egito, na Índia, China, em Roma, na Grécia, entre outros lugares.

Muitas das técnicas desenvolvidas e utilizadas pelos alquimistas e o acúmulo de informações do período da Alquimia contribuíram para a constituição da Química como ciência.

Muitas das vidrarias que hoje utilizamos e também algumas técnicas experimentais são originárias na Alquimia. O trabalho de alguns alquimistas era desenvolvido em laboratórios e a partir de suas experiências puderam dar contribuições para que alguns assuntos fossem melhores compreendidos.

São da época da Alquimia o uso de algumas técnicas como destilação, o desenvolvimento de vários aparelhos como fornos e fornalhas especiais, o projeto de diversas vidrarias para processar reações químicas.

A descoberta de diversas substâncias também ocorreu na Alquimia, como, por exemplo, a do ácido acético e do ácido clorídrico.

Muitas técnicas usadas atualmente já eram presentes na vida dos alquimistas, como, por exemplo, a destilação. A forma de se pensar o processo de destilação, a essência do pensamento em relação a essa técnica, era diferente do modo como pensamos hoje. Mas os materiais utilizados no processo e a técnica em si são muito semelhantes.

Para os alquimistas, a destilação estava associada a ideias filosóficas e religiosas e à magia.

### Um exemplo das contribuições da Alquimia para a Química

Como exemplo das contribuições de algumas das técnicas e operações desenvolvidas na época da Alquimia e que deram grandes contribuições para a Química, podemos citar, dentre tantas outras possibilidades, as contribuições dos trabalhos do alquimista europeu, Andreas Libavius.



Andreas Libavius (1550-1616); 6: Capa do livro *Alchemia*, de Libavius.

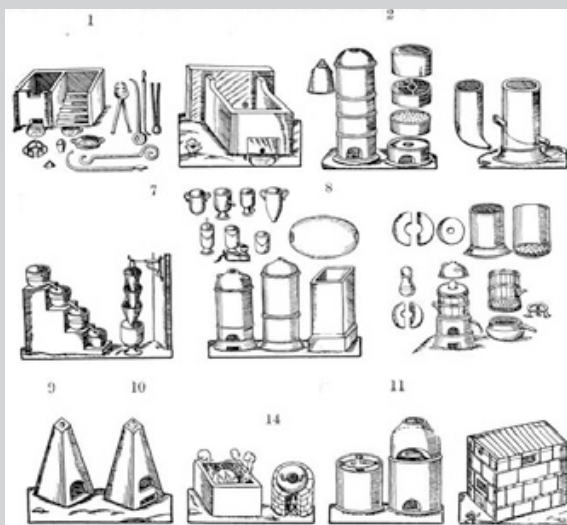
Libavius nasceu na Alemanha, foi médico, químico (alquimista) e professor. É de sua autoria o livro *Alchemia*, de 1597, que sistematiza muitas informações sobre Química, principalmente operações químicas, como, por exemplo, o preparo de ácidos.

Esse livro se tornou um marco importante para o desenvolvimento da Química e apresenta características diferentes dos livros produzidos sobre Alquimia, pois traz uma linguagem clara e objetiva.

Nesse livro, a Química era dividida em duas partes, uma que compreendia os aparelhos e procedimentos de laboratório e outra que abordava a análise de metais, minerais e águas minerais.

Libavius possuía um laboratório em sua casa e assim foi possível executar vários procedimentos, adquirindo grande experiência prática. Em seu livro, *Alchemia*, forneceu detalhes do procedimento de preparação de diversas substâncias médicas, o que também serviu de base para a latroquímica.

Na imagem a seguir, que mostra alguns, dos vários aparelhos e utensílios do alquimista, temos que os utensílios 1 e 2 são fornos, sendo o segundo para fusão; 7 e 8 são vasos, um para análise e o outro para agitação; o utensílio 9 era utilizado para decantação; o 10 para filtração; o 11 era um arranjo para putrefação; e o 15 um arranjo para calcinação.



Aparelhos e utensílios de Libavius

A constituição da matéria também era o tema das discussões e da vida dos alquimistas. As primeiras ideias sobre a constituição da matéria, apresentadas por Aristóteles, foram complementadas pelos alquimistas.

Aos quatro elementos essenciais da matéria de Aristóteles (fogo, água, terra e ar) foram incorporados, pelos alquimistas, o enxofre e o mercúrio. **A teoria “enxofremercúrio”** postulava que todo tipo de matéria era composta por proporções diferentes de enxofre e mercúrio. O enxofre estaria associado à “combustibilidade” e o mercúrio à “metalicidade”.

Para os alquimistas, a matéria poderia ser obtida a partir da combinação desses elementos. Com base nesse pensamento, os alquimistas tentaram sintetizar vários metais a partir do enxofre e do mercúrio.

No século 16, outro princípio foi incorporado ao enxofre e mercúrio, o sal, sendo esse último acrescentado por Paracelso (Theophrastus von Hohenheim, 1493-1541).

Assim, continuaria o enxofre responsável pela combustibilidade; o mercúrio, pelo brilho metálico e fluidez; e o sal seria responsável pela estabilidade. Essa teoria dos três princípios perdurou até o surgimento da Química moderna, quando se passou a discutir a constituição da matéria com base nos diversos e numerosos elementos químicos.



Joan Baptista van Helmont

O médico belga Joan Baptista van Helmont (1579-1644) duvidou que, dos três princípios – enxofre, mercúrio e sal – fosse possível obter as demais substâncias. Para Van Helmont, apenas um elemento era primordial, a água. As doenças estariam associadas à falta ou excesso dos elementos que constituíam a matéria. Segundo Porto (1997, p.569):

A teoria médica mais difundida na época via o corpo humano saudável como o resultado do perfeito equilíbrio entre os quatro humores que o constituiriam. Estes humores estariam relacionados com a clássica doutrina dos quatro elementos e quatro qualidades primárias. Assim, os quatro humores, e as quatro qualidades respectivamente predominantes em cada um deles, seriam: sangue (quente), fleuma (úmido), bÍlis amarela (seco) e bÍlis negra (frio). A doença consistiria num desequilÍbrio na proporção ideal entre esses humores ou qualidades. Para haver cura, seria necessário ministrar a qualidade momentaneamente em falta (geralmente, pela ingestão de misturas de extratos vegetais) ou, então, retirar a qualidade que porventura estivesse em excesso. Por exemplo: um paciente febril, com a testa quente e o pulso acelerado, deveria estar com excesso de

humor sanguíneo; um tratamento indicado seria eliminá-lo através de uma sangria. Ou seja, este sistema médico preconizava a “cura pelos contrários”.

A busca pela cura das doenças também era uma prática alquímica. Mas a forma com que se pensava tal cura e a era praticada não estava mais atendendo às demandas, pois muitas doenças começaram a se espalhar rapidamente, a partir de epidemias.

Nesse contexto, surgem as ideias de Paracelso, que rejeitava a ideia da “cura pelos contrários”. Assim, segundo Porto (1997, p.569):

Seguindo um preceito difundido nas camadas populares do território germânico, Paracelso defendia a “cura pelos semelhantes”. Assim, um envenenamento poderia ser curado por doses adequadas do próprio veneno que o causou – desde que convenientemente “purificado” pela ação (alquímica) do fogo.

As diferentes formas de pensar os constituintes da matéria e a causa das doenças mostram como os aspectos filosóficos estavam presentes. Mas independentemente disso, a busca pela cura das doenças culminou no desenvolvimento de alguns remédios, e essa fase ficou conhecida como latroquímica.

### 2.2.1. A latroquímica

A latroquímica ficou conhecida como o ramo da Química a serviço da Medicina, o que para nós hoje seria chamado de Química Medicinal.

O preparo de medicamentos e a explicação das doenças são os focos nesse contexto. Uma das maiores contribuições da latroquímica para o desenvolvimento da Química foi a aplicação prática dos produtos.

A utilização de conhecimentos químicos para a produção de medicamentos e para a cura de doenças foi o que mais marcou esse período, levando ao desenvolvimento da própria Química e também da Medicina. A ela é relacionado o nome de Philipus Aureolus Theophrastus von Hohenheim, autodenominado Paracelso, como seu grande divulgador.



Paracelso

Paracelso nasceu na Suíça em 1493 e faleceu em 1541. Ele era um alquimista e também um iatroquímico, contribuiu muito para o aprimoramento das práticas da Medicina, principalmente em seu aspecto farmacológico.

Muitos dos compostos inorgânicos que Paracelso utilizava e pesquisava sobre seus usos permaneceram nas farmácias modernas, como, por exemplo, os sais de zinco e cobre.

À Paracelso é atribuída a primeira menção ao metal cobalto e a descrição das propriedades do bismuto.

Considerando que tudo era constituído pelos três elementos ou princípios – enxofre, mercúrio e sal – acreditava-se que as doenças eram ocasionadas pela falta de um desses elementos.





VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 3

### Da Alquimia à ciência moderna

No século 16, plena época do Renascimento (aproximadamente entre fins do século XIII e metade do século 17), os conhecimentos da Química ainda eram fortemente influenciados pela Alquimia. Nessa época, a Física não teve grande desenvolvimento, exceto por estudos de mecânica, magnetismo e ótica. A Matemática foi a área da ciência que teve maior desenvolvimento, provavelmente estimulada pela solução de problemas práticos enfrentados nas construções de catedrais e na navegação.

No estudo do desenvolvimento da Química, até sua afirmação como ciência moderna no século 18, torna-se praticamente obrigatório um desvio no caminho para a análise do desenvolvimento da Física, considerada como sendo a primeira ciência moderna a se firmar como tal, isto já no século 17.

Neste caminho, além de cientistas da época diretamente envolvidos com o conhecimento físico propriamente dito, alguns dos quais serão abordados a seguir, contribuições não menos importantes foram as dos filósofos Francis Bacon (1561-1626) e René Descartes (1596-1650).



Francis Bacon



René Descartes

Bacon, em sua obra *Novum Organum Scientiarum*, publicada em 1620, começou a aplicar os preceitos do [ref. 22] *método indutivo*, ao invés dos da [ref. 17] *Filosofia Natural*, na abordagem dos problemas científicos. Propôs que, para se conhecer a natureza, é preciso *observar* os fatos (coletar dados), *classificá-los* e *determinar suas causas*.

Descartes, em ideias expressas em obras como o *Discurso do método* e *Princípios da filosofia*, publicadas em 1637 e 1644, respectivamente, não procurava a solução dos problemas dos cientistas de então, mas a elaboração de um *sistema completo*, com o qual pretendia substituir a escolástica banindo todas as interpretações baseadas em qualidades e formas substanciais em favor de um mecanismo universal que explicasse os fenômenos deste mundo visível com a ajuda de apenas três conceitos: *extensão*, *figura* e *movimento*.

Como consequência dessas mudanças de pensamento, resultou uma mudança nos métodos de estudos dos fenômenos naturais, que ao invés de serem simplesmente observados, passaram a serem estudados na busca de relações entre causa e efeito.

A afirmação da Física como ciência moderna está ligada diretamente com a evolução do modelo de [\[ref. 8\]](#) cosmo. O modelo dominante até o século 16 era o geocêntrico, baseado nas ideias do astrônomo grego Claudio Ptolomeu (90-168) e no *modelo cósmico de Aristóteles*, sendo apoiado pela Igreja Católica. Nesse modelo, o universo era finito, com a Terra imóvel em seu centro, e o Sol e os planetas conhecidos girando ao seu redor em esferas perfeitas e imutáveis. Em consequência da aplicação desse modelo, surgiram muitas observações astronômicas que não podiam ser explicadas. Uma delas era o movimento retrógrado dos planetas no céu.



Ptolomeu

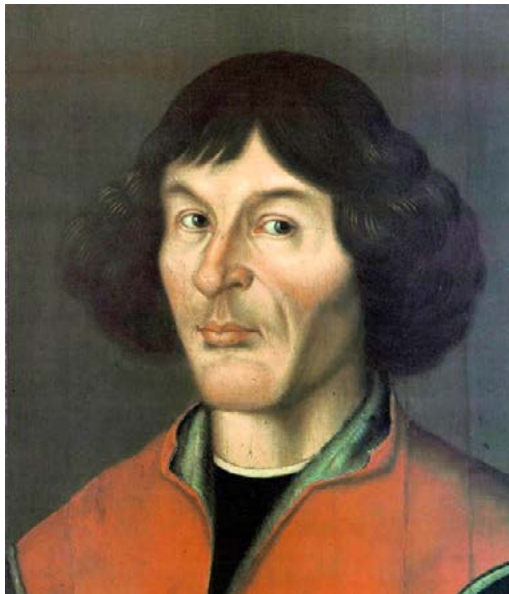
Para conciliar essa observação com o modelo de órbitas circulares, Ptolomeu propôs que cada planeta se move ao longo de um pequeno círculo denominado *epiciclo*, cujo centro se move em torno de um ciclo maior ao redor da Terra, denominado *deferente* ([Veja simulação do movimento](#)). Com esse modelo, Ptolomeu foi capaz de explicar o movimento retrógrado dos planetas. Por essa razão, o seu modelo continuou a ser usado sem mudanças significativas ao longo de 1300 anos.

O acúmulo de ajustes que foram sendo necessários para explicar novas observações utilizando o modelo geocêntrico tornou o quadro tão complexo, que levou finalmente ao seu abandono e sua substituição pelo modelo heliocêntrico, num caminho longo e sofrido que descreveremos a seguir.

### 3.1. A evolução do conceito de universo do modelo geocêntrico para o heliocêntrico

Neste caminho, estão envolvidos os trabalhos de cientistas da época como Nicolau Copérnico, Giordano Bruno, Tycho Brahe, Johannes Kepler e Galileu Galileu, além de um grande número de outros menos conhecidos ou mesmo anônimos. A seguir, vamos fazer um breve relato sobre a contribuição de cada um desses cientistas.

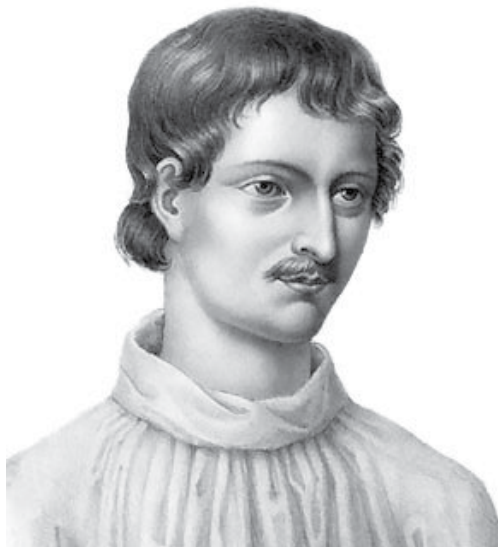
## Nicolau Copérnico (1473-1543)



Nicolau Copérnico

Copérnico, astrônomo e pensador polonês, baseado em observações cuidadosas sobre o movimento dos planetas, realizadas com os poucos recursos materiais de que dispunha (relógio de sol, triqueto e um astrolábio, mas não um telescópio, descoberto quase um século depois), propôs que o Sol era o centro do universo finito (modelo heliocêntrico), com a Terra e os planetas girando ao seu redor, preservando a ideia aristotélica de esferas fixas.

## Giordano Bruno (1548-1600)



Giordano Bruno

Giordano Bruno, italiano, inicialmente pertencia à Ordem dos Dominicanos, mas aos 28 anos a abandonou. Embora não fosse astrônomo, matemático ou físico, defendia a ideia de um universo infinito, razão pela qual foi perseguido pela Igreja. Foi preso e submetido a julgamento, e como não abandonou suas ideias, foi queimado vivo. Sua ideia de universo infinito é muito próxima da ideia reinante atualmente.

## Tycho Brahe (1548-1600)



Tycho Brahe

Astrônomo dinamarquês, efetuou observações astronômicas precisas com os instrumentos que ele mesmo construiu, fazendo observações importantes e correções das tabelas astronômicas existentes na época. A observação de um cometa em 1577 forneceu-lhe argumentos para questionar as concepções aristotélicas sobre o universo, especialmente o das esferas celestes. Argumentou que, uma vez que o cometa se deslocava através das supostas esferas celestes, então estas não poderiam ter existência real.

## Johannes Kepler (1571-1630)

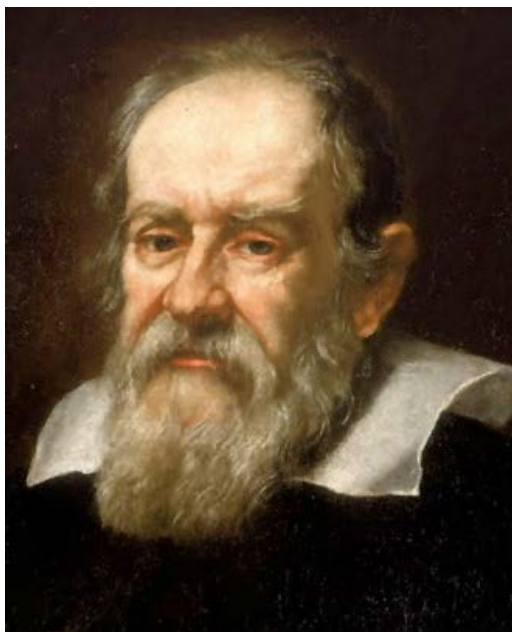


Johannes Kepler

Também astrônomo dinamarquês, Kepler foi discípulo de Brahe, tendo sido indicado para ocupar o posto de seu mestre após o falecimento de Brahe. Com base nos dados reunidos por Brahe, e em seus próprios estudos, aproximou-se da ideia de modelo heliocêntrico de Copérnico. Suas observações de longos anos sobre a órbita de Marte levaram-no a propor que sua órbita era elíptica, e não circular, como proposto pelos gregos e pelo próprio Copérnico. Suas observações levaram ao que hoje se conhece como Leis de Kepler, sobre o movimento dos planetas.



### Galileu Galilei (1564-1642)



Galileu Galilei

Físico italiano, é considerado como um dos **fundadores da ciência moderna**. Com base nas ideias de Bruno, e nas contribuições de Copérnico, Brahe e Kepler, somado às observações astronômicas efetuadas utilizando o telescópio, instrumento que aperfeiçoou, Galileu provou que a Terra se move e firmou definitivamente o modelo heliocêntrico. Estudou também a queda dos corpos, através da realização de experimentos que possibilitaram refutar as ideias aristotélicas de diferentes velocidades de quedas para corpos leves e pesados. Esse trabalho, com a adoção da observação controlada e a aplicação da Matemática para a descrição dos fenômenos naturais, representou o início da Física como uma ciência moderna, e um ponto sem retorno, a partir do qual se tornava impossível o retorno às ideias dos filósofos gregos sobre os fenômenos físicos e cosmológicos.

Por suas ideias sobre o heliocentrismo, em 1633, Galileu foi preso e submetido a julgamento pela Inquisição. Para evitar ser condenado, foi obrigado a negar suas ideias, e condenado ao silêncio pelo resto de sua vida.

Em 1992, o papa João Paulo II reabilitou oficialmente Galileu da condenação de 359 anos antes, qualificando-o como “crente sincero” e “físico genial”, reconhecendo a separação entre textos religiosos e científicos.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 4

### A Química como ciência moderna

Como dito anteriormente, durante o século 17 o conhecimento químico era ainda fortemente influenciado pelas ideias da Alquimia. Isto fez com que a afirmação da Química como ciência moderna só ocorresse no século 18, ligada principalmente aos trabalhos de Lavoisier. Nesse caminho, como na Física, os trabalhos de muitos cientistas conhecidos da época estão envolvidos, assim como a contribuição de muitos outros, menos famosos e mesmo anônimos. Dentre eles, pode-se destacar Boyle, Stahl, Hales, Scheele, Priestley, Cavendish. Muitos dos cientistas envolvidos no caminho de afirmação da Química como ciência ao mesmo tempo que empregavam os procedimentos típicos de uma ciência moderna – experimentação controlada, uso do raciocínio indutivo – continuavam a usar também procedimentos e raciocínios típicos da Alquimia. Um exemplo típico é o de Robert Boyle. Considerado por alguns como o “pai da Química moderna”, por seus trabalhos e publicação, é considerado por outros como o “último alquimista”. Para a construção da história do conhecimento devemos lembrar a importante atuação, durante os séculos 17 e 18, de cientistas no desenvolvimento da ciência Química. Dentre eles, destacamos as contribuições de alguns, com caráter de exemplificação.

## Robert Boyle (1627-1691)



Robert Boyle

Químico inglês que, influenciado pelo pensamento de Francis Bacon, valorizou o papel da experimentação no estudo dos fenômenos químicos. Em 1661, publicou o livro *The Sceptical Chemist* [O químico cético], no qual ataca a Teoria dos Quatro Elementos de Aristóteles e dos Três Princípios de Paracelso. Atacou também as concepções errôneas existentes na época sobre *elementos*. Embora ele também não fosse capaz de propor um conceito adequado de elemento, já fazia distinção clara entre *mistura e composto*. Sugeriu também que a matéria é constituída por *corpúsculos* de diferentes tipos e tamanhos, num conceito próximo que temos hoje sobre *átomos*.

Talvez o trabalho mais conhecido associado ao nome de Boyle seja a relação verificada por ele entre a pressão e o volume de uma massa de gás, à temperatura constante, conhecida como Lei de Boyle-Mariotte.

Pelo uso da experimentação e o emprego da dúvida sistemática na análise dos dados, Boyle é considerado por alguns pesquisadores da área como o “pai da Química moderna”.

### George Ernst Stahl (1659-1734)



George Ernst Stahl

Médico e químico inglês, que entre 1703 e 1731 desenvolveu a *Teoria do Flogisto* (do grego *plogyston*, significando “passado pela chama” ou “queimado”) para explicar a combustão. Baseado nas ideias de Johann Becker (1635-1682), a teoria dizia que quando uma substância é queimada, ela perde flogisto, um material invisível. Essa ideia vinha dos alquimistas, para os quais ao se observar a chama numa combustão, parecia haver uma perda. Com base na observação

da madeira ao sofrer combustão, verificou que as cinzas restantes ao final do processo, denominada “cal”, tinha massa menor que a inicial. Essa observação foi explicada por Stahl como sendo devido à perda de flogisto. Como o carvão queima ao ar praticamente sem deixar resíduo, ele era considerado como sendo flogisto praticamente puro.

Ao estudar o aquecimento dos metais ao ar (calcinação), obtinha-se a “cal”, que seria o metal sem flogisto. Segundo Stahl, seria possível regenerar o metal, se à “cal” fosse adicionado flogisto. Realmente, ao se aquecer a “cal” do metal com carvão – considerado como flogístico puro por Stahl – é possível obter novamente o metal, uma operação comum em metalurgia.

No entanto, apesar do aparente sucesso da Teoria do Flogisto em explicar a obtenção do metal a partir de sua “cal”, e de sua aparente racionalidade, a mesma se mostrou incapaz de explicar a variação de massa que ocorre quando um metal exposto ao ar é aquecido. Ao final do processo, a “cal” obtida tem massa maior que a do metal de partida. Para conciliar o aumento de massa observado no aquecimento do metal, propôs-se então que o flogisto tinha massa negativa.

Apesar das contradições que hoje são óbvias, sendo um exemplo típico de conclusões aparentemente racionais, mas que nunca passaram pelo crivo de experimentos planejados e executados com controle rigoroso, a Teoria do Flogisto dominou a Química por mais de 80 anos, só sendo desbancada definitivamente pelos trabalhos de Lavoisier.

## Stephen Hales (1677-1761)



Stephen Hales

Fisiologista, químico e inventor inglês, estudou também a subida de seiva em caules de plantas, e foi o primeiro a medir a pressão sanguínea. O papel importante que desempenhou no desenvolvimento da Química foi a invenção de dispositivos e o domínio das técnicas envolvidos na coleta de gases, essenciais para os trabalhos de Scheele, Priestley, Cavendish e Lavoisier.

## Henry Cavendish (1731-1810)



*H. Cavendish*

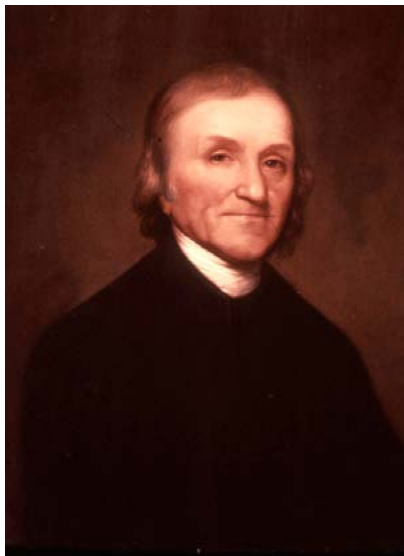
Henry Cavendish

Físico e químico inglês, é provavelmente mais conhecido pela descoberta do "ar inflamável", ocorrida em 1776, que posteriormente foi denominado gás hidrogênio.

Ele foi a primeira pessoa a perceber que a combustão do hidrogênio, que reconheceu como uma substância distinta, fornece água. Ele explicou a observação dizendo que a água é composta de hidrogênio sem flogisto.



## Joseph Priestley (1733-1804)



Joseph Priestley

Teólogo e filósofo natural, em 1774 descobriu o oxigênio aquecendo óxido de mercúrio e recolhendo o gás num sistema pneumático de Hales. Isto ocorreu 2 anos após Scheele obter o oxigênio, mas como Priestley publicou primeiro seus resultados, geralmente o crédito da descoberta é atribuído a ele.

Devoto da Teoria do Flogisto, denominou o novo gás de “ar desflogistificado”. O nome oxigênio, significando “formador de ácidos”, foi dado mais tarde por Lavoisier.

Entre seus outros feitos, Priestley sintetizou o ácido clorídrico, óxido nitroso, óxido nítrico e dióxido de enxofre.

## Carl Wilhelm Scheele (1742-1786)



Carl Wilhelm Scheele

Químico e farmacêutico sueco. Em 1772, dois anos antes de Priestley publicar seus trabalhos, Scheele descobriu o oxigênio. Ele o denominou “ar inflamável”, mas só publicou seus resultados em 1777, no livro *Chemical Treatise on Air and Fire* [Tratado químico sobre ar e fogo]. No entanto, o crédito da descoberta foi dado para Priestley, por ter publicado antes seu estudo.

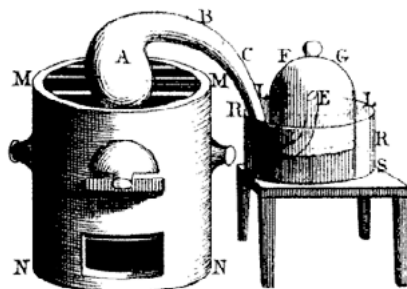
Scheele descobriu também o cloro, o manganês e o bário, em 1774, mas não recebeu o crédito por nenhum deles.

## Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794)



Antoine Laurent Lavoisier

Químico francês, firmemente estabeleceu a Teoria da Combustão como a reação dos corpos com o “ar deflogisticado” de Priestley, que foi renomeado por ele como oxigênio (gerador de ácidos). Os experimentos de combustão e calcinação dos corpos em condições experimentais controladas, em aparelhos representados a seguir, associado ao uso intensivo da balança analítica, levaram Lavoisier a estabelecer a Lei da Conservação da Matéria, a primeira das leis ponderais da Química.



Equipamentos de Lavoisier

Esses resultados, publicados em 1789 no livro *Traité élémentaire de chimie* [Tratado elementar de Química], levou à queda definitiva da Teoria do Flogisto. Nesse mesmo texto, estabeleceu também uma nova nomenclatura química, essencialmente em uso até hoje.

Pela sua imensa contribuição à Química como ciência experimental e moderna, Lavoisier é considerado por muitos historiadores como o “pai da Química moderna”.

Quanto à atribuição desse título, cabem algumas considerações. Por alguns, devido à proposição da aplicação do que hoje se conhece como método científico aos problemas químicos, este título é dado à Robert Boyle. Para a maior parte dos historiadores, o título é dado à Lavoisier, principalmente pela descoberta da Lei da Conservação da Massa, o uso da balança nas determinações químicas e pelo sistema de nomenclatura. Já os russos reivindicam esse título para Mikhail Vasilyevich Lomonosov (1711-1765), primeiro químico russo, que em 1760, treze anos antes de Lavoisier, realizou experimentos de calcinação que levaram às mesmas conclusões que Lavoisier. No entanto, por Lomonosov ter divulgado seus resultados apenas na Rússia, e não no restante da Europa, não levou o crédito da descoberta.



Mikhail Vasilyevich Lomonosov

## Referências bibliográficas

ALFONSO-GOLDFARB, A. M. *Da alquimia à química: um estudo sobre a passagem do pensamento mágico-vitalista ao mecanicismo*. São Paulo: Landy, 2001.

CHAGAS, A. *A história e a química do fogo*. Campinas: Átomo, 2006. (Coleção Ciência e Entretenimento).

CHASSOT, A. I. *A ciência através dos tempos*. 2.ed. São Paulo: Moderna, 2004. (Coleção Polêmica).

FARIAS, R. F. *A grande obra: um romance da história da química*. São Paulo: Edições Inteligentes, 2005.

FARIAS, R. F. *Para gostar de ler a história da Química*. 2.ed. Campinas: Átomo, 2005.

FARIAS, R. F. *Para gostar de ler a história da Química II*. Campinas: Átomo, 2005.

FARIAS, R. F. *Para gostar de ler a história da Química III*. Campinas: Átomo, 2005.

FARIAS, R. F. *Paracelsus e a Alquimia Medicinal*. São Paulo: Gaia, 2006.

FARIAS, R. F. *História da Alquimia*. Campinas: Átomo, 2007.

PORTO, P. A. Os três princípios e as doenças: a visão de dois filósofos químicos. *Química Nova*, v.20, n.5, 1997, p.569-572. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v20n5/4902>>. Acesso em: 17 maio 2013.

RONAN, C. A. *Das origens à Grécia*. Trad. Jorge Enéas Fortes. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2001. (História Ilustrada da Ciência da Universidade de Cambridge, v.1).

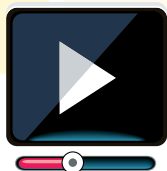
RONAN, C. A. *Oriente, Roma e Idade Média*. Trad. Jorge Enéas Fortes. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2001. (História Ilustrada da Ciência da Universidade de Cambridge, v.2).

RONAN, C. A. *Da Renascença à Revolução Científica*. Trad. Jorge Enéas Fortes. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2001. (História Ilustrada da Ciência da Universidade de Cambridge, v.3).

RONAN, C. A. *A ciência nos séculos XIX e XX*. Trad. Jorge Enéas Fortes. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2001. (História Ilustrada da Ciência da Universidade de Cambridge, v.4).

STRATHERN, P. *O sonho de Mendeleiev: a verdadeira história da Química*. Trad. Maria Luiza X. de A. Borges. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2002.

VANIN, J. A. *Alquimistas e químicos: o passado, o presente e o futuro*. São Paulo: Moderna, 1994. (Coleção Polêmica).



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Parte II

# Visão macroscópica da matéria: aspectos gerais sobre a história da Química moderna

*LUIZ ANTONIO ANDRADE DE OLIVEIRA*

Livre-docente em Química. Professor adjunto do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp – Araraquara

*CAMILA SILVEIRA DA SILVA*

Doutora em Educação para a Ciência pela Faculdade de Ciências da Unesp – Bauru.  
Professora bolsista do Instituto de Química da Unesp – Araraquara

*OLGA MARIA MASCARENHAS DE FARIA OLIVEIRA*

Livre-docente em Bioquímica. Professora adjunta do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química do Instituto de Química da Unesp – Araraquara



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Apresentação

No caminho percorrido entre os trabalhos pioneiros de Lavoisier até o modelo de átomo nuclear de Rutherford podemos encontrar duas etapas distintas. A primeira envolveu principalmente dados estequiométricos sobre reações químicas, as leis ponderais, que levaram ao modelo de átomo indivisível de Dalton. Com base nesse modelo foi possível estabelecer uma escala de massas atômicas relativas, e através da relação entre essa escala de massas atômicas e propriedades físicas e químicas dos elementos, chegar ao que Roald Hoffmann (Prêmio Nobel de Química em 1981) denominou de “maior instrumento da Química”, a Tabela Periódica.

Na segunda etapa, envolvendo o caminho entre o átomo indivisível de Dalton e o Modelo de Átomo Nuclear de Rutherford, passamos pelos estudos de descargas em gases, envolvendo trabalhos de muitos cientistas, incluindo químicos e físicos. Como se pode verificar, por ser um assunto na fronteira entre a Física e a Química, a contribuição da Física nessa etapa foi muito grande. Como decorrência desses estudos o modelo do átomo indivisível foi substituído pelo do átomo divisível, formado por partículas elementares negativas e positivas, o elétron e o próton, respectivamente. A maior parte dessas descobertas resulta de experimentos de descarga elétrica em gases, envolvendo os tubos de Crookes e suas modificações. Paralelamente, foram descobertos os raios-X e a radioatividade natural, sendo essa última oriunda de transmutações nucleares, o velho sonho dos alquimistas. Além de fornecer dados para o conhecimento sobre o núcleo atômico, a radioatividade forneceu condições para o estudo do átomo, culminando com a proposição do modelo nuclear de



Rutherford. Nesse modelo, o átomo apresenta um núcleo massivo e pequeno formado por cargas positivas, os prótons, cujo número caracteriza o elemento, e os elétrons se movimentando à uma grande distância do núcleo. Embora o átomo nuclear de Rutherford seja capaz de fornecer um modelo razoável, uma questão fundamental ainda resta para ser respondida: Como explicar a estabilidade de um sistema composto por duas partículas de cargas opostas, cuja tendência espontânea é se atraírem e se aniquilarem? Essa resposta só pode ser razoavelmente fornecida pelo Modelo Quântico do Átomo, uma etapa posterior do desenvolvimento do modelo atômico.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Introdução

A partir da segunda metade do século XVIII, com a adoção progressiva e irreversível dos preceitos do método científico no estudo dos fenômenos naturais – no qual a proposição e aceitação de hipóteses, teorias e modelos sobre as causas e explicações desses fenômenos estão atreladas à possibilidade de sua verificação experimental –, a Química passou a ter um desenvolvimento rápido e intenso. Para esse desenvolvimento, foram importantes os trabalhos de Lavoisier sobre a combustão, que levaram à primeira lei ponderal, a Lei da Conservação da Massa em uma reação química. Os procedimentos experimentais utilizados por Lavoisier nesses trabalhos, com o uso intensivo da balança analítica e o rigoroso controle das condições experimentais, praticamente estabeleceram os fundamentos da análise química quantitativa, que possibilitaram a determinação das massas de reagentes e produtos envolvidos numa reação química, a estequiometria química.

Acompanhar o desenvolvimento histórico da Química como ciência moderna a partir deste ponto é uma tarefa árdua e impossível de ser feita em um único texto. Desse modo, torna-se necessário fazer um recorte da história de seu desenvolvimento, tendo em mente que qualquer recorte que for feito será arbitrário, representando uma opção pessoal do autor. A escolha feita na abordagem que segue não envolve nenhum juízo de valor sobre a importância relativa de cada uma das áreas da Química. Por seus papéis centrais no estabelecimento dos alicerces de todo o conhecimento químico moderno, escolheu-se abordar inicialmente dois tópicos: (i) o desenvolvimento do conceito de periodicidade das propriedades dos elementos químicos, culminando na Tabela

Periódica proposta por Mendeleev e (ii) o desenvolvimento do modelo atômico envolvendo seu núcleo e os elétrons.

É interessante notar nesse desenvolvimento que, embora guiados pelos preceitos do método científico, as hipóteses, teorias e modelos propostos pelos cientistas para explicar os fenômenos naturais observados, muitos erros foram cometidos e corrigidos no caminho. Esses erros e acertos mostram que a ciência é dinâmica, não sendo um corpo estático de verdades sobre um assunto, mas que reflete o que se sabe sobre o assunto numa determinada época. À medida que novos dados surgem, as teorias e modelos têm que ser modificados, corrigidos e mesmo substituídos por teorias e modelos mais completos, que incorporem os novos conhecimentos.

Além disto, o acompanhamento do desenvolvimento de uma ciência nos mostra que ela não é um conjunto imparcial de conhecimentos. Sendo feita por seres humanos, os cientistas, tanto a Química, como todas as ciências, reflete em seu desenvolvimento a influência das virtudes e limitações típicas do ser humano. São vários os episódios no desenvolvimento da Química, em que uma ideia correta teve sua aceitação pela comunidade científica prejudicada, devido à influência de um pensamento dominante há longo tempo, ou associado ao nome de um cientista influente da época.

Neste caminho, os trabalhos de muitos cientistas estão envolvidos, tanto da área da Química como de outras áreas da ciência, e em especial da Física. Isto obriga a uma seleção dos cientistas associados a contribuições importantes para o desenvolvimento da Química nos tópicos escolhidos, sem esquecer que estas contribuições resultaram dos trabalhos de muitos pesquisadores, muitos deles anônimos ou pouco lembrados. O enfoque desse aspecto do trabalho científico é importante para desmistificar a imagem do gênio solitário que cria uma teoria revolucionária como resultado de um momento de inspiração. Sempre que permitido pelo espaço, trabalhos precursores de modelos que mudaram o conhecimento científico da época foram incluídos no texto que segue.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 5

### O caminho para o Modelo Atômico de Dalton – o átomo indivisível

A ideia da existência de um limite para a divisão da matéria já havia surgido durante a Grécia Antiga, associada ao Atomismo dos filósofos Leucipo e Demócrito. Como todo o conhecimento pré-científico, suas ideias eram inteiramente baseadas em argumentos filosóficos, segundo os preceitos da lógica, não tendo qualquer sustentação experimental.

O Atomismo persistiu como conceito filosófico através da Antiguidade, Idade Média e Renascimento, reunindo adeptos e adversários ao longo destes períodos. A partir da Idade Média se tornou um conceito combatido pela Igreja Católica, que apoiava as ideias de Aristóteles, e em consequência teve sua difusão e aceitação dificultadas. Entre os adeptos do Atomismo podemos citar os nomes de Giordano Bruno (1588), Pierre Gassendi (1649) e Robert Boyle (1661). Detalhes sobre o conceito de Atomismo nesses períodos podem ser encontrados em Partington (1989).



Robert Boyle

Em 1797 o químico e farmacêutico francês Joseph Proust (1754-1826) propôs a Lei das Proporções Definidas. A partir de seus dados de análise de carbonato de cobre, óxidos de estanho e sulfetos de ferro, Proust afirmou: “Os elementos que reagem para formar um composto sempre se combinam em massas que guardam entre si uma relação de números inteiros e pequenos”. Esta lei, juntamente com a Lei da Conservação da Massa de Lavoisier, constitui duas das leis ponderais conhecidas na época.

O primeiro modelo científico do átomo foi proposto por John Dalton (químico inglês, 1766-1844) em 1808, em seu livro *New System of Chemical Philosophy* [Novo sistema de filosofia química]. Embora seja tentador afirmar que Dalton propôs seu modelo atômico com base nas duas leis ponderais conhecidas na época, aparentemente suas ideias estavam fundamentadas principalmente em seus trabalhos anteriores envolvendo observações sobre a atmosfera, misturas gasosas e solubilidade de gases em água. Naquele mesmo

livro, Dalton publicou sua Lei das Proporções Múltiplas, uma terceira lei ponderal, discutida e explicada em termos de sua Teoria Atômica.



Joseph Proust



John Dalton

A Teoria Atômica de Dalton, envolvendo o conceito de átomo indivisível, é baseada em quatro ideias principais que seguem expressadas em linguagem moderna:

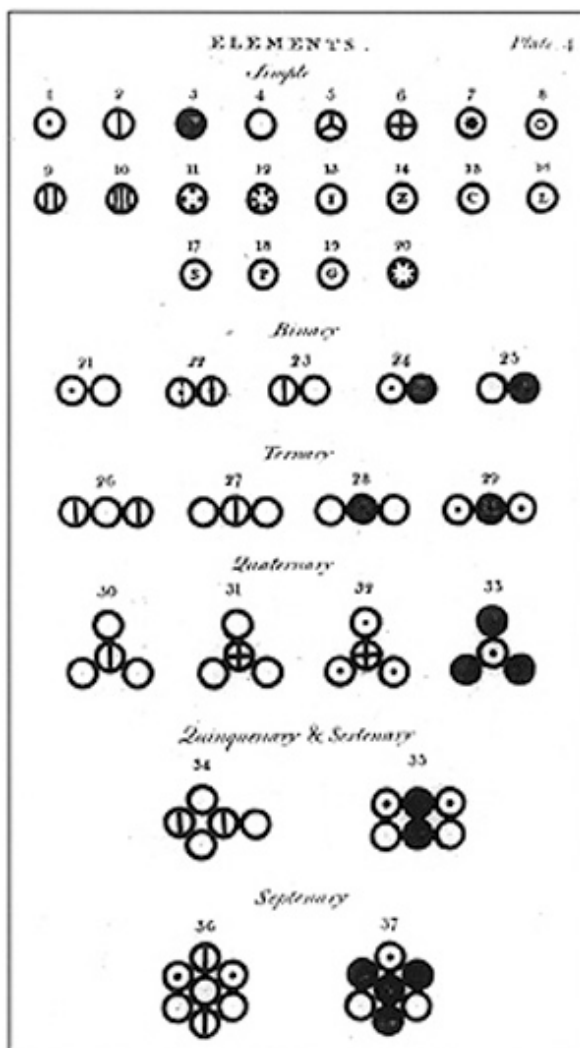
1. Os elementos são formados por pequenas partículas indivisíveis e indestrutíveis denominadas átomos.
2. Todos os átomos de um dado elemento são idênticos, tendo a mesma massa atômica.
3. Os átomos de elementos diferentes têm diferentes massas atômicas relativas.
4. Os átomos de um dado elemento podem se combinar com átomos de outros elementos para formar compostos. Ao formarem um composto, os átomos

se combinam mantendo relações de números inteiros e pequenos, tais como 1:1, 1:2, 2:3, e assim por diante.

Pela aplicação dessas ideias Dalton pode explicar sua Lei das Proporções Múltiplas, procedimento que foi posteriormente estendido às outras leis ponderais conhecidas na época, a Lei da Conservação da Massa de Lavoisier e a Lei das Proporções Definidas de Proust.

A Lei da Conservação da Massa numa reação química pode ser racionalizada em termos das ideias 1 e 4, e o mesmo ocorre com a Lei das Proporções Definidas.

No mesmo livro Dalton propôs um sistema de símbolos usados para representar a composição dos compostos que estudou, e uma tabela de massas atômicas de seis elementos – hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, carbono, enxofre e fósforo, com o átomo de hidrogênio sendo suposto por convenção ter massa atômica igual a 1.



Sistema de símbolos criado por Dalton para os elementos e seus compostos

Aparentemente, Dalton estabeleceu as massas relativas de uma série de elementos a partir dos dados das análises de água, amônia, dióxido de carbono e outros compostos, publicados por pesquisadores da época.

Para obter as massas atômicas relativas, Dalton precisava propor fórmulas moleculares para as substâncias cujos dados eram utilizados nos cálculos.



ele propôs então uma regra adicional, a da “máxima simplicidade”, que criou controvérsias, uma vez que não pode ser confirmada independentemente. Essa regra, baseada unicamente na crença sobre a simplicidade da natureza, era necessária porque naquela época os cientistas não tinham como deduzir quantos átomos de cada elemento se combinavam para formar um composto. Como consequência desta regra de máxima simplicidade, Dalton propôs erroneamente que a fórmula da água, expressa em linguagem moderna, seria OH, e a da amônia NH, bastante diferente do que conhecemos hoje sobre a composição dessas substâncias. Embora hoje saibamos que os valores das massas atômicas relativas obtidas por Dalton estavam errados, pois naquela época não se sabia que a forma natural de hidrogênio é o de uma molécula diatômica e não de um átomo isolado, a ideia foi de extrema importância para o desenvolvimento do conceito periódico, como veremos na continuidade.

Em 1808, o químico sueco Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) publicou a obra *Larbok i Kemien*, na qual propôs também uma escala de massas atômicas relativas, atribuindo por convenção a massa 100 para o oxigênio. Na mesma obra, propôs as bases de símbolos e notação química, que é utilizada até hoje.



Jöns Jacob Berzelius



Joseph Louis Gay-Lussac

Ainda em 1808 o químico e físico Frances Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) publicou a Lei dos Volumes de Combinação, resultado dos dados obtidos em estudos de reações em que reagentes e produtos estão em estado gasoso. A lei diz que “quando gases reagem para formar outros gases, e todos os volumes são medidos nas mesmas condições de temperatura e pressão, a relação entre os volumes dos gases reagentes e produtos pode ser expressa através de números inteiros e pequenos”.

Com base na Lei dos Volumes de Combinação de Gay-Lussac, Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro (1776-1856), físico e advogado italiano, propôs em 1811 que “volumes iguais de gases diferentes medidos nas mesmas condições de temperatura e pressão contém igual número de moléculas”. Avogadro foi um dos primeiros cientistas a fazer a distinção clara entre o que hoje conhecemos como átomo e molécula. No entanto, suas ideias sobre molécula não foram aceitas por quase cinquenta anos. Várias razões contribuíram para isto. Uma delas é que Avogadro não era um membro ativo da comunidade de química, na época concentrada quase exclusivamente nos centros de química da Alemanha, França, Inglaterra e Suécia. A outra razão parece estar ligada à oposição de suas ideias às de Berzelius, um dos maiores nomes da Química do século XIX.



Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro



Johan Wolfgang Döbereiner

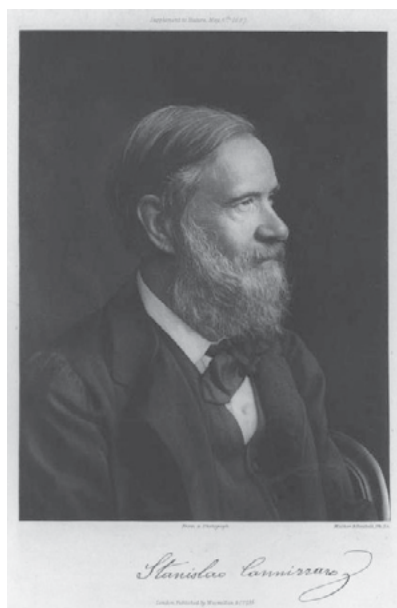
Segundo Berzelius, compostos seriam mantidos pela atração entre cargas positivas e negativas, o que tornaria inconcebível a existência de uma molécula composta por dois átomos idênticos, como  $O_2$  e  $H_2$ , que são eletricamente semelhantes.

### 5.1. O caminho para a tabela periódica de Mendeleev

Os problemas existentes quanto aos valores aceitos para as massas atômicas relativas não impediram que em 1829, Johann Wolfgang Döbereiner, químico alemão (1780-1849), publicasse suas observações relatando que havia regularidades entre certas propriedades de grupos de elementos selecionados. Por exemplo, observou que na série dos metais alcalinos lítio, sódio e potássio, a massa atômica do sódio, o elemento do meio, era igual à média das massas atômicas de lítio e potássio.

O mesmo ocorria nos elementos cálcio/estrôncio/bário, enxofre/selênio/telúrio e cloro/bromo/iodo. Por exemplo, no caso do bromo, as massas atômicas relativas de cloro e iodo são 35,470 e 126,470, respectivamente, sua massa atômica calculada pela média é 80,470, enquanto que a massa determinada na época por Berzelius é igual a 78,33. Relações semelhantes existem para as densidades de compostos de composição análoga formadas pelos elementos de cada um destes grupos. Essa foi a primeira lei de periodicidade de propriedades em função da massa atômica descrita, que por envolver grupos de três elementos, é conhecida como a Lei das Tríades de Döbereiner. No entanto, por sua limitada aplicabilidade, tanto aos elementos já conhecidos na época, como àqueles que foram descobertos a seguir, despertou pouco interesse junto à comunidade química.

Os problemas existentes com as escalas de massas atômicas relativas, decorrentes do não reconhecimento das diferenças entre átomos e moléculas, só foram esclarecidos definitivamente em 1860, pelo químico italiano Stanislao Cannizzaro (1826-1910).



Stanislao Cannizzaro

Durante o primeiro congresso internacional de Química, realizado em 1860 em Karlsruhe, Alemanha, Cannizzaro “reativou” as ideias de Avogadro referentes às moléculas diatômicas formadas pelos elementos hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, pondo fim a décadas de conflitos relacionados com massas atômicas e fórmulas moleculares. Com a aceitação do conceito de molécula pela comunidade química, quase 50 anos depois de formulado por Avogadro, foi possível criar uma escala confiável de massas atômicas relativas dos elementos conhecidos, o que levou às descobertas das leis periódicas, culminando com a proposição da Tabela Periódica de Mendeleev em 1869.

Em 1862, o geólogo e mineralogista francês Alexandre-Emile Béguyer de Chancourtois (1820-1886) publicou a *hélice telúrica*, uma versão pioneira da Tabela Periódica dos Elementos. De Chancourtois representou as massas atômicas dos elementos sobre a superfície de um cilindro com circunferência igual a 16 unidades, a massa atômica aproximada do elemento oxigênio. A curva helicoidal resultante, denominada hélice telúrica por De Chancourtois, colocou os elementos semelhantes em pontos correspondentes situados na mesma vertical, acima ou abaixo um do outro, separados por intervalos regulares de massas atômicas. De Chancourtois sugeriu que “as propriedades dos elementos são as propriedades dos números a eles associados”. Ele foi o primeiro cientista a ver a periodicidade das propriedades dos elementos quando arrançados em ordem crescente de suas massas atômicas. No entanto, por ter publicado inicialmente seus resultados sem a figura da hélice telúrica (De Chancourtois, 1862, p.757-761), o trabalho se tornou de difícil compreensão. Posteriormente, o trabalho com a figura foi publicado numa revista de Geologia, e não obteve praticamente nenhum impacto entre os químicos da época.



Em 1864, o químico inglês John Alexander Reina Newlands (1837-1898) publicou a *Lei das Oitavas*, baseadas na observação de que quando os elementos conhecidos na época eram colocados em ordem crescente de suas massas atômicas o oitavo elemento da sequência tinha propriedades semelhantes às do primeiro elemento. Isto pode ser visto na tabela a seguir do trabalho publicado por Newlands em 1864, em que os elementos localizados na horizontal têm propriedades aproximadamente semelhantes. Por sua analogia com a escala musical, que a cada oito notas repetem a sequência, a comunicação foi recebida com certa ironia por parte de alguns membros da comunidade científica.

#### Elementos agrupados em oitavas

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 8	Cl 15	Co e Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Os 51
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 24	Sr 31	Cd 38	Ba e V 45	Hg 52
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 25	Ce e La 33	U 40	Ta 46	Tl 53
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Pb 54
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di e Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro e Ru 35	Te 43	Au 49	Th 56

Em 1864, o químico alemão Julius Lothar Meyer (1830-1895), com base principalmente em propriedades físicas, publicou uma tabela contendo 28 elementos arranjados em função de suas massas atômicas relativas, distribuídos em 6 famílias com características físicas e químicas semelhantes, em seu livro *Die Modernen Theorien der Chemie* [A teoria moderna da Química]. Nesta tabela, Meyer deixou espaço em branco para um elemento ainda não conhecido, que posteriormente foi descoberto e se encaixou na sequência. Um avanço conceitual significativo de Meyer em relação aos seus predecessores foi a incorporação do conceito de valência – o número que representa o poder de combinação de um elemento particular – como um elo que une os elementos localizados em cada uma das famílias da tabela. Em 1870, Meyer publicou seu trabalho clássico *Die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte* [A natureza dos elementos químicos como função de sua massa atômica], no qual, além de



descrever a evolução de seus trabalhos desde 1864, apresenta o famoso gráfico mostrando a periodicidade dos volumes atômicos representados em função das massas atômicas dos elementos.

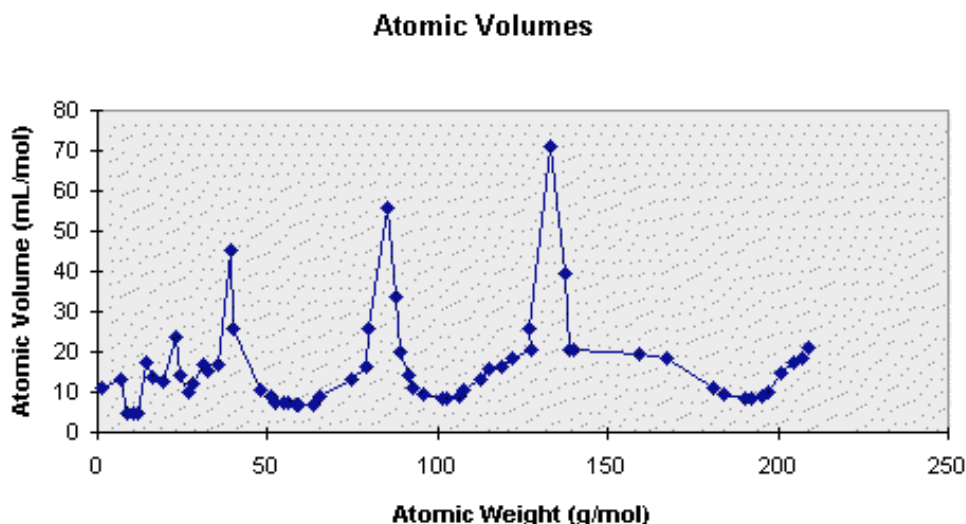
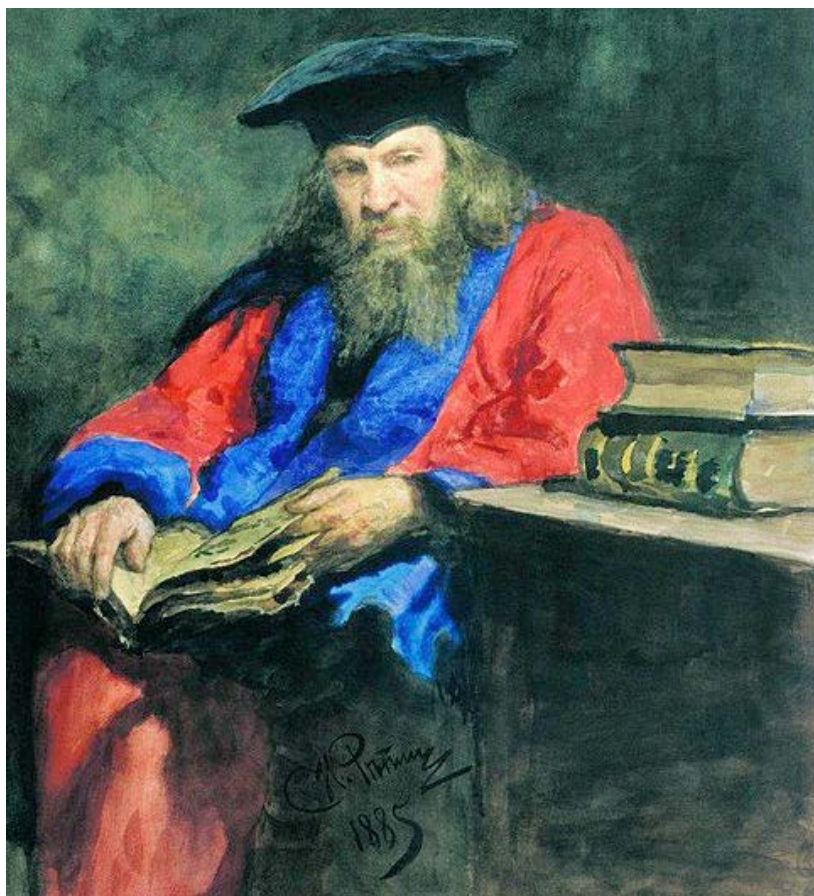


Gráfico mostrando a periodicidade dos volumes atômicos representados em função das massas atômicas dos elementos

Em 1869, o químico russo Dmitri Ivanovich Mendeleev (1834-1907) publicou a primeira tabela periódica moderna, que englobava todos os 66 elementos químicos conhecidos na época. A Tabela Periódica proposta por Mendeleev era baseada exclusivamente em propriedades químicas dos elementos, reunidos em ordem crescente de suas massas atômicas relativas, sendo essencialmente idêntica à proposta por Lothar Meyer em 1870. A força da Tabela proposta por Mendeleev sobre a de Lothar Meyer está em que, além de acomodar de modo satisfatório todos os elementos conhecidos na época, reunindo-os em grupos de propriedades semelhantes, deixava espaços em branco para elementos ainda não existentes, com previsão de suas propriedades a partir das posições que deveriam ocupar na tabela. Estes são os casos dos elementos que Mendeleev denominou de eka-boro, eka-silício e eka-alumínio (eka= 1, em sânscrito, significando o elemento seguinte na sequência). Nos próximos 15 anos, ainda durante



a vida de Mendeleev, foram descobertos elementos novos, cujas propriedades medidas tinham uma coincidência impressionante com os valores previstos por ele. Em 1875, o químico francês Paul Emile Lecoq de Boisbaudran descobriu o gálio, cujas propriedades eram idênticas às previstas por Mendeleev para o eka-alumínio.



Dmitri Ivanovich Mendeleev

### Previsão de Mendeleev para o elemento Gálio

Propriedades\ elementos	Eka-alumínio (Ea)	Gálio (Ga)
Massa atômica	Cerca de 68	69,72
Densidade do sólido	6,0 g/cm <sup>3</sup>	5,9 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de fusão	baixo	29,78°C
Valência	3	3
Método de seu descobrimento	Provavelmente a partir de seu espectro	Espectroscopicamente
Óxido	Fórmula Ea <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , densidade 5,5 g/cm <sup>3</sup> . Solúvel tanto em ácidos como em álcalis	Fórmula Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , densidade 5,88 g/cm <sup>3</sup> . Solúvel tanto em ácidos como em álcalis

Com respeito a esse fato conta-se que Mendeleev ficou maravilhado quando soube que os dados reportados para o gálio eram praticamente idênticos ao que havia previsto para o eka-alumínio. Ao saber que a densidade encontrada por De Boisbaudran era de 4,9 g/cm<sup>3</sup>, ao invés do valor 5,5 g/cm<sup>3</sup> que havia previsto, aconselhou-o que refizesse as medidas. Ao fazer isto, De Boisbaudran encontrou o valor de 5,88 g/cm<sup>3</sup>, muito mais próximo do previsto por Mendeleev. Em 1879, o sueco Lars Nilson identificou o elemento escândio, cujas propriedades se mostraram idênticas às previstas por Mendeleev para o eka-boro. Em 1886, o químico alemão Clemens Winkler isolou o germânio, cujas propriedades se mostraram idênticas às previstas por Mendeleev para o eka-silício.

Além das previsões sobre a existência e propriedades de elementos ainda não descobertos, a partir de sua tabela Mendeleev foi capaz de prever que as massas atômicas aceitas na época para alguns elementos poderiam estar erradas. Um exemplo ilustrativo é o caso dos elementos telúrio (Te) e iodo (I), cujas massas atômicas determinadas na época eram iguais a 128 e 127, respectivamente. Se colocados na ordem crescente dessas massas atômicas, Te ficaria antes de I na Tabela Periódica, e deveria formar uma série de elementos com propriedades análogas com o F, Cl e Br, o que não é verdade. Com base na semelhança das propriedades, Mendeleev colocou I antes de Te em sua Tabela Periódica, e propôs que a massa atômica de Te deveria estar entre 123 e 126. Os valores aceitos atualmente para as massas atômicas de Te e I são iguais a 127,6 e 126,9, respectivamente. Embora Mendeleev estivesse errado em sua previsão

sobre a massa atômica de Te, mostrou uma incrível coerência de raciocínio ao prever as posições de Te e I a partir das semelhanças entre as propriedades de elementos análogos. Esta e algumas outras pequenas incoerências existentes na Tabela de Mendeleev somente foram resolvidas com a mudança do conceito de periodicidade, como veremos adiante.

Quando se faz um balanço do problema da atribuição do mérito da proposição da Tabela Periódica à Mendeleev verifica-se que a essência da ideia de periodicidade já havia sido proposta anteriormente por outros cientistas da época. Talvez o impacto das previsões corretas e daquelas feitas sobre novos elementos e suas propriedades tenham sido os fatores determinantes dessa atribuição, e normalmente associamos a Tabela Periódica quase exclusivamente ao nome de Mendeleev.

## 5.2. Considerações a respeito do material sobre a evolução da Química até a Tabela Periódica de Mendeleev

A evolução da Química como ciência moderna, de Lavoisier até a proposição da Tabela Periódica por Mendeleev, constitui uma excelente questão para o professor explorar como material a fim de acompanhar a história das ideias e dos modelos químicos. Numa época durante a qual não se tinha ainda clara a distinção entre elemento e molécula, foi possível a proposição das leis ponderais que regem as reações químicas do primeiro modelo científico de átomo à determinação das massas atômicas relativas dos elementos e da Tabela Periódica.

É importante destacar que, apesar de hoje o fator de periodicidade da Tabela Periódica não ser mais a massa atômica dos elementos, a tabela proposta por Mendeleev é praticamente idêntica à dos dias de hoje.

Outro ponto a se destacar é que a Tabela de Mendeleev foi proposta unicamente com base nas propriedades químicas dos elementos, numa época em que não se tinha ainda nenhuma noção sobre a existência de prótons, elétrons, núcleo atômico e números quânticos.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 6

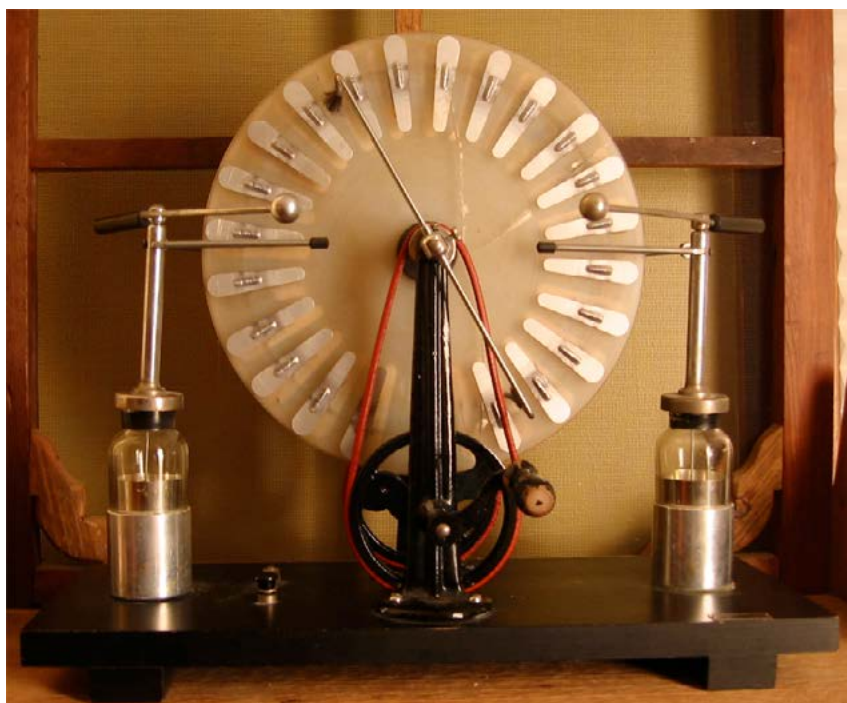
### A mudança do modelo atômico indivisível para o de átomo divisível

Muito antes da época de Dalton, já havia evidências que apontavam que a matéria deveria ser divisível. Uma das primeiras evidências para a existência de cargas elétricas na matéria é o fenômeno da eletricidade estática, gerada ao se atritar materiais isolantes. Esse fenômeno é conhecido desde a época dos gregos, que observavam que o âmbar (*elektron*, em grego), uma resina natural, ao ser atritado com tecidos adquiria a propriedade de atrair corpos leves, como pedaços de palha. Obviamente, nesta época o fenômeno observado não tinha nenhuma explicação plausível, e só muito mais tarde o fenômeno foi associado à separação de cargas elétricas que estão presentes em toda matéria, em decorrência do atrito do âmbar com o tecido.

Para serem possíveis os estudos que levaram à compreensão da natureza da eletricidade, e sua relação com a constituição elétrica de toda matéria que constitui o universo, foram necessários os trabalhos de muitos cientistas, ao longo de muito tempo.

Embora fosse conhecido desde a Antiguidade como gerar eletricidade por atrito, não havia nenhum meio conhecido de produzi-la e armazená-la de modo contínuo. A partir de observações feitas por Otto Von Guericke, por volta

de 1650, de que se podia gerar eletricidade estática por atrito em uma bola de enxofre em rotação, surgiram projetos das chamadas “máquinas de atrito”. Com a utilização destas máquinas ( algumas delas ainda utilizadas hoje em demonstrações em aulas de Ciências ), era possível obter tensões elevadas, que resultavam em grandes descargas elétricas através do ar, semelhantes a um raio. No entanto, ainda não era possível armazenar a eletricidade produzida para uso de maneira controlada.



Máquina Eletrostática de Wilmhurst

O primeiro dispositivo prático para o armazenamento de eletricidade produzida por atrito surgiu por volta de 1744-1746 e é conhecido como garrafa de Leiden, o que hoje se conhece como um capacitor elétrico. Este dispositivo foi proposto independentemente por Pieter van Musschenbroek, cientista ho-

landês, professor da Universidade de Leiden, e Ewald Georg von Kleist, físico alemão.

Apesar de ser possível armazenar eletricidade em garrafas de Leiden, os estudos relacionados com a natureza elétrica da matéria só tiveram grande desenvolvimento a partir da invenção de um dispositivo capaz de produzir eletricidade de modo contínuo e controlável, a “pilha elétrica”. A primeira pilha elétrica foi montada pelo físico italiano Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (1745-1827) em 1800.



Alessandro Volta



Luigi Galvani

Tal construção foi decorrente da disputa científica entre Volta e outro cientista italiano, Luigi Galvani (1737-1798), sobre a natureza de um fenômeno descrito por Galvani. Este último observou que ao dissecar pernas de rãs, os músculos das pernas sofriam contrações quando tocadas por dois metais diferentes, como se a rã estivesse viva. Galvani atribuiu este fenômeno à existência de uma “eletricidade animal”, que teria origem biológica. Volta atribuiu a origem do fenômeno observado por Galvani ao par metálico em contato com a perna



da rã e concluiu que a perna da rã servia apenas como condutora e detectora da eletricidade produzida. A partir dessas ideias, substituiu a perna da rã por salmoura colocada em um copo, e ao mergulhar dois metais diferentes na salmoura, montou o primeiro dispositivo capaz de produzir corrente elétrica de maneira contínua e controlada. Volta concluiu que os metais que apresentavam os melhores resultados eram zinco e prata. Posteriormente, Volta substituiu a solução de salmoura na qual mergulhava as placas dos dois metais por discos feitos desses dois metais dispostos alternadamente, separados por papel embebido em salmoura, com cada extremidade da pilha terminando com discos de metais diferentes. Tal dispositivo ficou conhecido como “pilha de Volta” e, depois, por pilha elétrica.

Volta encaminhou os resultados de sua descoberta para o Presidente da Royal Society, sir Joseph Banks, em carta datada de 20 de março de 1800, que seria complementada por uma segunda missiva, para posterior publicação. Nesse intervalo, Banks comentou os resultados com o cirurgião inglês Anthony Carlisle (1768-1840). Carlisle e o químico William Nicholson (1753-1815) montaram uma pilha na tentativa de reproduzir os resultados relatados por Volta em sua carta. Ao montarem o dispositivo, observaram que a passagem da corrente elétrica produzida pela pilha através da água provocava o desprendimento de gases. O gás produzido em cada um dos terminais elétricos foi recolhido isoladamente, sendo que o volume de gás recolhido em um dos terminais elétricos era o dobro do recolhido no outro. Posteriormente, esses gases foram identificados como sendo hidrogênio e oxigênio moleculares. O volume de hidrogênio obtido no processo era sempre o dobro do de oxigênio. Com esse experimento Carlisle e Nicholson descobriram o fenômeno da **eletrólise**, e ao mesmo tempo resolveram antiga disputa sobre a fórmula da água.



Michael Faraday

Em seguida, ao estudar o fenômeno da eletrólise em 1832, o físico e químico inglês Michael Faraday (1791-1867) estabeleceu relações quantitativas entre a quantidade de cargas elétricas que circula por uma solução condutora de eletricidade e as massas depositadas, ou dissolvidas, nos eletrodos.

A essa altura, com a observação de que o funcionamento da pilha elétrica estava associado ao desgaste dos discos de zinco, provocado por reações químicas responsáveis pela geração de corrente elétrica, e que durante o processo de eletrólise, reações químicas eram promovidas pela passagem de corrente elétrica pelas soluções, era indiscutível a necessidade de se rever o conceito da matéria ser formada por átomos indivisíveis. O caminho que levou à revisão do modelo atômico sem dúvida nenhuma se iniciou com a capacidade dos cien-



tistas disporem de uma fonte contínua e controlável de corrente elétrica, o que foi fornecido pela pilha de Volta.

No entanto, os experimentos que levaram à descoberta das partículas elementares componentes do átomo divisível, envolveram principalmente estudos de descargas elétricas de alta voltagem através de gases em diferentes pressões. O desenvolvimento das pesquisas nessa área dependeu fortemente do desenvolvimento das técnicas de produção de ampolas de vidro contendo gases em baixas pressões, dotadas de eletrodos metálicos que permitiam a conexão com dispositivos capazes de fornecerem correntes elétricas de tensões elevadas, a partir de corrente elétrica obtida através de associações de pilhas de Volta. No desenvolvimento destes dispositivos estão envolvidos os nomes de pesquisadores e técnicos, tais como Geissler, Plücker, Ruhmkorff e Crookes, dentre outros, cujas contribuições serão comentadas brevemente a seguir.

### 6.1. Desenvolvimento de técnicas envolvidas nos estudos de descargas elétricas em gases a baixas pressões

Em 1851, Heinrich Daniel Ruhmkorff (fabricante alemão de instrumentos científicos, 1803-1877) patenteou seu projeto de [ref. 2] bobina de indução, aprimorando o dispositivo inventado por Nicholas Callan em 1831. Seu projeto foi tão bem-sucedido, resultando em tensões tão elevadas que permitiam a obtenção de faíscas de até 30 centímetros de comprimento no ar. Por essa razão, a denominação Bobina de Ruhmkorff passou a ser tomada como sinônimo de bobina de indução. Este foi o primeiro desenvolvimento que tornou possível o início das descobertas que levaram à reformulação do modelo atômico de Dalton.

Os outros dois desenvolvimentos técnicos essenciais para o avanço desses estudos – a criação de bombas de vácuo eficientes, e a produção de ampolas seladas de vidro, contendo gases a baixas pressões e dotadas de eletrodos metálicos em suas extremidades – foram elaborados pelo físico e produtor de instrumentos científicos alemão Johann Heinrich Wilhelm Geissler (1815-1879).



Heinrich Ruhmkorff



Johann Heinrich Wilhelm Geissler

Os tubos comercializados por Geissler, conhecidos como tubos de Geissler, continham gases diferentes em pressões da ordem de  $10^{-3}$  atmosfera (atm). Quando seus eletrodos são ligados aos terminais de uma bobina de Ruhmkorff, nota-se a produção de emissão colorida, cuja cor é dependente da natureza do gás contido no tubo, e que ocupa todo o espaço entre os eletrodos, independentemente do formato do tubo. Os tubos de Geissler são utilizados até hoje, no que conhecemos como “anúncios de néon”.

Em 1856, o físico e matemático alemão Julius Plücker (1801-1868) encomendou vários tubos a seu colega Geissler, e iniciou seus estudos sobre a luminescência observada no funcionamento dos mesmos. Juntamente com o físico alemão Johann Wilhelm Hittorf (1824-1914) observou que em tubos de Geissler com pressão interna mais baixa era observada luminescência do vidro na região oposta ao eletrodo negativo, o cátodo. Além disto, observou que esta luminosidade sofria deflexão quando submetido à ação de campos magnéticos. Em 1870, o físico alemão Eugen Goldstein (1850-1930) denominou essa luminescência de raios catódicos, por aparecer oposta ao cátodo, nome pelo qual o fenômeno passou a ser designado a partir de então.



Julius PlückerJohann



Wilhelm Hittorf



William Crookes

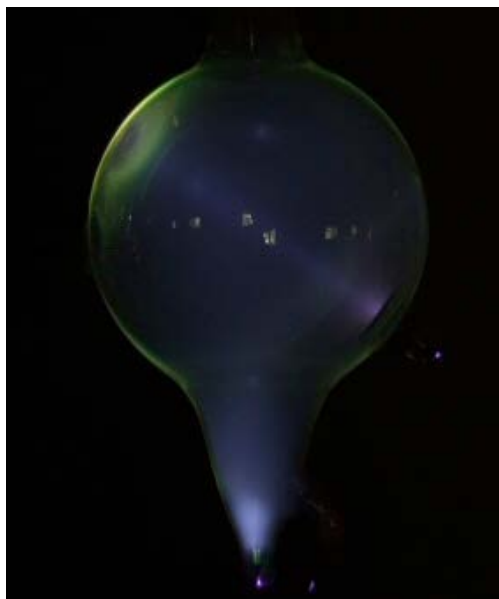
Papel fundamental nos estudos envolvendo descargas elétricas em pressões reduzidas foi desempenhado pelo químico e físico inglês William Crookes (1832-1919). Tendo a bomba de vácuo sido aperfeiçoada pelo grupo de pesquisa de Crookes, ele conseguia produzir tubos de Geissler (cuja pressão interna original era da ordem de  $10^{-3}$  atm) com pressões finais na faixa entre  $10^{-6}$  e  $10^{-8}$  atm. Em experimentos realizados com tubos com gases em pressões internas cada vez menores, Crookes observou inicialmente que a coluna colorida que ocupava de maneira uniforme todo o interior do tubo nas pressões da ordem de  $10^{-3}$  atm começava a apresentar espaços escuros que se afastavam do eletrodo negativo do tubo. Posteriormente observou que quando a pressão interna no tubo era da ordem de  $10^{-6}$  atm, a faixa escura ocupava todo o espaço entre os dois eletrodos do tubo, mas aparecia luminosidade intensa no vidro oposto ao eletrodo negativo do tubo. Embora ainda não conhecessem a origem do fenômeno, os estudos foram continuados, usando diversas formas de tubos modificados por Crookes, designados de um modo geral como “tubos de Crookes”. A partir dos trabalhos com os tubos de Crookes, diversas observações gerais a respeito foram feitas:

- 1- A luminescência do vidro sempre aparecia na direção oposta ao eletrodo negativo do tubo (cátodo), independentemente da posição do eletrodo positivo.

Por essa razão, Goldstein passou a chamar a emissão responsável pela luminescência do vidro de “raios catódicos”.

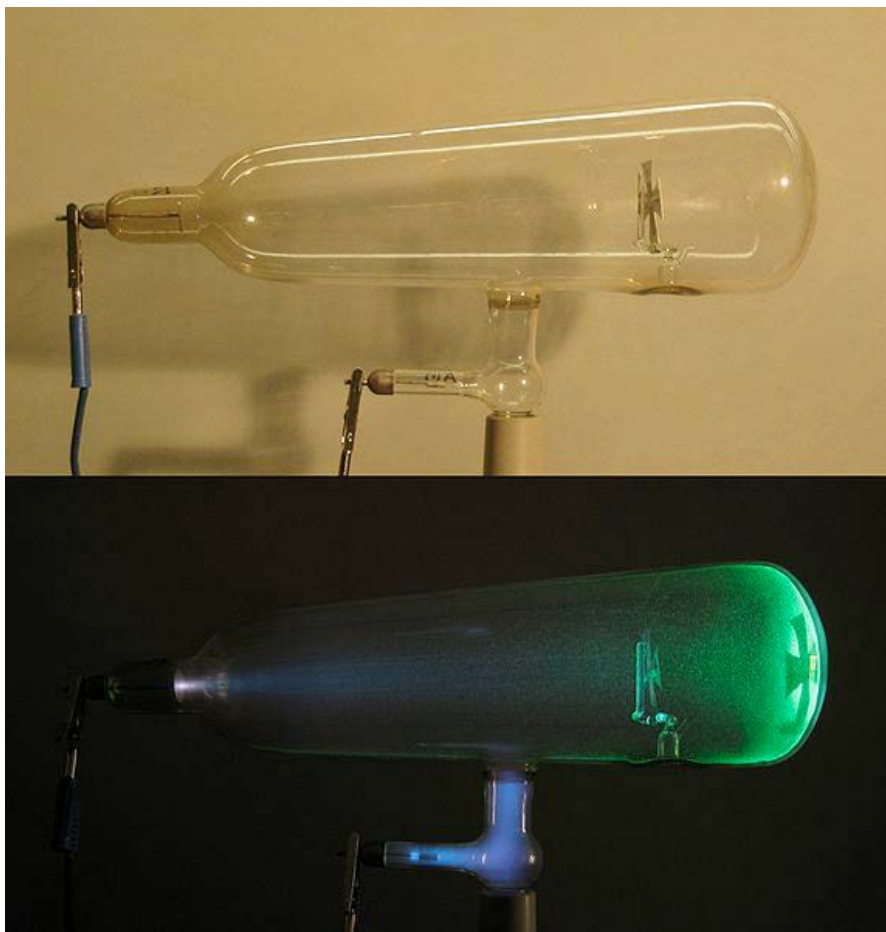


Ampola de Crookes em pressão alta



Ampola de Crookes em baixa pressão

2- Um objeto colocado no caminho entre o eletrodo negativo do tubo e o vidro no lado oposto, projetava uma sombra com a forma do objeto sobre o vidro. Isto sugere que a propagação dos raios catódicos é retilínea.

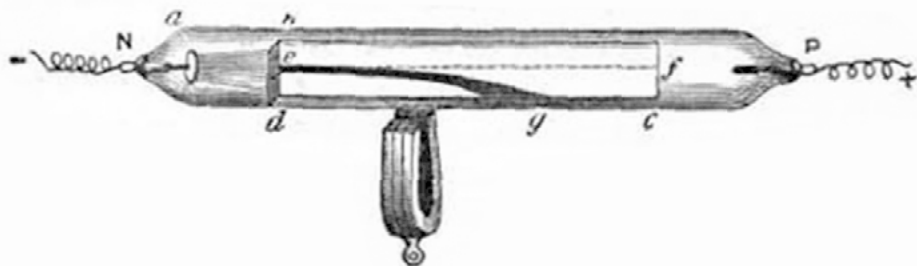


Ampolas com cruz de malta

3- A emissão dos raios catódicos é sempre perpendicular à superfície do eletrodo negativo. Deste modo, se for empregado um eletrodo curvo, os raios catódicos podem ser focados num ponto.

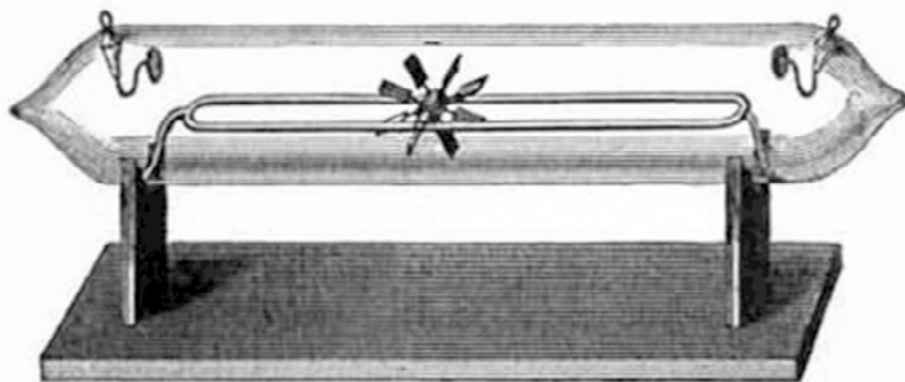
4- Observou-se que quando um campo elétrico era aplicado através de placas metálicas colocadas perpendicularmente ao feixe de raios catódicos, o feixe era desviado em direção da placa positiva, o que sugeria que os raios catódicos eram constituídos por cargas negativas.

5- Quando os polos norte e sul de um ímã eram colocados um de cada lado do feixe de raios catódicos, observou-se um deslocamento do feixe em direção perpendicular ao campo magnético. O comportamento observado está inteiramente de acordo com o previsto pelas leis de Faraday para uma corrente elétrica percorrendo um fio condutor, quando submetido à ação de um campo magnético perpendicular.



Ampola de raios catódicos submetida a um campo magnético

6- Quando se fez incidir um feixe de raios catódicos sobre as pás de um cata-vento capaz de girar livremente, observou-se que o cata-vento se movia em direção oposta ao cátodo. Embora haja controvérsias sobre a veracidade das conclusões, Crookes interpretou que o deslocamento se devia ao fato dos componentes dos raios catódicos terem momento, isto é, possuírem massa e velocidade devendo então ser constituídos por partículas materiais.



Tubo de Crookes com montagem contendo cata-vento interno

A identificação inequívoca da constituição dos raios catódicos foi feita pelo físico inglês Joseph John Thomson (1856-1940), que provou que eram formados por corpos muito menores que um átomo, tendo carga negativa. Thomson denominou estes corpos de “corpúsculos”, nome posteriormente substituído por elétron dado anteriormente por George Stoney, devido ao fato de terem o mesmo tipo de carga elétrica (negativa) que a gerada quando o âmbar era atritado com um pedaço de tecido.

A partir de estudos de deflexão dos raios catódicos em ampolas desenvolvidas especialmente para este fim, em 1897 Thomson determinou a relação massa/carga do elétron, que se mostrou ser perto de 1000 vezes menor que a massa encontrada para um átomo de hidrogênio em medidas de eletrólise.



Tubo original de raios catódicos empregado por Thomson para a determinação da relação carga/massa do elétron

Embora na época Thomson não tivesse elementos suficientes para essa afirmação, ele ousou propor que as partículas negativas eram constituintes universais negativas da matéria, o que posteriormente foi confirmado.

Como a matéria em seu global é eletricamente neutra, Thomson postulou para o átomo um modelo em que as cargas negativas dos elétrons deveriam ser exatamente contrabalançadas por igual número de cargas positivas, e essa carga estaria distribuída numa esfera de carga positiva, dentro da qual os elétrons se moveriam. Embora Thomson não tenha usado este termo, e não corresponda exatamente ao modelo atômico preconizado por ele, este se tornou conhecido como o modelo “pudim com passas”; Rutherford, posteriormente, provou que tal modelo estava errado. Outro detalhe que deve ser lembrado é que em seu modelo Thomson não propôs que a esfera de cargas positivas seria formada por prótons, mas sim por uma esfera com a carga positiva total distribuída uniformemente por ela.

Como a matéria em seu total é neutra, era óbvio de que deveria haver uma partícula elementar de carga positiva. É de se esperar que num tubo de descarga as partículas positivas deveriam se deslocar em sentido oposto aos dos elétrons, aparecendo na região oposta ao ânodo da ampola (polo positivo). Para poder observar as partículas positivas, o físico Eugen Goldstein modificou



um tubo de Crookes utilizando um cátodo (polo negativo do circuito) perfurado e localizado no meio do tubo.

Quando o tubo era colocado para funcionar observava-se, como previsto, um feixe de luminosidade fraca na região oposta ao ânodo. Como os raios tinham que passar pelos furos da placa, foram inicialmente denominados de “raios canais”. (Veja [neste link](#) um exemplo de um tubo de raios canais em funcionamento.)

Estudos dos raios canais por métodos análogos aos empregados nos estudos dos raios catódicos mostraram que: (i) os raios canais eram desviados por campos elétricos e magnéticos em sentido oposto aos dos raios catódicos; (ii) para campos elétricos e magnéticos de mesmas intensidades, os desvios sofridos pelos raios canais eram muito menores que os dos raios catódicos; (iii) a natureza dos raios canais era dependente do gás contido no interior do tubo; (iv) a determinação da relação carga/massa dos raios canais se mostraram muito menores que para os raios catódicos, com as massas estimadas em mais de mil vezes a da partícula negativa; e (v) os raios canais, ao contrário dos raios catódicos, eram melhor observados quando a pressão interna do gás do tubo não era muito baixa, ficando prejudicada sua observação quando a pressão interna era muito baixa. Todas essas observações indicavam que os raios canais estavam ligados à natureza do gás contido no tubo, e não com a do ânodo (polo positivo). Posteriormente, quando Rutherford estudou raios canais em que o gás interno era hidrogênio, encontrou a partícula positiva de menor massa. Mais tarde comprovou-se que os raios canais observados quando o hidrogênio estava presente no tubo de descarga era constituído pelas partículas elementares positivas, denominadas de prótons por Rutherford.

Após se concluir que o fenômeno observado num tubo de raios canais está associado à natureza do gás em seu interior, fica fácil entender a origem



Tubo empregado por Goldstein

dos raios canais. Ao se produzir o feixe de raios catódicos, os elétrons constituintes deste feixe, dotados de alta energia, arrancam elétrons do gás contido no interior do tubo, produzindo íons positivos. Os íons positivos assim formados são acelerados pelo campo elétrico existente entre os eletrodos do tubo, sendo repelidos pelo polo positivo e atraídos pelo polo negativo. Sendo dotadas de energia elevada, as partículas positivas atravessam a placa perfurada carregada negativamente, sendo visualizadas do outro lado da placa.

Em 1898, o físico alemão Wilhelm Wien (1864-1928) estudando a deflexão dos raios canais por campos elétricos e magnéticos observou que eram compatíveis com partículas positivamente carregadas, e que as deflexões observadas eram funções de suas relações carga/massa. O método usado neste estudo por Wien resultou, 20 anos depois, no espectrógrafo de massas, que tornou possível medidas precisas de massas atômicas de vários átomos e seus isótopos.

## 6.2. A determinação da carga e massa das partículas subatômicas até então conhecidas

Em 1897, já era conhecida a relação carga/massa para o elétron determinada por Thomson. Em 1909, o físico estadunidense Robert Andrews Millikan (1868-1953) determinou a carga do elétron por meio da observação da queda de gotas de óleo carregadas através de descarga de raios-X.

Medindo o tempo de queda de uma gota carregada eletricamente sob a ação apenas da força de gravidade e posteriormente sob a ação simultânea da força de gravidade e força elétrica aplicada convenientemente Millikan pôde calcular as cargas elétricas contidas em cada gota.

Uma excelente simulação do [experimento de Millikan](#) pode ser vista no projeto e-Química.



Robert Andrews Millikan

A partir de seus cálculos, Millikan concluiu que em todas as medições efetuadas as cargas medidas eram múltiplas de uma grandeza elétrica fundamental negativa, a carga do elétron, cujo valor atualmente aceito é de  $1.602176487(40) \times 10^{-19} \text{C}$ . A partir da relação carga/massa determinada anteriormente por Thomson foi possível calcular a massa do elétron, cujo valor aceito atualmente é de  $9,10938215(45) \times 10^{-31} \text{ kg}$ .

Adotando-se procedimentos semelhantes com os raios canais quando o gás dentro do tubo era hidrogênio, determinou-se a carga do próton, atualmente aceita como sendo igual a  $+1.602176487(40) \times 10^{-19} \text{C}$ , e massa igual a  $1,672621637 \times 10^{-27} \text{ kg}$ .

Em 1913, ao explorar a composição dos raios canais, Thomson desviou um feixe desses raios por campos elétricos e magnéticos e mediu sua deflexão fazendo-o incidir sobre uma placa fotográfica colocada em seu caminho. Para o caso do néon, Thomson observou dois traços de luz na chapa fotográfica, que ele explicou como sendo devido a átomos de néon com duas massas atômicas diferentes, 20 e 22.

Esta foi a primeira evidência encontrada para a existência de *isótopos* (do grego, *isos* = mesmo; *topos* = lugar), cuja existência foi proposta anteriormente por Frederick Soddy (químico inglês, 1877-1956). Para explicar a existência de átomos de um mesmo elemento com diferentes massas atômicas, mas iguais propriedades químicas, os isótopos, Rutherford propôs que deveria haver uma partícula neutra. Essa partícula subatômica só foi encontrada experimentalmente pelo físico inglês

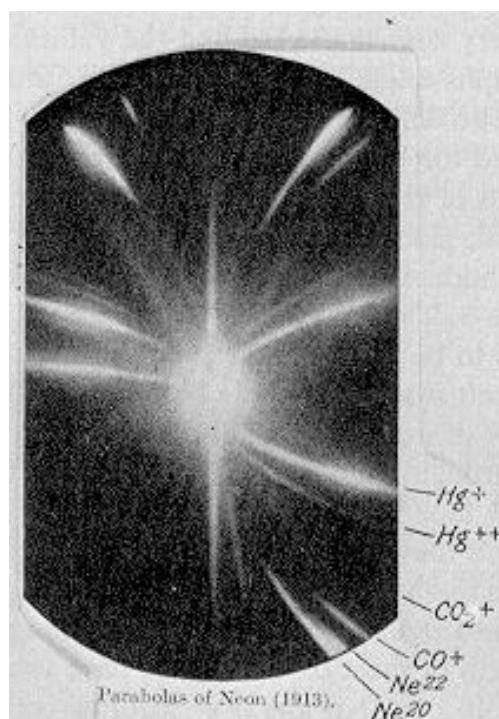


Foto obtida por Thomson ao estudar raios canais mostrando a existência de isótopos de néon

James Chadwick (1891-1974) em 1932, em trabalho envolvendo reação nuclear entre berílio e partículas alfa.



James Chadwick



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 7

### A descoberta da radioatividade e sua influência sobre o desenvolvimento dos modelos atômicos

**E**m 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) realizou experimentos com ampolas de Crookes modificadas. As modificações incluíam a colocação de anteparos metálicos inclinados na direção oposta ao polo negativo do tubo (cátodo), que denominou de anticátodo, os quais eram atingidos pelo feixe de raios catódicos provenientes do cátodo da ampola. Ao colocar a ampola em funcionamento numa noite em 1895, ele descobriu que, mesmo com a ampola fechada num invólucro de cartão preto para excluir toda a luz, no escuro, uma placa de papel coberta de um lado por cianoplátinato de bário se tornava fluorescente quando colocada no caminho de raios invisíveis, mesmo quando situada a metros de distância da ampola. Embora supusesse que o fenômeno observado deveria estar associado a uma radiação eletromagnética, o que só foi provado posteriormente, por desconhecer a natureza exata dos raios invisíveis que provocavam a luminescência do sal, Röntgen denominou-os de raios-X. Em seguida, ao interpor a mão de sua esposa entre a ampola e uma chapa fotográfica protegida, obteve a projeção da sombra dos ossos de sua mão e de um anel que usava.



Primeira radiografia obtida por Röntgen

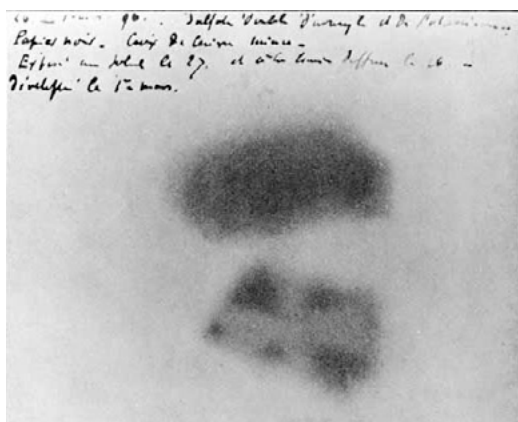
Esta foi a primeira radiografia já feita! Depois Röntgen mostrou que os raios-X eram produzidos pelo impacto dos raios catódicos sobre o anticátodo. Por esse trabalho, recebeu o primeiro Prêmio Nobel de Física, em 1901.

Só mais tarde Max von Laue (físico alemão, 1879-1960) mostrou, sem deixar dúvidas, que os raios-X são radiações eletromagnéticas do mesmo tipo da luz visível, só que de uma frequência muito mais elevada que a desta última. Em 1896, após uma discussão científica com Henri Poincaré (físico, matemático e filósofo francês, 1854-1912) sobre a recente descoberta dos raios-X e o fenômeno de luminescência que provocava em certos corpos, o físico francês Antoine Henri Becquerel (1852-1908) decidiu investigar se havia alguma relação entre os raios-X e a fosforescência natural já observada em sais de urânio.



Antoine Henri Becquerel

Becquerel observou que quando frascos contendo sais de urânio eram colocados próximos de uma placa fotográfica protegida da luz, a placa fotográfica era velada, como se tivesse sido exposta à luz.



Filme fotográfico velado pelo sal de urânio contido no frasco de vidro

Becquerel mostrou que os raios emitidos pelos sais de urânio, que por um longo tempo foram conhecidos como raios de Becquerel em sua homenagem, provocavam a ionização do ar e que, ao contrário dos raios-X, podiam ser defletidos por campos elétricos e magnéticos. Esta última observação indicava que, pelo menos parte dos raios emitidos pelos sais de urânio tinham cargas elétricas associadas.

Em 1897, a física de origem polonesa Marie Skłodowska Curie (1867-1934) escolheu como tema de sua tese de doutorado o estudo dos raios de Becquerel, tendo o próprio Henry Becquerel como supervisor. Esse trabalho, envolvendo principalmente estudo do minério de urânio conhecido como *pechblenda*, resultou em 1903 na tese de doutorado intitulada *Recherches sur les substances radioactives* [Pesquisa sobre as substâncias radioativas], defendida junto à Universidade de Paris. Como resultado dos árduos trabalhos de separação envolvendo toneladas de minério de urânio, desenvolvidos em conjunto com seu marido Pierre Curie (físico francês, 1859-1906), em 1898 foram publicados três trabalhos relatando a separação de dois novos elementos, o polônio e o rádio, ainda mais radioativos que o urânio. Como reconhecimento pelos trabalhos com a radioatividade, o prêmio Nobel de Física de 1903 foi partilhado igualmente entre Henry Becquerel e o casal Pierre e Marie Curie. Em 1911, reconhecendo o trabalho de separação e caracterização dos elementos polônio e rádio, Marie Curie se tornou a primeira pessoa a receber dois prêmios Nobel, neste caso, o de Química.





Marie Skłodowska Curie



Pierre Curie

Seu marido Pierre, que tinha participado dos árduos trabalhos de separação e identificação dos elementos, havia morrido em 1906, em consequência de um acidente.

Ao redor de 1900 não se tinha ideia sobre a origem e composição das radiações emitidas pelos sais de urânio e tório. Neste caminho, longo e na época às vezes confuso, foram muito importantes os trabalhos desenvolvidos por Ernest Rutherford.

Já em 1899, Rutherford identificou a existência de dois tipos de radiação nas emissões provenientes de urânio e tório com base em seus diferentes poderes de penetração na matéria. Em 1900 Paul Ulrich Villard (físico e químico francês, 1860-1934) observou um terceiro tipo de radiação, muito mais penetrante que os raios-X, que foi denominado de radiação gama por Rutherford.

Com a disponibilidade de rádio, fortemente radioativo, Giesel mostrou em 1899 que as partículas beta emitidas por essa substância eram facilmente desviadas por um campo magnético, na mesma direção que um feixe de raios catódicos, parecendo serem constituídas por partículas de carga negativa. A prova de que as partículas beta na realidade são elétrons foi completada em

1900 por Becquerel, que mostrou que as partículas beta do rádio têm a mesma massa pequena dos elétrons.

Em 1902, Rutherford e Soddy publicaram um trabalho no qual concluem que no processo de emissão de radiação “os elementos radioativos devem estar sofrendo transformação espontânea”. Em 1909, em outro trabalho de Rutherford, desta vez em parceria com Thomas Royds (químico inglês, 1884-1955), identificou que as partículas alfa, após perderem sua carga positiva, são núcleos do elemento hélio.

As dificuldades para a identificação dos três tipos de emissões dos elementos radioativos naturais ao redor de 1900 – partícula alfa, partícula beta e radiação gama –, atualmente associadas respectivamente ao núcleo de hélio, ao elétron, e radiação eletromagnética de frequência mais elevada que a dos raios-X – hoje são facilmente compreendidas. Sabe-se que os problemas experimentais encontrados naquela época para a detecção e caracterização das emissões estão relacionados principalmente com as capacidades de ionização do meio circundante provocadas por elas. As partículas alfa, com sua carga  $+2$ , têm um poder de ionização tão grande que ionizam o ar e o meio circundante, dissipando rapidamente sua energia. Como consequência, sua distância de propagação no ar a partir da fonte é muito pequena, dificultando sua detecção. A partícula beta, com sua carga  $-1$ , embora também ionizante, provoca uma ionização muito menor do meio circundante devido sua carga ser menor, o que lhe assegura uma maior penetração no ar, podendo ser detectada a distâncias um pouco maiores da fonte (alguns centímetros!). Já a radiação gama, sendo uma radiação eletromagnética e tendo baixo poder de ionização da matéria, tem poder de penetração muito grande, tanto no ar como em corpos densos, podendo ser detectada a grandes distâncias da fonte. Por exemplo, as imagens dos frascos contendo sais de urânio detectadas por Becquerel em filmes fotográficos protegidos da luz foram produzidas pela emissão gama do urânio, capaz de atravessar o vidro do recipiente contendo o sal e o ar compreendido entre o frasco e o filme.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 8

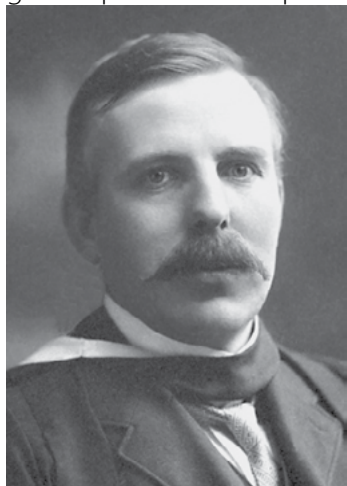
### A evolução do Modelo do Átomo Divisível: O Modelo Nuclear de Rutherford

No início do século XX, já havia sido comprovada a existência das partículas elementares, o próton e o elétron com suas cargas e massas determinadas, e postulada a existência do nêutron, só comprovada experimentalmente em 1932.

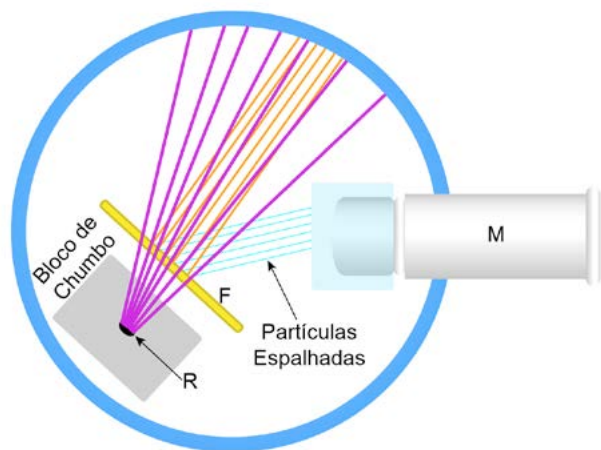
Na tentativa de explicar a estabilidade do átomo neutro, envolvendo iguais números de partículas positivas e negativas, Thomson havia proposto que as cargas positivas estariam distribuídas uniformemente numa esfera, e os elétrons se movimentariam entre as partículas positivas. Esse é o modelo ao qual é atribuído hoje o nome de “pudim com passas”, denominação e significado que Thomson jamais usou. No entanto, uma rápida análise mostra que tal sistema não pode ser estável, uma vez que a tendência natural de partículas elétricas de cargas opostas é se atraírem.

Na tentativa de explicar a estabilidade do átomo, em 1904 o físico japonês Hantaro Nagaoka (1865-1950) propôs um modelo planetário para o átomo, com os elétrons, de menor massa, orbitando em torno de um núcleo denso maciço. Este modelo foi proposto por analogia com a estabilidade observada para os anéis de Saturno, em seus estudos sobre o planeta.

Em 1909, Rutherford iniciou os experimentos de espalhamento de partículas alfa e beta provenientes de uma amostra de rádio, usando uma montagem experimental esquematizada na imagem a seguir.



Ernest Rutherford



Montagem experimental de espalhamento de partículas alfa e beta

As partículas alfa eram provenientes de uma amostra de rádio, localizada no interior do bloco de chumbo R, que blinda a radiação e a colima na direção do único orifício existente no bloco R. Em F estava uma folha fina de ouro, com cerca de  $8 \times 10^{-6}$  cm, tão frágil que teve que ser montada sobre uma lâmina de vidro. Em M estava um microscópio de baixa resolução, possível de ser movimentado ao redor, dotado de uma tela recoberta por sulfeto de zinco em uma de suas extremidades, que emitia um lampejo de luz quando atingida por uma partícula alfa.

Por sua importância histórica, embora hoje apenas superficialmente relatada nos cursos de Química Geral, a experiência de espalhamento de partículas alfa de Rutherford/Geiger/Marsden é um marco para o desenvolvimento futuro do modelo de átomo. Por esta razão vamos analisar mais detalhadamente o experimento e suas conclusões a partir dos resultados obtidos.

Embora idealizado inicialmente por Rutherford, as medidas foram realizadas pelos seus alunos Hans Geiger (físico alemão, 1882-1945) e Ernest Marsden (físico neozelandês, 1889-1970). A realização desses experimentos exigiu muita

dedicação e persistência, pois como os lampejos provocados pelas partículas alfa são fracos, o pesquisador tinha que permanecer numa sala escura, com um tempo de adaptação visual inicial antes do início das medidas. A partir das medidas efetuadas por Geiger e Marsden surgiram as seguintes generalizações:

1- Quase todas as partículas alfa passavam pela folha de ouro como se ela não estivesse presente. Essas partículas alfa, logicamente, continuavam suas trajetórias retilíneas até atingir a tela detectora.

2- Algumas das partículas alfa eram defletidas apenas ligeiramente, geralmente 2 graus, ou menos. Os cálculos feitos por Geiger indicavam que o ângulo mais provável de desvio era em torno de 1 grau.

3- Um número muitíssimo pequeno de partículas, uma em cada 20 mil, segundo valor reportado em um trabalho publicado por Rutherford, sofriam desvios maiores que 90 graus.

Considerando o modelo atômico de Thomson, era impossível prever esses resultados, especialmente o de que a maior parte das partículas alfa passava através da folha de ouro como se ela não existisse. Embora a folha de ouro fosse extremamente fina, no caminho das partículas alfa havia um número muito grande de átomos, que no modelo de Thomson seriam esferas com distribuição uniforme de carga positiva. Seria impossível imaginar que as partículas alfa passassem através dos interstícios existentes entre as esferas nos seus caminhos, indo atingir o detector localizado em posição oposta à fonte das partículas alfa. A única conclusão lógica seria que as partículas alfa deveriam passar pelo interior do átomo, que em sua maior parte seria vazio.

Quando Geiger comunicou que haviam detectado raríssimas partículas que voltavam na mesma direção da fonte de partículas alfa, Rutherford se espantou e disse:

Este foi o evento mais incrível que aconteceu em minha vida. Era quase tão inacreditável quanto você disparar uma bala de canhão de 15 polegadas num

pedaço de tecido e ela ricocheteasse e o atingisse. Considerando a observação, percebi que este ricochete devia ser resultado de uma única colisão, e quando fiz os cálculos vi que era impossível obter qualquer coisa com aquela ordem de grandeza, a menos que consideremos um sistema em que a maior parte da massa do átomo esteja concentrada num núcleo diminuto. Foi então que tive a ideia de um átomo com um centro pequeno maciço, dotado de uma carga.

Essa observação também não podia ser racionalizada pelo modelo de Thomson, que previa uma distribuição uniforme de carga e massa e, portanto, não pode explicar o movimento retrógrado de deslocamento de algumas partículas alfa que incidiram sobre a folha de ouro. Para explicar essas observações e cálculos delas derivados, Rutherford foi obrigado a postular um novo modelo de átomo, o átomo nuclear, apresentado em sua famosa publicação de 1911, ["The Scattering of  \$\alpha\$  and  \$\beta\$  Particles by Matter and the Structure of the Atom"](#).

Nesse modelo:

1- O átomo é constituído por um núcleo pequeno, que engloba praticamente toda a massa do átomo. Cálculos feitos indicaram que o núcleo do átomo de ouro, suposto esférico, tem um raio da ordem de  $10^{-13}$  cm, comparado com o raio do próprio átomo, da ordem de  $10^{-8}$  cm. O átomo tem a maior parte do espaço entre o núcleo e o seu limite externo vazio, o que explica porque a maior parte das partículas alfa incidentes sobre a lâmina de ouro passam através dela sem desvios.

2- Algumas poucas partículas alfa, por puro acaso, e estatisticamente em menor número devido às pequenas dimensões do núcleo, ao atravessar a lâmina passam perto do núcleo do átomo de ouro e são ligeiramente desviados. Uma vez que as partículas alfa são cargas carregadas positivamente, é lógico prever que o núcleo massivo deve ser dotado de carga positiva, repelindo as partículas alfa de mesma carga.

3- Em um evento bastante raro, algumas partículas alfa se aproximam frontalmente do núcleo pequeno. As partículas alfa, viajando a cerca de 10% da velocidade da luz, conseguem chegar próximo do núcleo dotado de carga positiva. A força de repulsão surgida é tão grande, que a partícula alfa é defletida de volta, que dependendo das condições de aproximação pode envolver desvios de 90° ou maiores.

Rutherford foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química em 1908 por “suas investigações sobre a desintegração dos elementos, e a química de substâncias radioativas”, antecedendo seu trabalho mais conhecido sobre o modelo atômico nuclear.

Embora bem sucedido em explicar os dados de espalhamento de partículas alfa, o Modelo Nuclear de Rutherford ainda não conseguia explicar a estabilidade de um sistema desse tipo, uma vez que se sabe que partículas de cargas opostas se atraem, o que levaria inevitavelmente ao colapso do átomo. Para explicar a estabilidade do átomo divisível, foi necessário extrapolar os limites dos princípios da [ref. 18] Física Clássica, tão bem-sucedida na explicação de movimentos de planetas, trajetórias de projéteis, o eletromagnetismo e os princípios da Termodinâmica, envolvendo uma ruptura de seus [ref. 29] paradigmas, e a adoção dos princípios da [ref. 19] Física Quântica, uma revolução científica.

## 8.1. Reformulação do conceito de periodicidade

Com base no Modelo Nuclear de Rutherford, o físico holandês Antonius van den Broek (1870-1926) propôs, em 1911, que os elementos da Tabela Periódica seriam mais adequadamente organizados em função de suas cargas nucleares positivas em vez de suas massas atômicas.

Em 1913, desenvolvendo a ideia de Van den Broek, o físico inglês Henry Gwyn Jefferyes Moseley (1887-1915) realizou estudos que levaram à substituição da massa atômica pelo número das cargas positivas presentes nos núcleos atômicos, denominado número atômico, como fator de periodicidade das propriedades dos elementos.





Henry Gwyn Jefferyes Moseley

Seus trabalhos envolveram medidas das frequências das emissões de raios-X produzidos por diversos elementos. As emissões de raios-X foram obtidas através de ampolas de raios-X com diferentes anticátodos e dispersadas para análise por interação com cristais. Quando as frequências correspondentes emitidas por diferentes elementos foram representadas em função de suas massas atômicas e dos números de cargas positivas dos núcleos (os números atômicos dos elementos), Moseley mostrou que o ajuste era perfeito quando usado o número atômico. Ele propôs, então, a adoção do número atômico como fator de periodicidade na Tabela Periódica proposta por Mendeleev. Com a mudança do conceito de periodicidade, as inadequações existentes na tabela de Mendeleev foram resolvidas. Como exemplo, pode-se citar a inversão das posições entre Te e I, proposta por Mendeleev em função das semelhanças com as propriedades dos grupos de elementos a que pertencem, ao contrário do previsto pela ordem de suas massas atômicas. Hoje se sabe que a inversão existente na Tabela de Mendeleev se deve à existência de isótopos, núcleos de um mesmo elemento com diferentes massas atômicas, devido aos diferentes números de nêutrons presentes em seus núcleos. A Tabela Periódica tal como

a conhecemos hoje está baseada no critério de periodicidade proposto por Moseley.

Quase certamente, Moseley seria indicado para receber o Prêmio Nobel por esse trabalho, mas, infelizmente, contrariando os conselhos de todos os seus companheiros, alistou-se como voluntário no Exército Britânico e morreu em combate em 1915, durante a Primeira Guerra Mundial, na Batalha de Gallipoli, Turquia.

## Sites interessantes sobre os temas envolvidos na parte II

### Em português

[Site do Instituto de Física da USP](#), contendo livro eletrônico com conteúdos de várias áreas da Física.

### Em inglês

Dois sites com trabalhos clássicos selecionados, traduzidos para o inglês.

<http://www.chemteam.info/ChemTeamIndex.html>

<http://web.lemoyne.edu/~giunta/papers.html>

Site sobre tubos de [raios catódicos](#).

Site com [rádios e aparelhos científicos](#).

Site da [Universidade de Cambridge](#), com museu contendo tubo de raios catódicos utilizado por Thomson na descoberta dos elétrons, e simulações interessantes sobre Física.

Página do site da [Fundação Nobel](#), onde é possível buscar dados biográficos de todos os laureados em Física.

Página do site da [Fundação Nobel](#), onde é possível buscar dados biográficos de todos os laureados em Química.

## Referências bibliográficas

ALFONSO-GOLDFARB, A. M. *Da Alquimia à Química: um estudo sobre a passagem do pensamento mágico-vitalista ao mecanicismo*. São Paulo: Landy, 2001.

CHASSOT, A. I. *A ciência através dos tempos*. 2.ed. São Paulo: Moderna, 2004. (Coleção Polêmica).

DE CHANCOURTOIS, A.E.B. Vis tellurique. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, Paris, v.54, p.757-761, 1862.

FARIAS, R. F. de. *A grande obra: um romance da história da química*. São Paulo: Edições Inteligentes, 2005.

FARIAS, R. F. de. *Para gostar de ler a história da química*. 2.ed. Campinas: Átomo, 2005.

FARIAS, R. F. de. *Para gostar de ler a história da química II*. Campinas: Átomo, 2005.

FARIAS, R. F. de. *Para gostar de ler a história da química III*. Campinas: Átomo, 2005.

MEYER, J. L. Die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, v.7, p.354-364, [1870]. (suplemento; atualmente conhecido como *European Journal of Organic Chemistry*).

PARTINGTON, J. R. *A Short History of Chemistry*. 3.ed. Nova Iorque: Dover, 1989.

RONAN, C. A. *História ilustrada da ciência da Universidade de Cambridge*. Tradução de Jorge Enéas Fortes, revisão técnica de Yedda Botelho Salles. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2001. (Volume 1: Das origens à Grécia).

RONAN, C. A. *História ilustrada da ciência da Universidade de Cambridge*. Tradução de Jorge Enéas Fortes, revisão técnica de Yedda Botelho Salles. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2001. (Volume 2: Oriente, Roma e Idade Média).

RONAN, C. A. *História ilustrada da ciência da Universidade de Cambridge*. Tradução de Jorge Enéas Fortes, revisão técnica de Yedda Botelho Salles. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2001. (Volume 3: Da Renascença à revolução Científica).

RONAN, C. A. *História ilustrada da ciência da Universidade de Cambridge*. Tradução de Jorge Enéas Fortes, revisão técnica Marcelo Gleiser. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2001. (Volume 4: A ciência nos séculos XIX e XX).

RUTHERFORD, E. The Scattering of  $\alpha$  and  $\beta$  Particles by Matter and the Structure of the Atom. *Philosophical Magazine*, v.21, p.669-688, maio 1911. (Series 6). Disponível em: <<http://www.chemteam.info/Chem-History/Rutherford-1911/Rutherford-1911.html>>. Acesso em: 30 ago. 2013.

STRATHERN, P. *O sonho de Mendeleiev: a verdadeira história da química*. Tradução: Maria Luiza X. de A. Borges. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2002.

VANIN, J. A. *Alquimistas e químicos: o passado, o presente e o futuro*. São Paulo: Editora Moderna, 1994. (Coleção Polêmica).



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Parte III

# Linguagem química

*VÂNIA MARTINS NOGUEIRA*

Doutora em Química. Professora-assistente do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp – Araraquara

*CAMILA SILVEIRA DA SILVA*

Doutora em Educação para a Ciência pela Faculdade de Ciências da Unesp – Bauru.  
Professora bolsista do Instituto de Química da Unesp – Araraquara

*OLGA MARIA MASCARENHAS FARIA OLIVEIRA*

Livre-docente em Bioquímica. Professora adjunta do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química do Instituto de Química da Unesp – Araraquara



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Apresentação

A bordaremos o tema “Linguagem química” com o objetivo de destacar a importância do conhecimento dos termos e ferramentas adequadas para o entendimento da Química. Desse modo, teremos condições de aprender e transmitir melhor os conceitos e fenômenos químicos. Esta parte inicia com a definição geral do conceito de linguagem, extrapola para a linguagem química e destaca a importância do uso correto de termos e representações em Química. Através de um breve relato histórico mostramos a evolução dos símbolos dos elementos químicos, desde os alquimistas até os tempos mais recentes, bem como dos nomes desses elementos. As representações dos compostos também são abordadas, apresentando as que caíram em desuso e passando as regras das fórmulas atuais. Finalizando, apresentamos as regras de nomenclatura definidas pela Iupac (International Union of Pure and Applied Chemistry) para os compostos inorgânicos e orgânicos.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 9

### Linguagem

Segundo a definição no dicionário, linguagem corresponde ao uso da palavra articulada ou escrita como meio de expressão e de comunicação entre as pessoas. Corresponde também a: (i) vocabulário específico de uma ciência, de uma arte, de uma profissão; (ii) qualquer sistema de signos capaz de servir à comunicação entre os indivíduos; e (iii) em informática, sistema lógico utilizado para comunicar ao computador os processos físicos por efetuar. Portanto, o termo linguagem é uma forma de comunicação, troca de informações e, na ciência, uma forma de expressar conhecimentos e saberes.

Esta é uma definição bastante abrangente do significado do termo linguagem, dentro de um contexto geral.

#### 9.1. A linguagem química

As transformações da matéria fazem parte de processos naturais que chamavam a atenção do homem desde os primórdios da humanidade. A necessidade de interpretar e descrever os fenômenos físicos e químicos, observados ao longo dos tempos, conduziu à criação de uma linguagem específica para interpretação desses fenômenos observados e estudados.



Com o desenvolvimento da ciência Química, foi necessário desenvolver símbolos, palavras, com o objetivo de referência e de sistematização de informações advindas de estudos, experimentos e reflexões executados pelo homem. Assim, foi criada uma linguagem química universal, permitindo a explicação dos saberes descobertos, comprovados, previstos entre os homens, independentemente de onde ocorra tais ações científicas.

**Exemplos de linguagens em diferentes campos de atuação**

futebol	automobilismo	matemática	informática
gol	fórmula 1	número	<i>hardware</i>
impedimento	ultrapassagem	logaritmo	<i>download</i>
escanteio	linha de largada	cosseno	<i>web</i>
tiro de meta	<i>pit stop</i>	ângulo	<i>site</i>

### 9.1.1. A importância da linguagem química

Roque e Silva (2005) atestam que

As transformações materiais – reações químicas – fazem parte dos processos naturais, e estão presentes no dia a dia do ser humano desde tempos imemoriais. Um dos fenômenos químicos mais comuns é a transformação do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e da água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) presentes na atmosfera em folhas, galhos, raízes, frutos e flores, em suma, no corpo dos vegetais. A combustão também é outra transformação da matéria muito comum. Entre as reações de combustão estão a queima de lenha, de carvão, dos combustíveis de veículos, e de gás de cozinha. A corrosão de metais, como a do ferro produzindo a ferrugem, é, também, uma transformação facilmente observável.

No entanto, somente há cerca de 200 anos surgiu uma teoria que explica e descreve satisfatoriamente essas transformações, bem como tantos outros fenômenos químicos.

Várias teorias foram propostas para explicar a formação e a transformação da matéria no transcorrer das civilizações. A teoria atômica empregada hoje só começou a ser considerada após as argumentações de Dalton (1766-1844).

Uma grande dificuldade para o entendimento dos fenômenos químicos está em se conhecer a constituição das substâncias que formam os organismos vivos e os objetos.

A teoria atômica possibilitou uma descrição mais ampla e profunda do mundo material, justificando sua enorme diversidade. Após muitas investigações, teorias e comprovações experimentais, a ciência química hoje considera que a matéria é constituída por substâncias que por sua vez são compostas por átomos, que se ligam formando moléculas ou íons. Somente determinados gases, conhecidos como gases nobres, são constituídos por átomos isolados. Outros átomos se unem de uma forma específica formando os metais. As menores porções de matéria que podemos perceber visualmente correspondem aos aglomerados de quintilhões, ou mais, de átomos (partículas muito pequenas).

Por meio dos sentidos, não se pode perceber as estruturas de átomos e moléculas (partículas minúsculas). Portanto, o estudo do imperceptível foi um grande obstáculo para o homem. Constitui ainda um grande desafio para a Química a correlação entre o comportamento de átomos e moléculas (microcosmo) e as propriedades das substâncias (sistema macroscópico); consequentemente, é também um desafio para o ensino de Química.

Para estabelecer essa correlação, o homem precisou criar uma **linguagem** para discutir átomos, íons e moléculas. De acordo com Vigotsky, toda linguagem desenvolve-se na mesma medida que as estruturas do pensamento evoluem do concreto para o abstrato e vice-versa. A linguagem da Química descreve através de modelos, representados por fórmulas estruturais, equações, gráficos e figuras, as coisas do mundo como compreendidas pelo químico. Para estudar e entender a ciência química é necessário em primeiro lugar aprender essa linguagem. As dificuldades de aprendizagem da linguagem da química estão associadas à distinção em relação à linguagem comum, à sua especificidade quase hermética e, muito provavelmente, às dificuldades em se estabelecer as necessárias relações entre os entes químicos do mundo microscópico e do macroscópico.<sup>1</sup>

---

1    Recomendamos a leitura do livro de Vigotsky (2000), *A construção do pensamento e da linguagem*.

### 9.1.2. Aplicando a linguagem química

A importância da criação e do uso da linguagem química para descrever uma transformação pode ser ilustrada, por exemplo, com a ocorrência de uma reação de combustão. Esse exemplo é bastante interessante porque além de ser uma transformação química de grande importância social e cultural, o fenômeno da combustão usualmente está presente no cotidiano das pessoas.

A reação de combustão do etanol na presença do gás oxigênio ( $O_2$ ), presente no ar que respiramos, mesmo que os reagentes estejam em contato e na temperatura ambiente, só será iniciada, por exemplo, na presença da chama de um fósforo. Por meio da linguagem química, representamos as espécies (reagentes) participantes do processo por: etanol e gás oxigênio e/ou  $C_2H_6O(l)$  e  $O_2(g)$ .

A partir do conhecimento estabelecido, não é possível ocorrer reação quando essas substâncias estão simplesmente em contato. Nesse caso, a reação só pode ocorrer quando se tem as condições necessárias no meio reacional, por exemplo, reagentes mais a reação ser iniciada pelo calor da chama de um fósforo aceso. Ao se processar a reação química – a combustão do etanol –, é crucial o entendimento de que as substâncias originais ou de partida (denominadas reagentes) deixam de existir e ocorre produção de novas substâncias (denominadas produtos).

O uso de uma seta ( $\rightarrow$ ) é conveniente para indicar o que se tem de um lado e do outro lado da reação, ou seja, as substâncias reagentes antes da transformação química deixam de existir (ao menos parte delas) para dar lugar a novas substâncias (produtos). Em resumo, a direção da seta indica o processo de produção de novas substâncias (os produtos) à custa do consumo das substâncias reagentes. Os produtos não surgem do nada, mas sim da reação entre as substâncias reagentes, ou seja, da transformação de reagentes em produtos. Pela representação da combustão de etanol, podemos verificar que algo permanece no decorrer da transformação química: os átomos.

## Representações do fenômeno da combustão do etanol:

(I) As substâncias etanol  $[C_2H_6O(l)]$  e gás oxigênio  $[O_2(g)]$ , em contato, reagem entre si ao se iniciar a combustão com uma chama (fósforo aceso). Essas substâncias são consumidas e a reação para quando um dos reagentes termina. À medida que os reagentes são consumidos há a formação de água  $[H_2O(l)]$  e gás carbônico  $[CO_2(g)]$ ;

(II) etanol + gás oxigênio  $\xrightarrow{\text{iniciada a reação com chama}}$  água + gás carbônico

(III)  $C_2H_6O(l) + O_2(g) \xrightarrow{\text{em certas condições}} H_2O(l) + CO_2(g)$

Toda a complexidade de entendimento do que seja uma transformação química só é possível pelo uso dos verdadeiros conceitos químicos. A linguagem de representação do fenômeno da combustão do etanol foi elaborada para facilitar a constituição do pensamento e dos conceitos químicos.

Tal reação pode ser mais descritiva, expressando uma sequência mais observável (I) ou mais abstrata, através da simbologia química usual (III). A representação mais usual de uma reação química (ver III), embora incompleta por não contemplar ainda o acerto de coeficientes, utiliza uma simbologia própria da química. A utilização dos **símbolos** (letras) que compõem as fórmulas químicas (C para carbono, H para hidrogênio e O para oxigênio), destaca que os mesmos símbolos que aparecem nos reagentes aparecem nos produtos, mas em arranjos moleculares diferentes. A preocupação em mostrar a equação da referida reação, foi escrita apenas com o tipo de símbolo, não com o número de vezes que este aparecia. Esses símbolos (letras), que representam estruturas fundamentais e que não se modificam na transformação química, passaram a ser chamados de átomos.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 10

### Os símbolos químicos

**N**a Química, quando falamos e escrevemos sobre a matéria e suas transformações, usamos símbolos, fórmulas e equações para indicar: (i) o(s) elemento(s); (ii) a quantidade de cada elemento; e (iii) a combinação dos elementos e como variam durante a transformação da matéria ou mudança química. Portanto, é essencial trabalhar com o uso de simbolismo para efetivamente estudar e expressar fenômenos químicos. Desta forma, a Química, assim como a Música, a Computação e a Eletrônica (apenas para citar alguns exemplos), utiliza-se de representações que podem ser entendidas por qualquer pessoa familiarizada com elas.

Para indicar elementos, a química usa abreviações que são mais rapidamente escritas que o nome completo. Essas abreviações são denominadas de símbolos. Os símbolos químicos são os diferentes signos abreviados, envolvendo atualmente uma ou duas letras, utilizados para identificar e representar os átomos de um elemento. A Química é uma ciência e sua notação científica é universal. Por convenção, os símbolos provêm do nome dos elementos em latim ou grego, independente de seu nome específico na língua de cada país. Por exemplo, o símbolo Fe vem do latim *ferrum*, e seu nome é ferro, em português, *fer* em francês, *iron* em inglês.

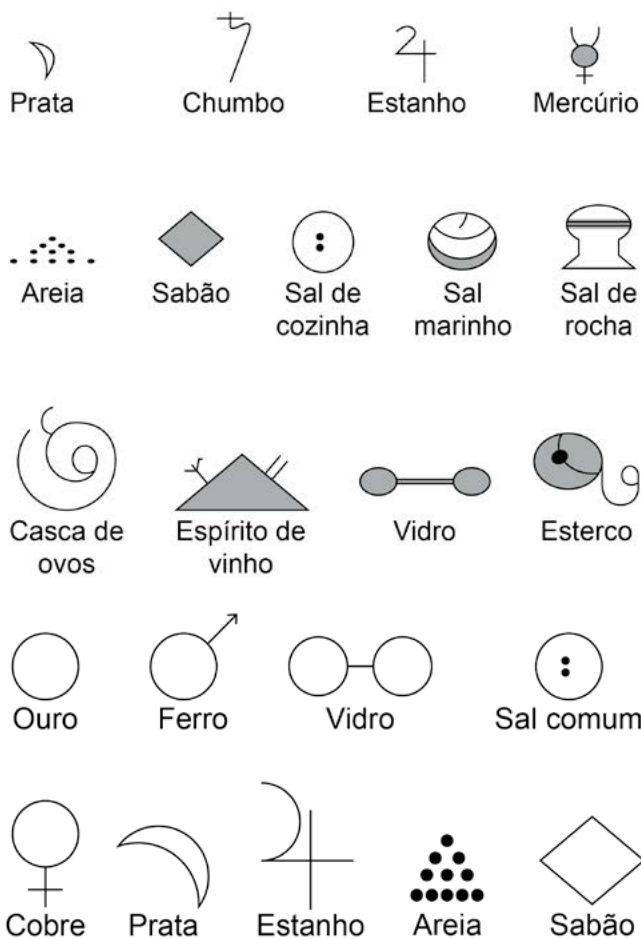
Os primeiros registros da utilização de códigos associados à linguagem química remontam ao tempo dos alquimistas. Estes, apesar de serem influenciados por ideias místicas, como a busca da pedra filosofal e do elixir da lon-

ga vida, buscavam explicações racionais para alguns fatos, como o segredo da transformação da matéria, que os levaram ao conhecimento do comportamento e das propriedades de várias substâncias puras.

## 10.1. Evolução histórica

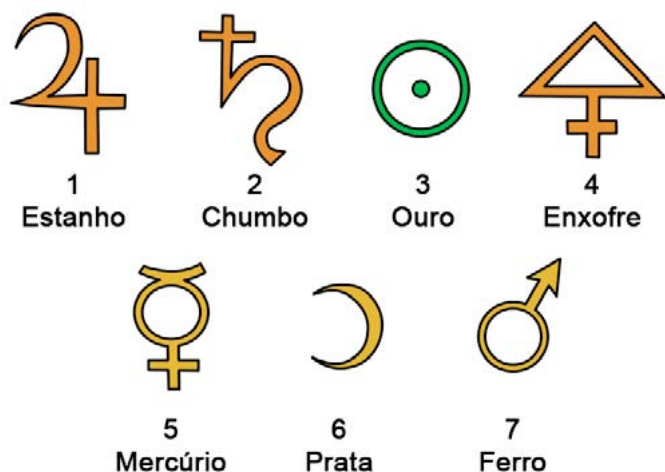
### 10.1.1. Os símbolos dos alquimistas

Os alquimistas fizeram grande esforço para conservarem secretos seus conhecimentos, tornando seu ofício uma profissão misteriosa. Eles sabiam que perderiam a posição de destaque e prestígio se a prática da Alquimia se tornasse conhecida. Em consequência, introduziram símbolos estranhos e enigmáticos para que apenas alguns pudessem interpretar aquela escrita, que por muito tempo obscureceu a história dos primeiros passos da Química. Apresentamos, em seguida, exemplos de símbolos estranhos e enigmáticos utilizados na época dos alquimistas.



Alguns símbolos da Alquimia

Não havia uniformidade entre os símbolos empregados por diferentes autores e tão pouco qualquer lógica. Esse processo misterioso de símbolos associados a nomes precisava ser abandonado para que se pudesse organizar um sistema racional de notação química, de fácil entendimento por todos, que facilitasse a comunicação entre cientistas, possibilitando progresso da ciência Química mais rápido e amplo.



Símbolos alquímicos dos elementos

### 10.1.2. Os símbolos do *Méthode de Nomenclature Chimique*

No final do século XVIII e princípios do XIX, propostas foram feitas com o objetivo de sistematizar os símbolos dos elementos químicos. Entre as principais, destacamos as que apareceram no livro dos químicos franceses Guyton de Morveau, Berthollet, Fourcroy e Lavoisier, do ano 1787, *Méthode de Nomenclature Chimique*, no qual eles estabelecem o sistema de nomenclatura química racional atual. Essa importante obra apresenta os novos símbolos dos elementos químicos que foram inventados especificamente pelos químicos franceses Jean Henri Hassenratz (1755-1827) e Pierre Auguste Adet (1763-1832); trata-se de linhas, círculos, triângulos etc. Os grupos, conhecidos hoje como sulfato, oxalato, fosfato, entre outros, também têm símbolos específicos independentes da sua composição.

### 10.1.3. Os símbolos de John Dalton

O químico inglês John Dalton (1766-1844), em seu livro *A New System of Chemical Philosophy* (1808), também fez uma tentativa de racionalização da lin-























guagem química. Utilizou círculos, com diferentes figuras no seu interior, para as representações dos elementos químicos.

Hidrogênio	Nitrogênio	Carbono	Oxigênio	Fósforo	Enxofre
Magnésio	Cálcio	Sódio	Potássio	Estrôncio	Bário
Ferro	Cobre	Chumbo	Prata	Ouro	Mercúrio

#### Elementos simples

Hidrogênio	Enxofre	Chumbo
Nitrogênio	Magnésio	Prata
Carbono	Ferro	Ouro
Oxigênio	Zinco	Mercúrio
Fósforo	Cobre	Cálcio

ELEMENTS			
	Hydrogen	1	<sup>wt</sup>
	Azote	5	
	Carbon	5	
	Oxygen	7	
	Phosphorus	9	
	Sulphur	13	
	Magnesia	20	
	Lime	24	
	Soda	28	
	Potash	42	
	Strontian	46	<sup>wt</sup>
	Barytes	68	
	Iron	50	
	Zinc	56	
	Copper	56	
	Lead	90	
	Silver	190	
	Gold	190	
	Platina	190	
	Mercury	167	



1

Hidrogênio



2

Magnésio



3

Oxigênio



4

Enxofre



5

Amônia



6

Dióxido de Carbono

Símbolos de elementos e substâncias utilizados por Dalton

#### 10.1.4. Os símbolos de Berzelius

Nos séculos XVIII e XIX, os químicos da época utilizavam uma variedade de símbolos e abreviaturas, de certa forma confusa e com interpretações diferentes para o mesmo símbolo. Como exemplo dessa época, citamos a fórmula  $H_2O_2$ , que para alguns químicos representava água e, para outros, peróxido de hidrogênio. Os relatos mostram que não havia ainda uma única representação de uma dada molécula adotada por todos.

Jöns Jacob Berzelius (químico sueco, 1779-1848) propôs que os elementos fossem designados por abreviaturas baseadas nos respectivos nomes em grego ou latim. Detalhou então na sua escrita que, por exemplo, o elemento **fósforo**, em latim *phosphorum*, fosse representado pela letra **P**; o elemento **prata**, em latim *argentum*, fosse representado pela letra **Ag**. Como o latim era falado em grande parte do mundo ocidental, os símbolos/abreviaturas ou representações dos elementos químicos estão vinculados à escrita do mesmo em latim.

Com essa proposta, Berzelius introduziu uma linguagem geral para os elementos e compostos químicos. Por exemplo, o elemento oxigênio, com símbolo **O**: em holandês sua grafia é *zuurstof*, em italiano *ossigeno*, em chinês *yang qi*, e em português oxigênio. A partir dessa proposta os químicos foram incorporando a nova forma de representação, e a linguagem química passou a ter uniformização de escrita, permitindo a todos entender as formulações químicas nos trabalhos dos cientistas (independente da língua do país).

Assim, cada elemento químico, natural ou sintetizado, deve ser representado por um símbolo que o identifique universalmente.

A representação dos elementos químicos proposta por Berzelius, em 1813, tem as características (a maior parte em latim):

- Os símbolos dos elementos químicos devem ser representados por letras.
- Os elementos denominados não metais foram representados com apenas uma letra.

- Os elementos denominados metálicos, Berzelius empregou duas letras. A primeira letra do **símbolo** em maiúscula, e a segunda em minúscula. Exemplos: *cuprum* – Cu (cobre); *aurum* – Au (ouro); *stannum* – Sn (estanho).

- As combinações de elementos nos compostos criou um sistema que não se manteve. Por exemplo, o óxido de cobre foi sugerido ser representado como Cü, que simbolizaria o elemento oxidado. Hoje os óxidos são simbolizados com o oxigênio.

- Indicação do número de átomos num composto, foi proposto índices sobrescritos. Por exemplo: H<sup>2</sup>O, representação da molécula água (dois hidrogênios e um oxigênio).

A essência da proposta de Berzelius é ainda utilizada.

## 10.2. Os símbolos modernos

Atualmente, como regra geral, utilizamos o sistema de Berzelius com modificações, a saber:

- Há elementos químicos que são metais e são denominados com uma letra apenas: o potássio (K), o vanádio (V), o tungstênio (W), o ítrio (Y) e o urânio (U). Mas a maioria segue o sistema de Berzelius.

- Há alguns elementos não metálicos que são indicados com duas letras: os gases nobres (He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn), o selênio (Se), o bromo (Br) e o astato (At). Os semimetais (Si, Ge, As...) são simbolizados com duas letras.

- Os símbolos dos elementos são mantidos nos seus compostos, por exemplo, o sulfato de cobre (II) é simbolizado por CuSO<sub>4</sub>, em que se indicam os três elementos que fazem parte do composto: cobre, enxofre e oxigênio.

- O número de átomos num composto é indicado com um subíndice. Assim, atualmente, representamos a água formada por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio como  $\text{H}_2\text{O}$ .

Os nomes e os símbolos redefinidos não foram usados extensivamente até boa parte do século XIX. Eles ajudaram, entretanto, a compreender as grandes descobertas do século XVIII. Ainda hoje, restam vestígios de nomes que resistiram à evolução da linguagem química.

### Nomes de compostos que não foram adequados às regras de nomenclatura atuais

Nome popular	Nome científico
acetileno	etino
anilina	fenilamina
azínave	sulfeto de mercúrio
bauxita	óxido de alumínio
blenda	sulfato de zinco
bórax	borato de sódio
branco de prata	hidrocarbonato de chumbo
branco de troyes	carbonato de cálcio
branco de zinco	óxido de zinco
cal extinta	hidróxido de cálcio
cal viva	óxido de cálcio
carborundum	carbureto de silício
carbureto	carbureto de cálcio
cianureto	cianeto de potássio
crê	carbonato de cálcio
galena	sulfeto de chumbo II
gesso	sulfato de cálcio
glicerina	1,2,3 propanotriol
grisu	metano
litargírio	óxido de chumbo
magnésia	óxido de magnésio
mínio/zarcão	tetróxido de trichumbo
potassa cáustica	hidróxido de potássio
propana	propano
sal amargo	sulfato de sódio
sal de cozinha	cloreto de sódio



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 11

### O nome dos elementos

A origem do nome dos elementos químicos é bastante variada. Muitas vezes, os nomes foram relacionados a propriedades físicas dos elementos como a cor, o odor; outras vezes, homenageando seus descobridores.

#### 11.1. Nomes dos elementos até o fêrmio (Fm, número atômico 100)

Como fator histórico, vamos destacar a descoberta dos elementos, sua linguagem – símbolos – e sua classificação que levou à proposta de uma tabela, constituindo mais tarde a tabela periódica dos elementos. Primeiro, temos a fase de elementos até o fêrmio, número atômico 100; depois, a fase de elementos classificados em sequência ao fêrmio, ou seja, número atômico maior que 100, classificados ou entendidos como elementos transfêrmios.

Assim, apresentaremos alguns elementos e respectivos nomes/origem até o elemento fêrmio. Os elementos ouro, prata, estanho, mercúrio, cobre, chumbo, ferro, enxofre e carbono, foram descobertos até o período da Idade Média, e receberam seus símbolos (linguagem) a partir de seus nomes em latim. Apresentamos tais elementos, respectivos símbolos e significados.

Elementos, símbolos, nomes e significados

Elemento	Nome em latim	Significado	Símbolo
Ouro	<i>Aurun</i>	Amarelo	Au
Prata	<i>Argentun</i>	Brilhante	Ag
Carbono	<i>Carbon</i>	Carvão	C
Estanho	<i>Stanum</i>	Fácil de fundir	Sn

Outros elementos descobertos tiveram seu nome associado a deuses mitológicos e planetas, e à uma particularidade ou característica, como, por exemplo, o mercúrio: deus grego associado à rapidez, à astúcia e aos exercícios ginásticos.

Em função desse desenvolvimento de descobertas e nomes designados, era crescente o acaso da denominação de nomes, principalmente por não se relacionar com a propriedade de cada elemento. Assim, Lavoisier, em 1787, propôs que os nomes dados aos elementos (novos/descobertos), a partir daquele momento, deveriam estar associados às suas propriedades.

Então, os novos elementos descobertos receberam seus símbolos e nomes segundo a recomendação de Lavoisier. Nessa sequência, ocorreu: (i) alguns nomes tiveram origem do grego para proposição do símbolo, a saber: hidrogênio (H) de *hydros-gen*, “gerador de água”; oxigênio (O), de *oksys-gen*, “gerador de ácidos”; nitrogênio (N) de *nitron-gen*, “gerador de salitre”; bromo (Br), de *bromos*, “mau cheiro”; e argônio (Ar), de *a-ergon*, “não reage”; (ii) alguns nomes, além da origem do latim, também foram associados à cor das substâncias formadas, por exemplo: cloro (Cl), de *khloros*, “amarelo-esverdeado”; iodo (I), de *iodes*, “violeta”; irídio (Ir), de íris, deusa grega mensageira que vinha à Terra pelo arco-íris, apresenta várias cores; ródio (Rh), de *rhodon*, “rosa”; e cromo (Cr), de *khroma*, “cor” numa alusão às muitas cores dos compostos do metal.



### Significado do nome de alguns elementos

Elemento	Nome em grego	Significado	Símbolo
Hidrogênio	<i>Hydros-gen</i>	gerador de água	H
Oxigênio	<i>Oksys-gen</i>	gerador de ácidos	O
Nitrogênio	<i>Nitron-gen</i>	gerador de salitre	N
Bromo	<i>Bromos</i>	mau cheiro	Br
Argônio	<i>A-ergon</i>	não reage	Ar
Cloro	<i>Khloros</i>	amarelo-esverdeado	Cl
Iodo	<i>Iodes</i>	violeta	I
Irídio	Íris	deusa grega mensageira que vinha à Terra pelo arco-íris	Ir
Ródio	<i>Rhodon</i>	rosa	Rh
Cromo	<i>Khroma</i>	cor, numa alusão às muitas cores dos compostos do metal	Cr

Como esperado, a denominação de nomes de alguns elementos descobertos, contrariamente à sugestão de Lavoisier, tiveram seus nomes associados a planetas, figuras mitológicas, superstições, homenagens ou lugares. O quadro a seguir apresenta elementos químicos descobertos com denominação de nomes de origem celeste. Interessante destacar que na evolução das descobertas de elementos, netúncio e plutônio receberam esses nomes em função de seus números atômicos estarem em sequência ao do urano, tendo todos eles nomes com origem celeste (planetas). A denominação do elemento cério foi em referência à descoberta, dois anos antes, do primeiro esteroide que recebeu o nome de Ceres (deusa romana do milho e da colheita).

### Elementos com nomes relacionados a corpos celestes

Elemento	Corpo celeste relacionado	Símbolo
Hélio	Sol	He
Telúrio	Terra	Te
Selênio	Lua	Se
Urânio	Urano	U
Netúnio	Netuno	Nu
Plutônio	Plutão	Pu
Cério	Ceres	Ce

Como já mencionado, a denominação de nomes a elementos químicos descobertos continuou ainda tendo como referência entidades mitológicas, a saber: (i) *promécio*, de Prometeu, personagem da mitologia grega; (ii) *vanádio*, de Variadis, deusa escandinava da beleza; (iii) *titânio*, de Titãs, os primeiros filhos da terra; (iv) *tântalo*, de Tântalo da mitologia grega; (v) *nióbio*, de Níobe, filha de Tântalo, devido a ser muito parecido com tântalo e ambos encontrados na mesma rocha; (vi) *tório*, de Thor, deus escandinavo da guerra.

Além disso, alguns nomes fizeram referência a espíritos demoníacos, como: (i) o cobalto, que vem de Kobolt, espírito demoníaco germânico que acreditavam estar presente quando a mineração de cobre tinha baixos rendimentos; e (ii) o níquel, que deriva de Nickel, nome em alemão para o “diabo”.

Juntamente a nomes mitológicos, espíritos demoníacos, ocorreram também nomes em homenagem a lugares e cientistas. No caso de lugares, apresen-

tamos os elementos químicos: *amerício*, que homenageou a América; *califórnio*, homenageando a Califórnia; e o *germânio*, homenagem para a Alemanha. No caso de cientistas, apresentamos os elementos químicos: *einstênio*, homenageando Albert Einstein e *mendelévio*, que homenageou Dmitri Mendeleev.

Analisando os nomes dados aos elementos químicos descobertos, podemos constatar uma diversidade que nos mostra aspectos interessantes da história da Química, revelando hoje como os interesses, e o modo de ver o mundo, dos cientistas mudaram com o passar dos tempos.

## 11.2. Elementos transférmios

A Iupac (International Union of Pure and Applied Chemistry) através do CNIC (Committee on Nomenclature of Inorganic Chemistry) comunicou, em 30 de agosto de 1997, que os nomes e os símbolos dos elementos transférmios (número atômico maior que o do férmio) seriam:

- 101 – mendelévio (*Mendelevium*) – Md
- 102 – nobélio (*Nobelium*) – No
- 103 – laurêncio (*Lawrencium*) – Lr
- 104 – ruterfórdio (*Rutherfordium*) – Rf
- 105 – dúbnio (*Dubnium*) – Db
- 106 – seabógio (*Seaborgium*) – Sg
- 107 – bóhrrio (*Bhorium*) – Bh
- 108 – hássio (*Hassium*) – Hs
- 109 – meitnério (*Meitnerium*) – Mt
- 110 – Foi denominado provisoriamente pela Iupac de “*ununniliu*”, finalmente de darmstádio (símbolo Ds), em agosto de 2003, em homenagem à cidade de Darmstadt
- 111 – O nome roentgênio (símbolo Rg) foi aceito como permanente em 1º de novembro de 2004, em homenagem a Wilhelm Conrad Roentgen. Antes desta data, o elemento era conhecido, sob as recomendações da Iupac, pelo nome

“ununúbio”, símbolo Uuu. Algumas pesquisas atribuíam-lhe o nome “eka-ouro”, pela semelhança com as características do ouro.

112 – Foi denominado provisoriamente de “ununbio”, representado por Uub. Em 2010, recebeu o nome de Copérnio (símbolo Cn), em homenagem a Nicolaus Copernicus.

Os isótopos com números atômicos 113 e superiores, ainda não foram nomeados, adotando nomes provisórios relativos a seu número atômico em latim, como ununtrio (símbolo Uut), um-um-três, elemento 113, e assim por diante, até o ununoctio (Uuo), um-um-oito, elemento 118, que encerra a tabela, completando a última família da tabela periódica.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 12

### Fórmulas químicas

**S**empre que nos referimos a uma espécie química devemos usar a simbologia adequada que represente claramente o que se quer tratar. Para os elementos, usamos os símbolos químicos, abreviação contendo até duas letras, do nome em latim ou grego. Para representar a composição química das substâncias, são utilizados os símbolos químicos dos elementos, constituindo a linguagem química do composto. E, para os compostos ou substâncias, de qualquer natureza, usamos as fórmulas químicas.

A fórmula é um símbolo único ou um grupo de símbolos que representa a composição de uma substância. Os símbolos numa fórmula identificam os elementos presentes na substância. Exemplos:

- $\text{KCl}$  é a fórmula da substância cloreto de sódio (sal), que identifica os elementos K (potássio) e Cl (cloro) como constituintes da referida substância. A fórmula de  $\text{KCl}$  indica também a presença de números iguais de átomos dos elementos K e Cl;
- no caso da água, fórmula  $\text{H}_2\text{O}$ , indica que o composto ou a molécula contém 2 átomos de H (hidrogênio) e 1 átomo de O (oxigênio);
- a fórmula do sulfato de alumínio,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , especifica: (i) cada grupo sulfato contém 1 átomo de S e 4 de O; (ii) contém 2 átomos de Al para cada grupo de sulfato,  $\text{SO}_4$ ; e (iii) a fórmula  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  mostra o total de 2 átomos de Al (alumínio), 3 átomos de S (enxofre) e 12 de O (oxigênio).

Assim, na escrita da fórmula química de um composto ou de uma substância química, são colocados os símbolos dos elementos químicos constituintes desse composto, seguidos individualmente por números subscritos (exceto no caso em que for o número 1), indicando a quantidade relativa ou a proporção molar ou atômica de cada elemento presente na substância.

Com o avanço da Química, a fórmula também pode representar o tipo de ligação química que ocorre entre os átomos formadores da substância. Para isso, há alguns tipos de representações adequadas que veremos em sequência.

### 12.1. Fórmula molecular

Indica o número real de átomos de uma molécula. Mas não indica as ligações entre esses átomos e a distribuição eletrônica em tais ligações. Por exemplo, a fórmula molecular de  $\text{H}_2\text{O}$  indica exatamente a presença de 2 átomos de H e 1 de O.

A carga em um átomo particular pode ser representada com um sobrescrito do lado direito. Por exemplo,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Cu}^{2+}$ . A carga total em uma molécula ou em um íon poliatômico pode também ser mostrada dessa maneira. Por exemplo: carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ou sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Muitos compostos não contêm moléculas e sim partículas denominadas íons. Estes são átomos ou grupos de átomos eletricamente carregados ou apresentam carga, por exemplo,  $\text{K}^+\text{Cl}^-$ .

Para íons mais complexos, os colchetes [ ] são usados frequentemente para incluir a fórmula iônica, como do dodecarborato  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ . Os parênteses ( ) podem ser agrupados dentro dos colchetes para indicar uma unidade repetida, como  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Aqui,  $(\text{NH}_3)_6$  indica que o íon contém seis grupos  $\text{NH}_3$ , e os colchetes [ ] incluem a fórmula inteira do íon com a carga +3.

Para a construção da fórmula molecular dos compostos inorgânicos, em geral, associa-se os constituintes dos compostos de acordo com a classe a que pertencem, a saber:

- **Óxidos iônico ou molecular:** são compostos binários formados por oxigênio e outro elemento químico. A fórmula exibe o oxigênio precedido pelo símbolo do outro elemento. Exemplos:  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}_2$ .
- **Ácidos:** a fórmula é constituída pelo hidrogênio seguido do não metal, ou de um grupo aniônico. Exemplos:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- **Hidróxidos:** a fórmula é constituída pelo cátion metálico precedendo o íon hidróxido. Exemplos:  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ .
- **Sais:** a fórmula exibe o cátion seguido pelo ânion. Exemplos:  $\text{KCl}$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- **Hidretos:** a fórmula exibe o cátion seguido pelo íon hidreto. Exemplos:  $\text{NaH}$ ,  $\text{BeH}_2$ .

A fórmula dos compostos orgânicos, como dos inorgânicos, deve contemplar todos os átomos que constituem o composto: os átomos da cadeia de hidrocarbonetos, todas as ramificações e grupos funcionais presentes. No entanto, em alguns casos a fórmula molecular não está relacionada a uma única substância.

Veja a seguinte fórmula molecular:  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . A partir dela, pode-se concluir que em 1 mol dessa substância existem 3 mols de átomos de carbono, 6 de hidrogênio e 1 de oxigênio. Porém, não podemos saber a qual substância ela se refere, porque duas substâncias possuem essa fórmula:

**Uma cetona:** propanona (dimetilcetona ou acetona) ( $\text{H}_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$ ).

**Um aldeído:** propanal (propaldeído) ( $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ ).

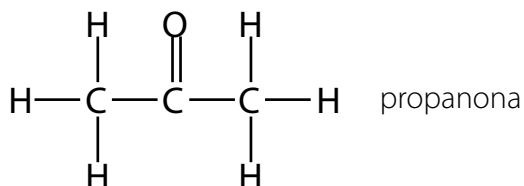
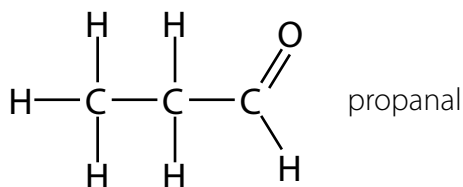
Pode-se observar que a fórmula molecular pode não determinar a substância, principalmente na química orgânica. Porém, ela pode ser muito útil quando se deseja simplificar equações de reações químicas.

Fórmulas mais completas que a molecular e, também, mais utilizadas na Química Orgânica, são a fórmula estrutural e a fórmula eletrônica ou de Lewis.

## 12.2. Fórmula estrutural

Denominada, também, de fórmula de Couper. Representa todos os átomos do composto e suas ligações. Há dois tipos de fórmula estrutural, a completa e a condensada.

**Completa:** apresenta todos os átomos do composto, o tipo de ligação entre eles (simples, dupla ou tripla), indicado por traços ou linhas, além de mostrar o grupo funcional, desenhado de forma não linear e apresentando cada átomo de cada elemento, e como se ligam entre si.



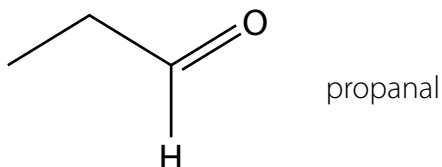
**Condensada:** apresenta de forma linear, colocando os símbolos dos elementos com subscrito relativo, na sequência correta do composto ou substância química, como podem ser vistas as fórmulas condensadas de propanona e propanal:

propanona (dimetilcetona ou acetona):  $\text{H}_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$

propanal (propaldeído):  $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$



**Condensada linear:** nesse caso, a fórmula é apresentada na forma de segmento de retas (linhas), nos quais os carbonos e os hidrogênios ligados a eles ficam subentendidos (cada extremidade da linha subtende-se ter um átomo de carbono, como cada átomo de carbono pode ter 4 ligações, quando não especificado deve ser subentendido ter ligações com átomo de H, completando as quatro ligações). Os heteroátomos são representados, assim como grupos funcionais, quando necessários.



### 12.3. Fórmulas eletrônica ou de Lewis

A fórmula eletrônica ou representação de Lewis é um tipo mais completa, mesmo que não muito utilizada, pois exige muito tempo para ser elaborada. Representa todos os elétrons da última camada de cada átomo, bem como cada ligação (covalente simples, covalente dativa e iônica). Tal fórmula tem fundamento segundo a regra do octeto: cada átomo necessita ter a última camada de valência (elétrons) completa.

**Representação de Lewis para o elemento químico:** a representação dos elétrons da última camada do átomo é dada pelo símbolo (●), ao redor do símbolo do elemento químico.

Hidrogênio – 1 elétron na última camada eletrônica



Hélio – 2 elétrons na última camada eletrônica

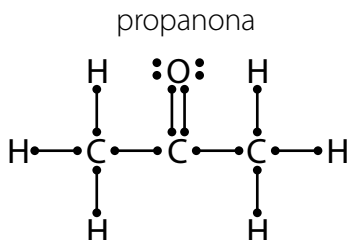


Oxigênio – 6 elétrons na última camada eletrônica



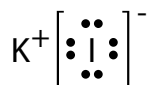
**Representação de Lewis para o composto:** para a representação de compostos, é utilizado a sua fórmula estrutural completa, em que os elétrons são mostrados na forma de pontos colocados na extremidade de cada traço que representa a ligação estabelecida entre os átomos. Podemos ter ligação simples (–), ligação dupla (=) e ligação tripla (≡). Nesse tipo de representação não são colocados os elétrons que não estabelecem ligações químicas entre os átomos.

- Composto molecular, ligações covalentes.

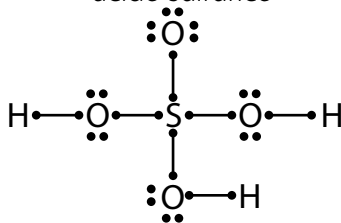


- Composto iônico, ligações iônicas.

iodeto de potássio



ácido sulfúrico



## 12.4. Fórmula empírica

A fórmula empírica de uma substância química é a expressão mais simples do número relativo de cada tipo de átomo ou da relação dos elementos no composto. Por exemplo, a fórmula molecular da água é  $\text{H}_2\text{O}$ , e a empírica é também  $\text{H}_2\text{O}$ , visto que a razão mais simples é 1 H para 2 O. No caso do benzeno, a fórmula molecular  $\text{C}_6\text{H}_6$  indica a relação de 6 átomos de C para 6 de H e a relação mais simples é 1 de C para 1 de H. Portanto, para o benzeno a fórmula empírica é CH. Uma fórmula empírica não faz nenhuma referência a [\[ref. 23\]](#) isomerismo, estrutura, ou número absoluto dos átomos.

Outro exemplo: o hexano tem uma fórmula molecular de  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , ou estrutural  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ , implicando ter uma estrutura de cadeia de 6 átomos de carbono, e 14 átomos de hidrogênio. A fórmula empírica para o hexano é  $\text{C}_3\text{H}_7$ , que indica relação de 3 C para 7 H. Do mesmo modo, a fórmula empírica para peróxido de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é simplesmente HO, que expressa a relação de 1:1 de elementos componentes.

## 12.5. Outras representações importantes numa fórmula química

### Polímeros

Polímero constitui repetição de uma unidade de estrutura molecular, por exemplo: uma molécula orgânica que é descrita pela fórmula  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{50}\text{CH}_3$ . Ela indica uma molécula com 50 unidades de  $\text{CH}_2$  repetidas.

No caso do composto ter repetições de unidades (por exemplo,  $\text{CH}_2$ ), e o número de unidades repetitivas for desconhecido ou variável, a letra  $n$  pode ser usada como indicativo:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ .

### Isótopos

Para falarmos sobre isótopos, precisamos mencionar o número de massa (A) e o número atômico (Z). Número de massa corresponde à soma do número de prótons e nêutrons de um determinado átomo. E o número atômico corresponde à quantidade de prótons no núcleo de um determinado átomo. Átomos com mesmo número atômico correspondem ao mesmo elemento químico. A representação de Z e A de um determinado átomo é:  ${}_Z^AX$  ou  ${}_Z^AX$ .

Isótopos são átomos que exibem propriedades químicas idênticas, mas que diferem no número de massa, ou seja, átomos contendo igual número atômico e diferentes números de massa são isótopos entre si. Os átomos podem ser classificados em radioativos (que em geral são mais instáveis) e não radioativos. Por exemplo:

${}^1\text{H}_1$ , denominado de prótio, é o mais abundante na natureza (99,9%) e o mais estável;

${}^2\text{H}_1$ , denominado de deutério, presente em cerca de 0,017% na natureza, é isótopo radioativo e é utilizado na fabricação das bombas de hidrogênio;

${}^3\text{H}_1$ , denominado trítio, ocorre em quantidades menores e também é radioativo.

Outros tipos de isótopos radioativos e sua aplicação:

$^{235}\text{U}_{92}$  – usado para construir reatores nucleares e bombas atômicas.

$^{60}\text{Co}_{27}$  – utilizado no tratamento de tumores.

$^{14}\text{C}_6$  – está presente numa proporção constante nos seres vivos. Pelo seu tempo de meia-vida (~5600 anos) é utilizado para verificar a provável época do cadáver ou do fóssil animal e vegetal.

Os compostos, em sua constituição, também podem conter isótopo radioativo. Nesse caso, esse isótopo deve ser mencionado na fórmula. Por exemplo: o íon fosfato que contém fósforo-32 radioativo deve ser escrito como:  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ .

Ao escrever equações para as reações nucleares, a indicação correta do isótopo é muito importante para mostrar claramente as variações que ocorrem durante o processo.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 13

### As equações químicas

Quando discutimos ou falamos de reações químicas, representamos as reações por meio de equações químicas.

A equação química é o modo adequado de expressar a transformação química, qualitativa e quantitativamente, de maneira precisa e breve. Essa ferramenta tem como objetivo usar fórmulas, dos reagentes e dos produtos, para representar o rearranjo dos átomos que ocorre na reação química. Através de notações específicas uma equação química também indica as trocas térmicas que acompanham o fenômeno químico, ou seja, se uma reação desprende ou absorve calor.

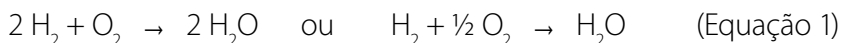
As [ref. 30] reações nucleares são representadas pelas equações nucleares exibindo a [ref. 36] transmutação de um elemento em outro, bem como todas as partículas envolvidas no processo nuclear.

Qualquer que seja a equação é imprescindível que ela represente os fenômenos que realmente ocorrem; que contenha todas as substâncias envolvidas na transformação; e que obedeça à lei da conservação da matéria, enunciada por Lavoisier.

#### 13.1. Ferramentas das equações químicas

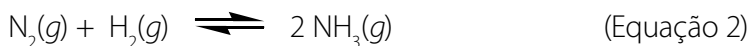
Vamos utilizar agora a equação química (equação simples) de quando o hidrogênio ( $H_2$ ) reage com o oxigênio ( $O_2$ ) do ar para formar água ( $H_2O$ ) (combustão).

A equação para essa reação é:



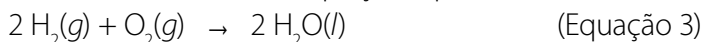
Interpretamos o sinal + como “reage com” e a seta  $\rightarrow$  como “produz”. À esquerda da seta estão as fórmulas das substâncias de partida e à direita a fórmula da substância produzida, o produto. O uso da seta simples na equação química indica, também, que se trata de uma reação irreversível (ocorre num único sentido).

Uma dupla seta “ $\rightleftharpoons$ ” informa que a reação é reversível, ou seja, a reação ocorre nos dois sentidos. Nesse caso, a reação da esquerda para a direita é dita direta; e a da direita para a esquerda é inversa. Como exemplo, podemos citar a reação de produção da amônia a partir dos gases nitrogênio e hidrogênio:

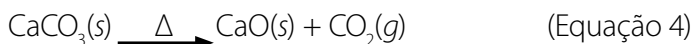


Os números diante das fórmulas são os coeficientes, obtidos quando se faz o balanceamento da equação, que representam a quantidade relativa de cada substância, ou seja, a equação está devidamente balanceada.

Para especificar o estado físico dos participantes da reação química usamos os símbolos (s), (l), (g), e (aq) para sólido, líquido, gás e soluções aquosas, respectivamente. Portanto, a equação 1 pode ser escrita da seguinte maneira:



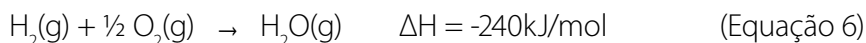
Algumas vezes, as condições (como temperatura ou pressão) sob as quais a reação ocorre aparecem acima ou abaixo da seta da reação. O símbolo  $\Delta$  (delta) é, em geral, colocado acima da seta para indicar o uso de aquecimento. Por exemplo, a conversão de calcário em cal ocorre a  $800^\circ\text{C}$  e pode ser representada por:



Há casos em que é necessário adicionar substância que acelera a velocidade de uma reação, denominado catalisador. Por exemplo, pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) é um catalisador usado numa das etapas da produção industrial do ácido sulfúrico. A presença do catalisador é indicada escrevendo a sua fórmula sobre a flecha da reação:



**Equação termoquímica** é uma forma de se representar uma reação química, semelhante a uma equação química comum, no entanto, ela informa a variação de entalpia resultante do processo, a pressão e a temperatura ambiente, podendo informar também os estados físicos dos reagentes e produtos. Quando não são informadas a pressão e a temperatura, considera-se as condições ambiente padrão (também chamada de estado ou condição padrão de uma substância), onde P (pressão) = 1 atm, e T (temperatura) = 25°C, ou 298°K. Exemplo de reação termoquímica:



Onde:

$\Delta H$  = variação da entalpia do sistema

kJ/mol = unidade de energia





VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 14

### Nomenclaturas dos compostos químicos

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry, **IUPAC**) é uma organização não governamental internacional dedicada ao avanço da Química. Foi criada em março de 1919, em Genebra, e tem como membros as sociedades nacionais de química. A IUPAC é a autoridade reconhecida no desenvolvimento de padrões para a denominação dos compostos químicos, mediante o seu Comitê Interdivisional de Nomenclatura e Símbolos (Interdivisional Committee on Nomenclature and Symbols).

O sistema de nomeação dos compostos químicos é denominado *Nomenclatura IUPAC*. As regras para se nomear um composto e as recomendações menos extensas são publicadas regularmente no *Journal of Pure and Applied Chemistry*.

#### 14.1. Objetivos da nomenclatura química

A função primária da nomenclatura química é garantir que cada nome se refira a uma única substância. O [ref. 26] número CAS é um exemplo de nome/designação que não atende a essa função: cada um se refere a um único composto simples, mas nenhum contém informação sobre a estrutura ou fórmula química. Por exemplo: podemos adicionar [7647-14-5] à alimentação, mas não [133-43-9], pois a primeira forma/numeração é o cloreto de sódio, e a segunda é o cianeto de sódio.

Um nome comum muitas vezes será suficiente para identificar um composto num conjunto particular de circunstâncias. A palavra “sal” deve ser bem explicitada em relação à aplicação com o tipo e fórmula química/nome. Pelas regras da nomenclatura estabelecida pela IUPAC para compostos inorgânicos, a fórmula do sal de cozinha é NaCl. Isso impede que qualquer outro sal seja confundido com o NaCl, por exemplo, o cianeto de sódio que também é um sal.

## 14.2. Alguns aspectos do desenvolvimento histórico

Os nomes usados pelos alquimistas para vários compostos químicos não estavam efetivamente de acordo com os objetivos da nomenclatura IUPAC.

O primeiro sistema “moderno” de nomenclatura surgiu ao mesmo tempo que o de distinção por Lavoisier entre elementos e compostos, no século XVIII. O químico francês Louis-Bernard Guyton de Morveau publicou suas recomendações em 1782, esperando que seu “método constante de denominação” iria “ajudar a inteligência e aliviar a memória”. O sistema foi refinado com a colaboração de Berthollet, de Fourcroy e Lavoisier, e promovido posteriormente num livro-texto. O projeto foi exposto por Berzelius, que adaptou as ideias para a língua alemã. As recomendações de Guyton cobriam apenas o que hoje conheceríamos como compostos inorgânicos. Com a expansão massiva da química orgânica por volta do final do século XIX e um maior entendimento das estruturas dos compostos orgânicos, a necessidade por um sistema de nomenclatura menos *ad hoc* foi sentida; assim, as ferramentas teóricas se tornaram disponíveis para tornar isto possível. Uma conferência internacional ocorreu em Genebra no ano de 1892, pelas sociedades de químicas nacionais, que aceitaram amplamente as propostas de padronização levantadas. Uma comissão foi formada em 1913 pelo Conselho Internacional de Associações de Sociedades de Química, mas seu trabalho foi interrompido pela Primeira Guerra.

Após a guerra, a tarefa passou para a recém-formada IUPAC, que inicialmente indicou comissões para nomenclatura orgânica, inorgânica e bioquímica, em 1921, e continua a fazê-lo até hoje em dia. ([http://pt.wikipedia.org/wiki/Nomenclatura\\_IUPAC](http://pt.wikipedia.org/wiki/Nomenclatura_IUPAC))

Nomes como “pó de Algarrotti”, “sal de Alembroth”, “água fagedênica” ou “colcotar” nada revelavam sobre os componentes de um produto químico, ou sobre a relação entre os diferentes produtos. Termos como “óleo de tártaro pelo sino”, “óleo de vitríolo”, “manteiga de antimônio” ou “flores de zinco” são ainda mais indesejáveis, porque nos conduzem a ideias erradas. Longe de se relacionarem com óleo, manteiga ou flores, tais produtos são, em sua maior parte, venenos altamente tóxicos (violentos).



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 15

### Nomenclaturas da Iupac para compostos inorgânicos

Os compostos inorgânicos estão agrupados em famílias químicas segundo a sua estrutura, ou seja, de acordo com determinados grupos de átomos neles existentes, os quais são responsáveis pelos seus comportamentos químicos.

Assim, foram estabelecidas as seguintes famílias: **óxidos; ácidos; hidróxidos; sais; hidretos**.

O nome do composto vem em função da família química a que pertence de acordo com regras de nomenclatura da Iupac.

#### 15.1. Nomenclatura Iupac para as classes de compostos inorgânicos

##### Nomenclatura dos óxidos

Os óxidos são compostos binários formados por oxigênio e outro elemento químico, podendo ser tanto de natureza iônica como molecular.

Os **óxidos iônicos** são formados por íons óxido ( $O^{2-}$ ) e íons metálicos nas devidas proporções estequiométricas, sendo o nome formado pelo termo *óxido seguido do nome do íon metálico* presente.

## Exemplos de óxidos metálicos

Fórmula química	Fórmula iônica	Nome
$\text{Na}_2\text{O}$	$(\text{Na}^+)_2\text{O}^{2-}$	óxido de sódio
$\text{MgO}$	$\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$	óxido de magnésio
$\text{ZnO}$	$\text{Zn}^{2+}\text{O}^{2-}$	óxido de zinco
$\text{CuO}$	$\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}$	óxido de cobre (II)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$	óxido de ferro (III)

Os **óxidos moleculares** são formados por moléculas em que contém, além do elemento oxigênio, um elemento não metálico, tendo o seu nome o termo **óxido** seguido *do nome do não metal*, acrescentando um *prefixo indicativo do número de átomos de oxigênio ou do não metal* presentes na molécula, podendo ser mono-, di-, tri- etc.

## Exemplos de óxidos moleculares

Fórmula química	Nome
$\text{CO}$	monóxido de carbono
$\text{CO}_2$	dióxido de carbono
$\text{SO}_2$	dióxido de enxofre
$\text{SO}_3$	trióxido de enxofre
$\text{SiO}_2$	dióxido de silício
$\text{N}_2\text{O}_4$	tetróxido de dinitrogênio

Pode haver casos em que os óxidos tenham presente em sua fórmula o íon  $\text{O}_2^{2-}$ , o **íon superóxido**.

## Exemplos de peróxidos moleculares

Fórmula química	Fórmula iônica	Nome
$\text{Na}_2\text{O}_2$	$(\text{Na}^+)_2\text{O}_2^{2-}$	peróxido de sódio
$\text{CaO}_2$	$\text{Ca}^{2+}\text{O}_2^{2-}$	peróxido de cálcio
$\text{H}_2\text{O}_2$	$(\text{H}^+)_2\text{O}_2^{2-}$	peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio, não sendo um composto iônico, mas sim molecular, tem o seu nome escrito de acordo com as regras utilizadas para as fórmulas iônicas.

## Nomenclatura dos ácidos

Os ácidos são designados **hidrácidos** caso sejam substâncias formadas por hidrogênio e não metais, ou **oxoácidos** no caso de conter oxigênio e não metais.

Em meio aquoso, tais moléculas sofrem uma ionização, com extensão variável consoante a força do ácido, originando íons hidrogênio ( $H^+$ ) isto é, prótons, e íons correspondentes ao resto da molécula.

### Ácidos inorgânicos e equação de ionização

Substância molecular	Equação de ionização
HCl (cloreto de hidrogênio)	ácido clorídrico: $HCl(aq) \rightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
HClO (hipoclorito de hidrogênio)	ácido hipocloroso: $HClO_{(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + ClO^-_{(aq)}$
HClO <sub>2</sub> (clorito de hidrogênio)	ácido cloroso: $HClO_{2(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + ClO^-_{2(aq)}$
HClO <sub>3</sub> (clorato de hidrogênio)	ácido clórico: $HClO_{3(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + ClO^-_{3(aq)}$
HClO <sub>4</sub> (perclorato de hidrogênio)	ácido perclórico: $HClO_{4(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + ClO^-_{4(aq)}$
HNO <sub>3</sub> (nitrato de hidrogênio)	ácido nítrico: $HNO_{3(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (fosfato de hidrogênio)	ácido fosfórico: $H_3PO_{4(aq)} \rightarrow 3 H^+_{(aq)} + PO^{3-}_{4(aq)}$
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (sulfito de hidrogênio)	ácido sulfuroso: $H_2SO_{3(aq)} \rightarrow 2 H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{3(aq)}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (sulfato de hidrogênio)	ácido sulfúrico: $H_2SO_{4(aq)} \rightarrow 2 H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$

Por definição, *ácida é toda substância que em solução aquosa se dissocia em íons*, fornece prótons. A nomenclatura do ácido:

- quando o nome do ácido termina em **"ídrico"**, o nome do ânion termina em **"eto"**; exemplo: ácido clorídrico e cloreto;
- quando o nome do ácido termina em **"ico"**, o nome do ânion termina em **"ato"**; exemplo: ácido acético e acetato;
- quando o nome do ácido termina em **"oso"**, o nome do ânion termina em **"ito"**; exemplo: ácido hipocloroso e hipoclorito.

Algumas vezes, o mesmo não metal forma ácidos diferentes e, desse modo, haverá um número diferente de átomos de oxigênio presentes na molécula diferente.

Se forem apenas dois os ácidos que divergem no número de átomos de oxigênio, o mais oxigenado termina em **"ico"** e o menos oxigenado termina em **"oso"**. Se forem mais de dois os ácidos nessas condições, para fins de distinguí-los, acrescenta-se ao respectivo nome o prefixo **"hipo"** para o que tiver menos átomos de oxigênio, e o prefixo **"per"** para o que tiver mais átomos de oxigênio. Exemplo: ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) e ácido perclórico ( $\text{HClO}_3$ ).

## Nomenclatura dos hidróxidos

Os hidróxidos são constituídos por íons metálicos (cátions) e íons hidróxidos (ânions)  $\text{OH}^-$ , possuindo em soluções aquosas propriedades básicas ou alcalinas.

O seu nome forma-se acrescentando ao termo *hidróxido* o *nome do cátion metálico* presente.

Por definição, base é toda a substância que em solução aquosa origine íons hidróxidos,  $\text{OH}^-$ , embora numa definição mais abrangente base seja toda a substância que atue como um "aceitador" (receptor) de prótons.

## Fórmulas química, iônica e nome de hidróxidos

Fórmula química	Fórmula iônica	Nome
$\text{NaOH}$	$\text{Na}^+\text{OH}^-$	hidróxido de sódio
$\text{KOH}$	$\text{K}^+\text{OH}^-$	hidróxido de potássio
$\text{Mg(OH)}_2$	$\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2^-$	hidróxido de magnésio
$\text{Ca(OH)}_2$	$\text{Ca}^{2+}(\text{OH})_2^-$	hidróxido de cálcio
$\text{Al(OH)}_3$	$\text{Al}^{3+}(\text{OH})_3^-$	hidróxido de alumínio

## Nomenclatura dos sais

Os sais são compostos iônicos constituídos por cátions, excetuando o íon hidrogênio ( $\text{H}^+$ ), e por ânions, excetuando o íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ ).

O nome de um sal é obtido acrescentando ao *nome do ânion* + de + o *nome do cátion*.

### Fórmulas química, iônica e nome de sais

Fórmula química	Ânion presente	Cátion presente	Nome
KCl	Cl <sup>-</sup> – íon cloreto	K <sup>+</sup>	cloreto de potássio
CuSO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – íon sulfato	Cu <sup>2+</sup>	sulfato de cobre (II)
NaNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – íon nitrato	Na <sup>+</sup>	nitrato de sódio
PbCO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> – íon carbonato	Pb <sup>2+</sup>	carbonato de chumbo
CaF <sub>2</sub>	F <sup>-</sup> – íon fluoreto	Ca <sup>2+</sup>	fluoreto de cálcio
AlPO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> – íon fosfato	Al <sup>3+</sup>	fosfato de alumínio
ZnBr <sub>2</sub>	Br <sup>-</sup> – íon brometo	Zn <sup>2+</sup>	brometo de zinco

Se a estrutura cristalina de um sal não contiver moléculas de água incorporadas ele é denominado **sal anidro**. É o caso dos sais citados no quadro anterior.

Se a estrutura possuir moléculas de água incorporadas este é denominado *x-hidratado* ( $x = \text{mono, di, tri, ...}$ ). O nome desses sais é igual ao dos sais anidros, mas acrescido do prefixo indicativo do número de moléculas de água representadas na fórmula química.

### Fórmulas química de sais inorgânicos hidratados

Fórmula química	Nome
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	cloreto de cobre (II) di-hidratado
MnSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	sulfato de manganês tetra-hidratado
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	nitrato de magnésio hepta-hidratado
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	cloreto de ferro (III) hexa-hidratado
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	sulfato de cobre (II) penta-hidratado



## Nomenclatura dos hidretos

Os hidretos são compostos, alguns de natureza iônica, outros de natureza molecular, dependendo da ligação estabelecida entre os átomos, função da diferença de eletronegatividade entre eles.

Um hidreto iônico caracteriza-se pela presença do íon hidreto, ânion  $\text{H}^-$ , acompanhado de um cátion metálico, sendo o seu nome formado através da adição ao termo *hidreto* o nome do *cátion metálico* (*hidreto de*) presente na substância.

## Fórmulas química e iônica, e nome de hidretos iônicos

Fórmula química	Fórmula iônica	Nome
$\text{NaH}$	$\text{Na}^+ \text{H}^-$	hidreto de sódio
$\text{KH}$	$\text{K}^+ \text{H}^-$	hidreto de potássio
$\text{CaH}_2$	$\text{Ca}^{2+} (\text{H}^-)_2$	hidreto de cálcio

Hidreto molecular é aquele em que a diferença de eletronegatividade entre o átomo de hidrogênio e o átomo metálico a que se liga determina a formação de uma ligação covalente, sendo a fórmula química igual à fórmula molecular. O nome é obtido acrescentando o nome do *átomo metálico* ao termo *hidreto*.

### Fórmula química e nome de hidretos moleculares

Fórmula química	Nome
$\text{LiH}$	hidreto de lítio
$\text{BeH}_2$	hidreto de berílio
$\text{BH}_3$	hidreto de boro



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 16

### Nomenclaturas dos compostos orgânicos

A nomenclatura oficial para compostos orgânicos começou a ser criada em 1892, em um congresso internacional em Genebra. Desde então, as regras da nomenclatura sistemática de compostos orgânicos vêm sendo continuamente aprimoradas. Tais regras são muito abrangentes e, por vezes, de uso complexo em consequência das variações possíveis em estruturas orgânicas.

Nas descrições das regras de nomenclatura para compostos orgânicos aparecem as terminologias função orgânica e grupo funcional, as quais significam:

**função orgânica:** é um conjunto de substâncias com propriedades químicas semelhantes (propriedades funcionais);

**grupo funcional:** é o átomo ou grupo de átomos responsável pelas propriedades químicas dos compostos pertencentes a uma determinada função química.

Apesar de a Nomenclatura Iupac ser a oficial, ainda existe uma não oficial (nome não sistemático). Mais de um século após a primeira reunião da Iupac visando à unificação das regras de nomenclatura, muitos nomes triviais ainda persistem e alguns são aceitos pela Iupac.

## 16.1. Fundamentos da nomenclatura para compostos orgânicos

Segundo as regras, o nome de um composto orgânico é formado unindo três fragmentos:

PREFIXO + AFIXO + SUFIXO

**Prefixo:** indica o número de átomos de carbono pertencentes à [ref. 3] cadeia principal.

1C = met	6C = hex	11C = undec
2C = et	7C = hept	12C = dodec
3C = prop	8C = oct	13C = tridec
4C = but	9C = non	15C = pentadec
5C = pent	10C = dec	20C = eicos

**Infixo ou afixo:** indica o tipo de ligação entre os carbonos:

todas simples = an	duas duplas = dien
uma dupla = en	três duplas = trien
uma tripla = in	duas triplas = diin

**Sufixo:** indica a função química do composto orgânico:

Função	Sufixo
hidrocarboneto	o
álcool	ol
aldeído	al
cetona	ona
ácido carboxílico	oico
amina	amina
éter	óxi

## 16.2. Regras de nomenclatura

A nomenclatura dos compostos orgânicos será apresentada com base nas regras estabelecidas pela IUPAC para os hidrocarbonetos em geral e para as principais funções orgânicas.

### 16.2.1. Hidrocarbonetos ( $C_xH_y$ )

Os hidrocarbonetos são constituídos exclusivamente por carbono e hidrogênio, portanto possuem fórmula geral:  $C_xH_y$ .

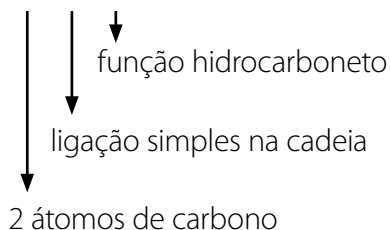
Os hidrocarbonetos são muito importantes porque formam o “esqueleto” das demais funções orgânicas. Eles estão divididos em várias classes, dentre as quais merecem destaque: alcanos, alcenos (alquenos), alcinos (alquinos), alcadienos, cicloalcanos, cicloalcenos e hidrocarbonetos aromáticos.

#### a) Nomeclatura dos alcanos de cadeia normal

Conforme já mencionado, para nomearmos o hidrocarboneto deve-se juntar o prefixo + o infixo + o sufixo “o”. Por exemplo: metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano etc.

Por exemplo:

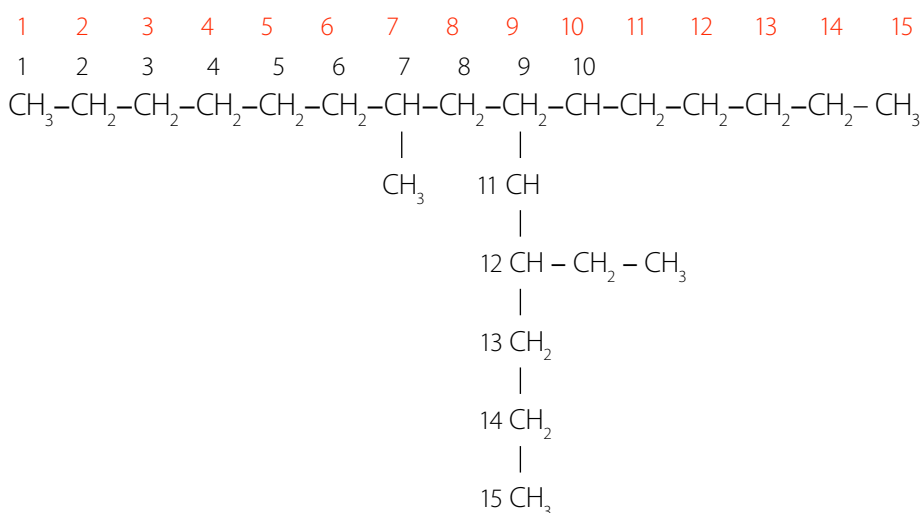
$CH_3 - CH_3$  – etano: **et an o**



## b) Nomenclatura dos alcanos ramificados<sup>2</sup>

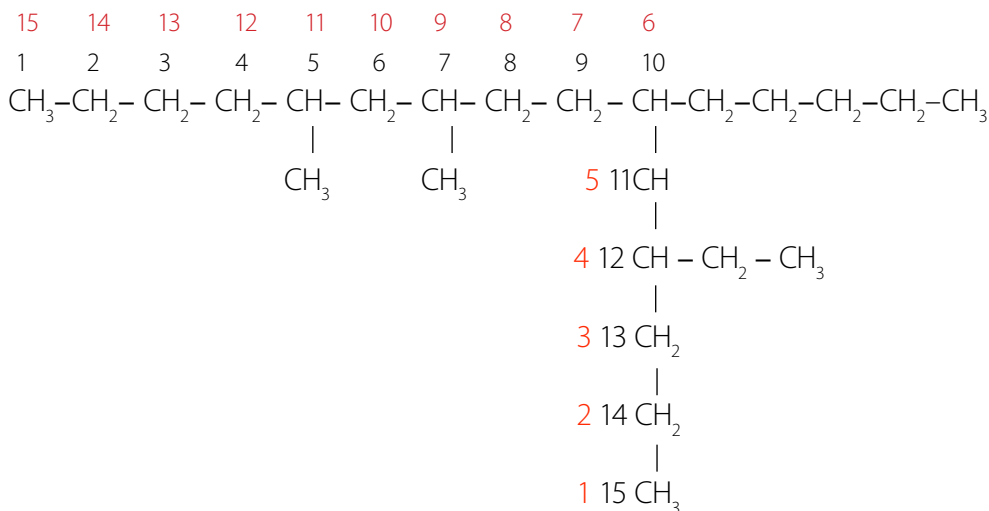
Para dar nome a um alcano ramificado, basta você seguir as seguintes regras estabelecidas pela Iupac:

1) Considerar como cadeia principal a cadeia carbônica mais longa possível; se há mais de uma cadeia de mesmo comprimento, escolha como cadeia principal a mais ramificada.



- 
- 2 **Grupos ou Grupamentos derivados dos alcanos. Grupamento:** é a estrutura que resulta ao se retirar um ou mais átomos de uma molécula. Grupamento alquil(a) ou alcoil(a) é o grupamento formado a partir de um alcano pela retirada de um átomo de hidrogênio. Apesar de a palavra radical ser muito usada, atualmente ela é considerada errada. O nome correto é grupo ou grupamento: grupo metil (correto), radical metil (errado).

2) Numerar a cadeia principal de forma que as ramificações recebam os menores números possíveis: [ref. 32] regra dos menores números.



3) Elaborar o nome do hidrocarboneto citando as ramificações em ordem alfabética, precedidos pelos seus números de colocação na cadeia principal e finalizar com o nome correspondente à cadeia principal.

4-**etil**, 9,11-dim**etil**pentadecano

4) Os números devem ser separados uns dos outros por vírgulas.

4-etil, 9,11-dimetilpentadecano

5) Os números devem ser separados das palavras por hífen.

4-etil, 9,11-dimetilpentadecano

No caso de haver dois, três, quatro etc. grupos iguais ligados na cadeia principal, devem ser utilizados os prefixos di, tri, tetra etc. na frente dos nomes

dos grupos. Os prefixos di, tri, tetra, iso, sec, terc, neo não são levados em consideração na colocação dos nomes em ordem alfabética.

4-etil, 9,11-dimetilpentadecano

### c) Nomenclatura dos alcenos ou olefinas

Alcenos, alquenos, olefinas ou hidrocarbonetos etenilênicos são hidrocarbonetos de cadeia aberta (acíclicos) contendo **uma única dupla ligação**. Possuem fórmula geral  $C_nH_{2n}$ .

A nomenclatura dos alcenos, tanto de cadeia normal como de cadeia ramificada, é muito semelhante à utilizada para os alcanos. Troca-se a terminação **"ano"** por **"eno"**.

- 1) A cadeia principal é a mais longa que contém a dupla ligação.
- 2) A numeração da cadeia principal é sempre feita **a partir da extremidade mais próxima da dupla ligação**, independentemente das ramificações presentes na cadeia. No nome do alceno a posição da dupla é dada pelo número do primeiro carbono da dupla; esse número é escrito antes do nome do alceno.
- 3) Se houver mais de uma possibilidade para a cadeia principal adota-se a regra dos menores números.

### d) Nomenclatura dos alcinos ou alquinos

Alcinos, alquinos ou hidrocarbonetos acetilênicos são hidrocarbonetos **acíclicos contendo uma única ligação tripla**. Possuem fórmula geral  $C_nH_{2n-2}$ .

Sua nomenclatura, tanto de cadeia normal como de cadeia ramificada, é semelhante à utilizada para os alcanos. Troca-se a terminação **"ano"** por **"ino"**.

- 1) A cadeia principal é a maior cadeia que contenha a ligação tripla.

2) A numeração da cadeia é feita a partir da extremidade mais próxima da ligação tripla. (As outras regras vistas para os alcenos também valem para os alcinos).

### e) Nomenclatura dos alcadienos

São hidrocarbonetos acíclicos (cadeia aberta) contendo duas duplas ligações. Possuem fórmula geral:  $C_n H_{2n-2}$ .

A nomenclatura dos alcadienos de cadeia normal e de cadeia ramificada tem as seguintes regras:

- 1) A nomenclatura IUPAC é feita com a terminação **"dieno"**.
- 2) A cadeia principal é a mais longa possível e deve conter as duas duplas ligações.
- 3) A numeração da cadeia se inicia pela extremidade mais próxima das duplas ligações de forma que as duplas ligações fiquem com os menores números possíveis.
- 4) Em caso de empate na posição das duplas ligações, deve-se numerar a cadeia de forma que as ramificações fiquem com os menores números possíveis.

### f) Nomenclatura dos ciclanos ou cicloalcanos ou cicloparafinas

São hidrocarbonetos de cadeia cíclica (fechada) e saturada (ausência de dupla ou tripla ligação). Possuem fórmula geral  $C_n H_{2n}$  onde "n" deve ser maior ou igual a 3.

A nomenclatura dos ciclanos de cadeia normal e de cadeia ramificada tem as seguintes regras:

- 1) O nome é dado adicionando-se o prefixo **"ciclo"** ao nome do alcano correspondente;



- 2) Quando a cadeia for ramificada, a numeração da cadeia se inicia a partir da ramificação mais simples e segue-se o sentido horário ou anti-horário, de maneira a se respeitar a regra dos menores números;
- 3) As ramificações devem ser citadas em ordem alfabética.

### g) Nomenclatura dos ciclenos ou cicloalquenos ou ciclo-olefinas

São hidrocarbonetos cíclicos com uma dupla ligação. A fórmula geral é  $C_n H_{2n-2}$ .

A nomenclatura dos ciclenos de cadeia normal e de cadeia ramificada tem as seguintes regras:

- 1) O nome é dado adicionando-se o prefixo **“ciclo”** ao nome do alceno correspondente;
- 2) Quando a cadeia for ramificada, a numeração da cadeia se inicia a partir do carbono da ligação dupla (a dupla deve ficar entre o carbono 1 e 2) e segue-se o sentido horário ou anti-horário, de maneira a se respeitar a regra dos menores números;
- 3) As ramificações devem ser citadas em ordem alfabética.

### h) Nomenclatura dos hidrocarbonetos aromáticos

São os hidrocarbonetos que possuem um ou mais anéis benzênicos, que também são chamados de anéis aromáticos.

- 1) A nomenclatura IUPAC considera os hidrocarbonetos aromáticos como derivados do benzeno.
- 2) Quando o anel benzênico possui mais de uma ramificação, a numeração da cadeia é iniciada a partir da ramificação mais simples e segue-se o sentido horário ou anti-horário, de maneira a se respeitar a regra dos menores números.
- 3) Quando o anel benzênico possuir **duas** ramificações, iguais ou diferentes, pode-se usar a nomenclatura *orto*, *meta*, *para*, em vez de numerar o anel ben-

zênico. A posição 1,2 passa a ser indicada por *orto* ou simplesmente por “*o*”, a posição 1,3 passa a ser indicada por *meta* ou simplesmente por “*m*” e, finalmente, a posição 1,4 passa a ser indicada por *para* ou simplesmente por “*p*”.

4) As ramificações devem ser citadas em ordem alfabética.

## 16.2.2. Nomenclatura das principais funções orgânicas

### a) Álcool – (R – OH) (OH ligado a carbono saturado)

em que R = grupo ou grupamento orgânico.

*Nomenclatura oficial da Iupac:*

- 1) Troca-se a terminação do hidrocarboneto correspondente por “**ol**”.
- 2) A cadeia principal é a maior fila de átomos de carbono que contenha a hidroxila.
- 3) Quando houver mais de uma possibilidade para a posição da hidroxila, esta deve ser numerada.
- 4) A numeração da hidroxila se inicia pela extremidade mais próxima da mesma. Em moléculas complexas, a hidroxila pode ser considerada como uma ramificação chamada hidróxi. Nos álcoois insaturados, a regra estabelece que se destaque a posição da insaturação + hidrocarboneto correspondente + posição do OH + **ol**. Para diálcool (terminação: **diol**); triálcool (terminação: **triol**) etc.

*Nomenclatura usual:* palavra álcool + nome do grupo ligado à hidroxila + terminação **ico**. Exemplo: álcool etílico.

### b) Éter (R – O – R' ou Ar – O – Ar)

em que R = grupo ou grupamento orgânico; Ar = anel aromático ou benzênico.

*Nomenclatura oficial da Iupac:* nome do grupo menor seguido do sufixo óxi + hidrocarboneto correspondente ao grupo maior.

*Nomenclatura usual:* palavra éter e o nome do grupo menor + o nome do grupo maior + sufixo **ico**. Exemplo: éter etílico.

### c) Fenol (Ar – OH)

*Nomenclatura oficial da Iupac:* prefixo **hidroxi** + nome do hidrocarboneto.

Havendo necessidade de numeração, esta se inicia pela hidroxila e segue o sentido dos menores números. O número "1" atribuído à hidroxila pode ser omitido.

*Nomenclatura usual:* hidroxibenzeno é chamado de **fenol** e todos os outros fenóis são considerados como seus derivados.

### d) Aldeído (H – COH ou R – COH ou Ar – COH)

*Nomenclatura oficial da Iupac:* troca-se a terminação do hidrocarboneto correspondente por **al**. A numeração se inicia pelo carbono do grupo funcional.

*Nomenclatura usual:* os aldeídos possuem nomes usuais correspondentes aos dos ácidos carboxílicos: **metanal** (aldeído **fórmico** ou **formaldeído**); **etanal** (aldeído **acético** ou **acetaldeído**); **etanodial** (aldeído oxálico ou axaldeído); fenil-metanal (aldeído benzoico ou benzaldeído) etc.

### e) Cetona (R – CO – R' ou R – CO – Ar ou Ar – CO – Ar)

*Nomenclatura oficial da Iupac:* troca-se a terminação do hidrocarboneto correspondente por **ona**. A numeração da cadeia se inicia pela extremidade mais próxima da carbonila (-CO-). As cetonas insaturadas têm o nome iniciado pela posição da insaturação + hidrocarboneto correspondente + posição da carbonila + **ona**.

*Nomenclatura usual:* nome do grupo menor seguido pelo do grupo maior e depois a palavra **cetona**.

### f) Ácido carboxílico ( $\text{H} - \text{COOH}$ ou $\text{R} - \text{COOH}$ ou $\text{Ar} - \text{COOH}$ )

*Nomenclatura oficial da Iupac:* troca-se a terminação do hidrocarboneto correspondente por **oico**. *Inicia-se pela palavra ácido* + hidrocarboneto correspondente + **oico**.

*Nomenclatura usual:* está relacionada com a origem do ácido ou de suas propriedades – ácido **metanoico** (ácido **fórmico**); ácido **etanoico** (ácido **acético**); ácido **propanoico** (ácido **propiónico**); ácido butanoico (ácido **butírico**); ácido etanodioico (ácido **oxálico**) etc.

### g) Éster ( $\text{H} - \text{COO} - \text{R}$ ou $\text{R} - \text{COO} - \text{R}$ ou $\text{Ar} - \text{COO} - \text{R}$ ou $\text{Ar} - \text{COO} - \text{Ar}$ )

*Nomenclatura oficial da Iupac:* substitui-se a terminação **oico** do ácido carboxílico correspondente por **ato** e acrescenta-se o nome do grupamento ligado ao oxigênio. O nome do grupamento deve terminar com **ila** e não com **il**. Ex.: metila, etila etc.

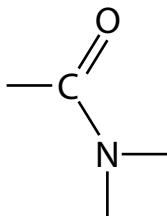
*Nomenclatura usual:* a exemplo dos aldeídos, está baseada na nomenclatura dos ácidos carboxílicos: **metanoato** = **formiato**; **etanoato** = **acetato**; **propanoato** = **propionato**.

### h) Amina ( $\text{R} - \text{NH}_2$ ou $\text{R} - \text{NH} - \text{R}'$ ou $\text{R} - \text{NR}' - \text{R}''$ )

*Nomenclatura oficial da Iupac:* nome do grupo ligado ao N + palavra **amina**. Os grupamentos ligados ao N devem ser colocados em ordem alfabética. Em moléculas complexas, o grupamento característico das aminas pode ser considerado uma ramificação chamada de **amino**.

i) **Amida** ( $\text{H} - \text{CONH}_2$  ou  $\text{R} - \text{CONH}_2$  ou  $\text{Ar} - \text{CONH}_2$ ; ou  $\text{H} - \text{CONH} - \text{R}'$  ou  $\text{R} - \text{CONH} - \text{R}'$  ou  $\text{Ar} - \text{CONH} - \text{R}'$ ; ou  $\text{H} - \text{CONR}' - \text{R}''$  ou  $\text{R} - \text{CONR}' - \text{R}''$  ou  $\text{Ar} - \text{CONR}' - \text{R}''$ )

São compostos que apresentam o seguinte grupo funcional:



*Nomenclatura oficial da Iupac:* troca-se a terminação **oico** do ácido carboxílico correspondente por **amida**.

j) **Nitrila** ( $\text{R} - \text{CN}$  ou  $\text{Ar} - \text{CN}$ )

*Nomenclatura oficial da Iupac:* Dá-se o nome do hidrocarboneto correspondente, acrescentando-lhe a terminação **nitrila** (hidrocarboneto correspondente + **nitrila**).

*Nomenclatura usual:* **cianeto de** (nome do grupamento ligado ao  $-\text{CN}$ ).

k) **Nitrocompostos** ( $\text{R} - \text{NO}_2$  ou  $\text{Ar} - \text{NO}_2$ )

*Nomenclatura oficial da Iupac:* usa-se o prefixo **nitro** antecedendo o nome do hidrocarboneto que origina o nitrocomposto (**nitro** + hidrocarboneto correspondente).

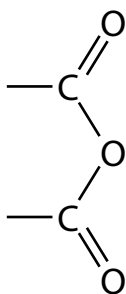
**l) Haleto orgânico** (compostos derivados dos hidrocarbonetos pela substituição de um ou mais hidrogênios por halogênios – F, Cl, Br, I)

*Nomenclatura oficial da Iupac:* os haletos são considerados como derivados dos hidrocarbonetos correspondentes. O nome do halogênio antecede ao nome do hidrocarboneto como se fosse um grupamento qualquer. Se na cadeia existir apenas halogênios como ramificações, a numeração da cadeia se inicia pela extremidade mais próxima destes, mas se existir qualquer outro grupo ligado à cadeia principal, a numeração se inicia pela extremidade onde seja possível se obter os menores números possíveis.

*Nomenclatura usual:* usa-se as palavras cloreto de, brometo de etc., seguidas do nome do grupamento orgânico ligado ao halogênio.

### m) Anidrido

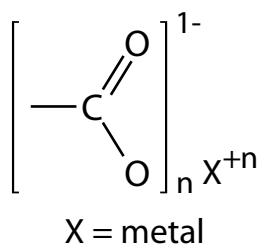
São compostos que apresentam o seguinte grupo funcional:



Os anidridos são considerados como derivados dos ácidos carboxílicos. Nos anidridos com cadeias carbônicas iguais, deve-se mencionar o nome do ácido correspondente, precedido da palavra **anidrido**. Quando o anidrido possuir cadeias diferentes, deve-se escrever primeiro o nome do menor ácido existente.

## n) Sal orgânico

Compostos que apresentam o seguinte grupo funcional:

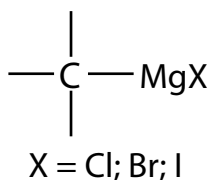


*Nomenclatura oficial da Iupac:* substitui-se a terminação **oico** do ácido carboxílico correspondente por **ato** e acrescenta-se o nome do metal ligado ao oxigênio.

*Nomenclatura usual:* Está baseada na nomenclatura usual dos ácidos carboxílicos – **metanoato** = **formiato**; **etanoato** = **acetato**; **propanoato** = **propionato**.

## o) Compostos de Grignard

Compostos que apresentam o seguinte grupo funcional:



*Nomenclatura oficial da Iupac:* usa-se o nome do haleto (cloreto, brometo, iodeto) de (grupo ligado ao Mg) + **magnésio**.

p) **Ácidos sulfônicos** ( $R - SO_3H$  ou  $Ar - SO_3H$ )

*Nomenclatura oficial da Iupac:* **ácido** + (nome do hidrocarboneto correspondente) + **sulfônico**.

q) **Tiol ou tioálcool** ( $R - SH$ )

O oxigênio da função álcool é substituído pelo enxofre.

*Nomenclatura oficial da Iupac:* o prefixo **tio** indica a substituição de um oxigênio por um enxofre. A nomenclatura é semelhante à dos álcoois correspondentes, trocando-se a terminação **ol** por **tiol**.

*Nomenclatura usual:* o grupo  $-SH$  é denominado **mercaptana**: (nome do grupo) + **mercaptana**.

r) **Tioéter** ( $R - S - R'$  ou  $Ar - S - Ar$ )

O oxigênio da função éter é substituído pelo enxofre.

*Nomenclatura oficial da Iupac:* o prefixo **tio** indica a substituição de um oxigênio por um enxofre. A nomenclatura é semelhante à dos éteres correspondentes, trocando-se a terminação **óxi** por **tio**.



## Referências bibliográficas

SACKS, O. W. *Tio Tungstênio: memórias de uma infância química*. Trad. Laura Teixeira Motta. São Paulo: Companhia das Letras, 2002.

RUSSEL, J. B. *Química Geral*. Trad. Marcia Guekezian et al. v.1-2. 2.ed. São Paulo: Makron Books, 1994.

PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. *Química uma abordagem do cotidiano*. 4.ed. v.1-3. São Paulo: Moderna, 2006.

RUIZ, A. G.; GUERRERO, J. A. C. *Química*. Trad. Giovanni S. Crisci. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2002.

VANIN, J. A. *Alquimistas e químicos: o passado, o presente e o futuro*. São Paulo: Moderna, 2005.

LAVOISIER, A.-L. *Tratado elementar de Química*. Trad. Fúlvio Lubisco. São Paulo: Madras, 2007.

DICIONÁRIO DA LÍNGUA PORTUGUESA. Enciclopédia Barsa Universal, São Paulo: Barsa Planeta Internacional Ltda., 2010. (volume 2).

MACHADO, A. H. *Aula de química: discurso e conhecimento*. Ijuí: Ed. Unijuí, 1999.

VIGOTSKY, L. S. *A construção do pensamento e da linguagem*. Trad. Paulo Bezerra. São Paulo: Martins Fontes, 2000. (Coleção Psicologia e Pedagogia).



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Parte IV

# Reações químicas: aspectos relevantes

*VÂNIA MARTINS NOGUEIRA*

Doutora em Química. Professora-assistente do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp – Araraquara

*CAMILA SILVEIRA DA SILVA*

Doutora em Educação para a Ciência pela Faculdade de Ciências da Unesp – Bauru.  
Professora bolsista do Instituto de Química da Unesp – Araraquara

*OLGA MARIA MASCARENHAS FARIA OLIVEIRA*

Livre-docente em Bioquímica. Professora adjunta do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química do Instituto de Química da Unesp – Araraquara



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Apresentação

Esta parte do livro aborda o tema *reações químicas* a partir de uma reflexão sobre os princípios utilizados para diferenciar os tipos de fenômenos de transformações que ocorrem em toda parte e a todo momento. As reações químicas são caracterizadas pelas transformações de reagentes em produtos, sendo que reagentes e produtos têm propriedades químicas diferentes, podendo ser acompanhadas também de processos tipicamente físicos (liquefação, vaporização e condensação dos produtos). O desenvolvimento desta parte do livro busca fornecer subsídios do ponto de vista qualitativo para representação das reações químicas usando simbologia própria da ciência Química e identificação dos tipos de reação. Do ponto de vista quantitativo, através da aplicação das leis de conservação de massa e da identidade das espécies químicas presentes numa determinada reação, este texto fornece subsídios para o balanceamento dos diferentes tipos de equações químicas, base da Estequiometria química. Finalizando, abordamos dois aspectos fundamentais relacionados com as reações químicas: (1) por que elas ocorrem; e (2) com que velocidade elas se processam. O primeiro aspecto está relacionado com a variação de energia que acompanha a reação numa dada condição experimental, objeto de estudo da Termodinâmica Química. O segundo aspecto está relacionado com a velocidade que a reação química se processa e o caminho envolvido na transformação de reagentes em produtos, tópicos que são objetos de estudo da Cinética Química.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Introdução

A forma mais comum de definir química é: ciência que trata das substâncias da natureza, dos elementos que a constituem, de suas características, de suas propriedades combinatórias, de processos de obtenção, de suas aplicações e de sua identificação.

A ciência Química pode ser pensada como uma atividade/estudo de uma pessoa que quer entender a matéria, a sua composição e as suas transformações. Isso pode ser realizado de duas formas: (1) utilizar conhecimentos químicos já estabelecidos para o entendimento do processo; ou (2) estudar um processo inédito; a pessoa propõe executar uma nova reação para a transformação, gerando um novo conhecimento químico. Em ambos os casos a pessoa estará “fazendo química”.

Esta parte do livro abordará os tópicos: (a) *Transformações da matéria*; (b) *Tipos de reações e reatividade*; (c) *Reação química em solução aquosa*, precipitação, ácido-base e óxido-redução; (d) *Estequiometria e balanceamento das equações das reações químicas*; (e) *Por que ocorrem as reações químicas?* Termoquímica, termodinâmica e espontaneidade das reações; (f) *Energia e suas relações com as mudanças químicas*; (g) *Cinética química*. Energia de ativação, leis de velocidades das reações, e fatores que influem nas velocidades das reações.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 17

### As transformações

A matéria que nos rodeia está em constante mudança, sofrendo inúmeras transformações. A madeira e o carvão que queimam, um copo que parte, a água que evapora ou solidifica, o gelo das calotas polares que funde, o ferro que enferruja, os foguetes que explodem, os seres mortos que apodrecem. Tudo isto são exemplos de transformações que ocorrem todos os dias. Toda matéria se transforma continuamente e esta é uma constante manifestação da natureza.

As transformações são usualmente classificadas em três categorias, muito embora a separação entre elas seja bastante tênue:

1) Transformações físicas: quando muda a forma, o tamanho, o movimento ou o estado de agregação da matéria. A energia envolvida é geralmente pequena e a identidade da matéria é mantida. No caso de um copo de vidro que é quebrado, os cacos de vidros são formados por matéria com a mesma composição da que formava inicialmente o copo, ou seja, mesma natureza da matéria.

2) Transformações químicas: quando se obtém uma nova substância com propriedades diferentes das substâncias iniciais. Um exemplo típico de reação química que ocorre em nosso cotidiano é a combustão da mistura

de gás de cozinha (constituído principalmente por butano, formado por átomos de carbono e hidrogênio) e oxigênio do ar. Os produtos gasosos da reação, geralmente dióxido de carbono e água, embora tenham propriedades diferentes das dos reagentes, são formados pelos mesmos átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio presentes inicialmente nos reagentes. A energia absorvida ou liberada é maior que no caso das mudanças físicas.

3) Transformações nucleares: quando se modifica a constituição de um núcleo atômico. Nesse caso, é frequente que um elemento se transforme em outro, num processo conhecido como “transmutação nuclear”. Um exemplo típico desse tipo de transformação é a desintegração natural do urânio-238, que emite uma partícula alfa (núcleo de um átomo de hélio), transmutando-se num núcleo de tório-234. A quantidade de energia envolvida é enorme, milhares de vezes maior que as das transformações químicas.

4) As transformações espontâneas acontecem em uma direção determinada. Por exemplo:

- Quando uma pedra cai, toda a energia cinética se transforma em calor e a temperatura do lugar em que ela caiu se eleva ligeiramente. No entanto, não poderíamos imaginar que aquecendo o lugar onde se encontra uma pedra esta se elevaria até certa altura.
- Um pedaço de ferro em contato com a atmosfera acaba enferrujando. Nunca foi visto que, de maneira natural, a ferrugem se decompõe em um metal brilhante e oxigênio gasoso.

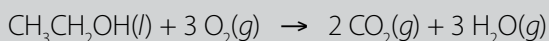
Diante disso, concluímos que existe uma direção para as transformações espontâneas ocorrerem. Depois de muitas observações chegou-se à conclusão

de que as transformações só ocorrem espontaneamente quando em um [\[ref. 34\]](#) sistema fechado, quando se passa de um estado mais ordenado para outro menos ordenado.

### Reações químicas e reversibilidade

A água presente em um copo evapora-se, passando para a atmosfera. A umidade presente no ar, ou seja, o vapor de água, pode condensar-se em uma superfície, como o lado externo de uma garrafa de água retirada da geladeira, retornando ao estado líquido. As mudanças de estado da água são, portanto, processos reversíveis.

Quando você quebra um copo, você consegue fazer com que ele volte à forma original? Não, por mais que tente. Processos que não podem retornar aos estados iniciais são chamados de processos irreversíveis. A queima de combustível é outro exemplo típico de processo irreversível. Ao ser queimado, o etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) se transforma em gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), como descreve a equação química:



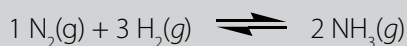
Após algum tempo, todo o álcool é consumido e a reação cessa, por falta de um dos reagentes: o etanol. Depois, não há como voltar ao estado inicial, já que gás carbônico e água não produzem etanol espontaneamente.



## Sistemas químicos reversíveis

A reversibilidade é uma característica da reação e está associada a condições como: temperatura, pressão e concentração dos reagentes. Algumas reações só são reversíveis sob condições específicas. A decomposição da água por eletrólise produz os gases oxigênio e hidrogênio, como consequência da passagem de corrente elétrica por água levemente acidificada. Uma vez separados os gases hidrogênio e oxigênio liberados na eletrólise, se misturados podem reagir explosivamente, caso haja o fornecimento de energia para iniciar o processo, produzindo novamente água. É importante notar que as propriedades dos gases isolados, hidrogênio e oxigênio gasosos, são totalmente diferentes das da substância água.

No entanto, muitas reações são facilmente reversíveis, e tão logo os produtos sejam formados, começam a reagir, produzindo novamente os reagentes. Isso acontece principalmente entre gases e soluções. Para indicar a reversibilidade, as equações são representadas com uma seta dupla com meia ponta cada ( $\rightleftharpoons$ ), indicando que as reações se processam nos dois sentidos. A equação a seguir, de produção da amônia, exemplifica reações de equilíbrio:

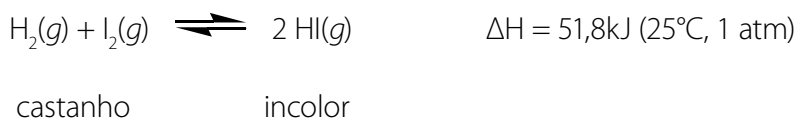


A natureza é repleta de sistemas reversíveis. É dessa forma que a hemoglobina captura o gás carbônico no pulmão, onde sua concentração é alta, e transporta para os tecidos, onde é liberado e utilizado nas reações biológicas. A hemoglobina volta até os pulmões e o ciclo se repete.

### 17.1. Transformações físicas versus transformações químicas

O conceito de reversibilidade é um parâmetro tradicionalmente utilizado para a diferenciação entre fenômeno físico e químico. Fenômenos físicos são aqueles que envolvem transformações reversíveis, consideradas superficiais e pouco profundas. Fenômenos químicos relacionam-se com as transformações irreversíveis, mais definitivas e profundas.

No entanto, a reversibilidade não é um critério científico de distinção dos diferentes fenômenos. Dobrar uma barra de ferro ou quebrar um vidro, por exemplo, são atos que não implicam em constituição de novas substâncias e tampouco são reversíveis. Por outro lado, a reação química de formação do HI tem sua reversão com a variação da temperatura facilmente observada, já que é uma reação endotérmica.

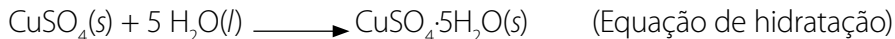
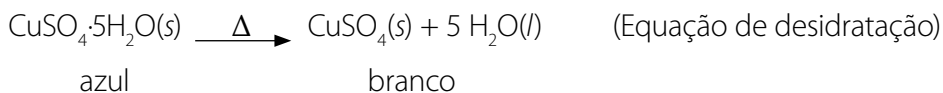


Distinguir as transformações físicas das químicas através da variação de propriedades macroscópicas das substâncias também pode acarretar problemas. A vaporização da água e a dissolução de açúcar em água apresentam grandes diferenças nas propriedades macroscópicas com relação às suas situações iniciais. No entanto, as mudanças de fase e as dissoluções não são usualmente classificadas como fenômenos químicos.

Mesmo do ponto de vista energético, os limites entre os fenômenos classificados comumente como físicos e químicos não são nada rígidos. Por exemplo, no processo de desidratação do sulfato de cobre, em que ocorre a mudança da cor azul intenso para branca, classificamos o fenômeno como físico ou químico?

O aquecimento do sulfato de cobre pentaidratado faz com que a água ligada no sulfato de cobre se evapore, desidratando o sal. Forma-se assim, o sulfato de cobre anidro branco. Inicialmente, poder-se-ia pensar que estava ocorrendo um fenômeno puramente físico, que envolveria apenas a vaporização de água contida no cristal úmido.

Ao se pingar algumas gotas de água no sal desidratado (sulfato de cobre anidro, coloração branca), este novamente absorve a água, e retoma a coloração azul, característica do hidrato. Sabendo-se que o hidrato é um cristal no qual a água está quimicamente ligada com o  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  numa proporção definida, fica evidente que a transformação que ocorre é também de natureza química! Um processo que aparentemente era de natureza puramente física (evaporação da água contida no sulfato de cobre úmido), na realidade apresenta também natureza química (quando a água se evapora do sulfato de cobre anidro, são rompidas ligações químicas no cristal). Podemos representar os processos de *desidratação* e *hidratação* do sulfato de cobre usando as equações que se seguem:



Portanto, conclui-se que o processo de desidratação e hidratação do sulfato de cobre envolve tanto um fenômeno químico (a quebra/regeneração das ligações químicas formadas pela água na estrutura do cristal), seguido de um fenômeno físico (evaporação/condensação da água liberada da estrutura do cristal).

De maneira geral, trabalhamos com processos tradicionalmente classificados tanto como químicos quanto como físicos, muitas vezes acontecendo conjuntamente. Na reação do hidróxido de sódio sólido com ácido clorídrico aquoso há *dissolução*, *reação* e *hidratação* de íons. Em outros processos também ocorrem, paralelamente, mudanças de fase.

Assim sendo, torna-se muito mais importante compreender a multiplicidade de fenômenos com que trabalhamos, sabendo reconhecê-los, descrevê-los e explicá-los com base em modelos científicos, em vez de se ater a classificações puramente mecânicas.

## 17.2. As transformações químicas

Nas transformações químicas, também denominadas *reações químicas*, um ou mais dos materiais que compõem o estado inicial do sistema – os reagentes – são transformados e aparecem no estado final como novos materiais – os produtos.

Como evidência da ocorrência de uma transformação química, devemos procurar observar mudanças de cor, desprendimento de gás, produção ou absorção de energia (calor, luz, som, eletricidade etc.). Porém, a ausência dessas evidências não garante que não tenha ocorrido transformação, mas sugere a necessidade de se procurar “sinais indiretos” que possam conduzir a uma resposta mais confiável.

Em síntese, uma transformação é evidenciada pelas diferenças entre o estado inicial e o estado final. Durante uma observação, é importante anotar dados que possam contribuir para o entendimento, mas, também, a estabelecer os limites em que essas conclusões são válidas.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 18

### Tipos de reações químicas

**T**radicionalmente, as reações químicas podem ser classificadas de acordo com o número de reagentes e produtos em cada lado da equação química que representa a reação:

- reações de síntese, composição, combinação ou adição;
- reações de análise ou decomposição;
- reações de simples troca ou deslocamento;
- reações de dupla troca ou metátese.

Outra sistemática classifica as reações em dois tipos:

- reações de oxirredução ou reações redox;
- as demais reações.

Algumas reações de síntese, algumas de decomposição, todas de simples troca e nenhuma de dupla troca são reações de oxirredução.

Um tipo de reação que não encontra paralelo nas classificações acima é a chamada reação de isomerização.

Ainda existe uma série de reações que são estudadas em Química Orgânica, ou seja, subclasses de reações, tais como: reações de halogenação, reações de hidrogenação, reações de substituição nucleofílica etc.

## 18.1. Reconhecendo o tipo de reação

Muito mais importante que saber classificar o tipo de reação é entender como e porque elas ocorrem.

No entanto, o estudo de reações químicas também visa dar subsídios à percepção do que acontece quando produtos químicos são colocados para reagir, favorecendo determinar os resultados das reações.

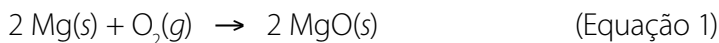
Existem tantas reações singulares na Química que minorizar todas elas seria uma tarefa tola. É mais proveitoso tentar usar um padrão de reconhecimento para determinar a categoria geral de uma reação, como *metátese* ou *reação de oxirredução*.

## 18.2. Alguns padrões simples de reatividade química

Através de três tipos simples de reações, de *combinação*, de *decomposição* e de *combustão*, que são bastante frequentes, veremos como é possível prever os produtos de algumas reações conhecendo apenas seus reagentes. O segredo de prever os produtos formados em determinada combinação dos reagentes é reconhecer padrões de reatividade para uma classe de substância.

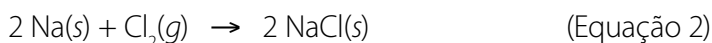
### a) Reações de combinação e decomposição

As reações de combinação e de decomposição resumem dois tipos de reações simples. Em uma reação de combinação, duas ou mais substâncias reagem para formar um produto. Existem vários exemplos de tais reações, especialmente aquelas nas quais os elementos se combinam para formar compostos. Por exemplo, magnésio metálico queima-se ao ar com uma claridade ofuscante para produzir óxido de magnésio. Essa reação é usada para produzir chama brilhante nos sinalizadores luminosos.



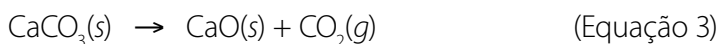
Observação: recomenda-se assistir aos vídeos indicados [neste link](#), pois constituem uma ferramenta didática para auxiliar no aprendizado dos conceitos químicos envolvidos.

Quando uma reação de combinação ocorre entre um *metal* e um *não metal*, como na Equação 2, o produto é um sólido iônico. A fórmula de composto iônico pode ser determinada a partir das cargas dos íons envolvidos.



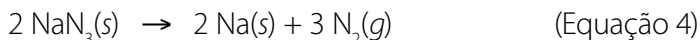
Quando magnésio reage com oxigênio, por exemplo, o magnésio perde elétrons e forma o íon magnésio,  $\text{Mg}^{2+}$ . O oxigênio ganha elétrons e forma o íon óxido,  $\text{O}_2^-$ . O produto da reação é o  $\text{MgO}$ . Portanto, você deve ser capaz de reconhecer se uma reação é de combinação e prever os produtos de uma reação de combinação na qual os reagentes são um metal e um não metal.

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



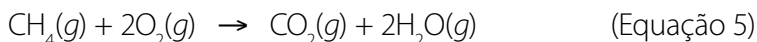
A decomposição do  $\text{CaCO}_3$  é um importante processo comercial. Calcário e conchas do mar, constituídos basicamente de  $\text{CaCO}_3$ , são aquecidos para preparar  $\text{CaO}$ , o qual é conhecido como cal virgem, ou cal viva. O  $\text{CaO}$  é amplamente utilizado na fabricação do vidro, no processo de obtenção do ferro a partir de seu minério e para preparação da argamassa usada na construção civil, após sua reação com a água (forma-se a cal hidratada, hidróxido de cálcio, que é vendido em sacos em lojas de material de construção).

A decomposição da azida de sódio ( $\text{NaN}_3$ ) libera  $\text{N}_2(\text{g})$  rapidamente. Essa reação é usada para encher os *airbags* de segurança nos automóveis:

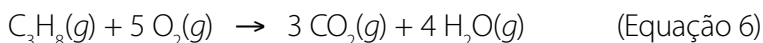


## b) Reações de combustão<sup>1</sup>

As reações de combustão são reações rápidas que produzem uma chama. A maioria das reações desse tipo que observamos envolve  $\text{O}_2$  do ar como reagente. A equação 5 ilustra uma classe geral de reações envolvendo queima ou combustão de hidrocarbonetos:



Quando hidrocarbonetos sofrem combustão ao ar, eles reagem com  $\text{O}_2$  para formar  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . O número de moléculas de  $\text{O}_2$  necessárias na reação e o número de moléculas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  formadas dependem da composição do hidrocarboneto, o qual atua como combustível da reação. A combustão do propano, gás de cozinha, é descrita pela seguinte equação:



A combustão de derivados de hidrocarbonetos contendo oxigênio, como  $\text{CH}_3\text{OH}$ , também produz  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A regra simples de que hidrocarbonetos e seus derivados análogos que contem oxigênio formam  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  quando se queimam resume o comportamento de aproximadamente 3 milhões de compostos.

---

1 Quando existe uma quantidade insuficiente de  $\text{O}_2$  presente, monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) será formado com  $\text{CO}_2$ . Se a quantidade de  $\text{O}_2$  é extremamente restrita, partículas finas de carbono, chamadas fuligem, serão produzidas. A combustão completa produz  $\text{CO}_2$ . A menos que se especifique o contrário, trataremos *combustão* como *combustão completa*.





VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 19

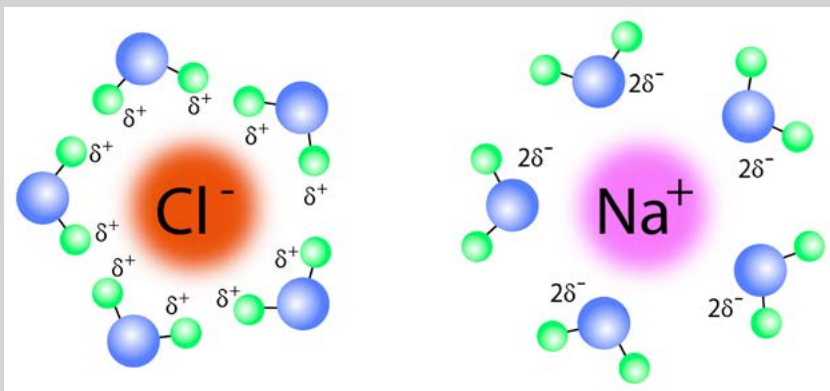
### Reação química em solução aquosa

Uma das propriedades mais importantes da água é a sua capacidade de dissolver uma grande variedade de substâncias. Muitas das reações químicas que acontecem em nossos organismos ou ao nosso redor ocorrem devido às substâncias dissolvidas na água.

#### Comportamento das substâncias em água

##### Comportamento dos compostos iônicos em água

Um sólido iônico, por exemplo, o  $\text{NaCl}$ , é constituído de um arranjo tridimensional ordenado de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . Quando o  $\text{NaCl}$  se dissolve em água, cada íon se separa da estrutura cristalina e se dispersa pela solução. O sólido iônico dissocia-se em seus íons constituintes à medida que se dissolve. Água é um solvente muito eficaz para compostos iônicos por apresentar polaridade. Os íons positivos provenientes do sólido iônico (cátions) são atraídos pelo lado negativo da molécula da água enquanto que os íons negativos (ânions) são atraídos pelo lado positivo. Os íons ficam rodeados por moléculas de água. Esse processo estabiliza os íons e previne que os cátions e ânions se combinem novamente. A substância que forma essa solução aquosa denomina-se eletrólito.



Polos positivos da molécula de água se alinham junto ao íon negativo de Cloro, enquanto os polos negativos da molécula de água se alinham ao íon positivo de Sódio

### Comportamento dos compostos moleculares em água

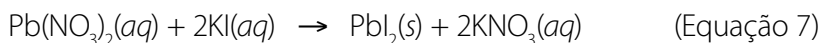
Quando um composto molecular se dissolve em água, a solução normalmente compõe-se de moléculas intactas dispersas pela solução, rodeadas por moléculas polares de água. Consequentemente, a maioria das substâncias moleculares são não eletrólitos. Por exemplo, uma solução de metanol em água é inteiramente de moléculas de  $\text{CH}_3\text{OH}$  dispersas por toda a solução.

Entretanto, há algumas substâncias moleculares cujas soluções aquosas contêm íons. A mais importante destas são os ácidos. Por exemplo, quando  $\text{HCl(g)}$  se dissolve em água para formar ácido clorídrico  $\text{HCl(aq)}$ , ele ioniza-se em íons  $\text{H}^+(\text{aq})$  e  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ .

Tipos principais de processos que ocorrem em solução aquosa: *reações de precipitação, de ácido-base e de oxirredução.*

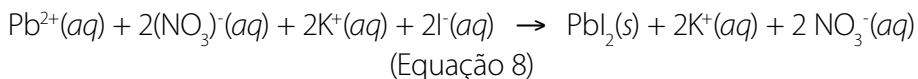
## 19.1. Reações de precipitação

Reações de precipitação são aquelas que formam um produto insolúvel em solução. Por exemplo, misturando duas soluções límpidas, uma contendo nitrato de chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) e a outra, iodeto de potássio (KI), observa-se a formação de um produto amarelo insolúvel. Podemos representar a formação do precipitado através da equação molecular usando as fórmulas completas.



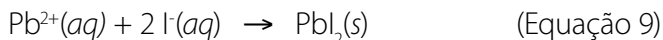
Observação: Assista aos vídeos indicados [neste link](#), pois constituem uma ferramenta didática e importante para o aprendizado de conceitos químicos envolvidos.

Em solução aquosa os sais nitrato de chumbo e iodeto de potássio comportam-se como [\[ref. 9\]](#) eletrólitos fortes. Portanto, eles estão totalmente dissociados em seus íons solvatados, representados pelo emprego do símbolo (aq) após a fórmula do íon. Desse modo, a equação pode ser escrita como equação iônica completa:



Quando as soluções são misturadas temos evidência apenas da formação do precipitado amarelo de  $\text{PbI}_2$ . A reação em meio aquoso com formação do precipitado indica que a reação ocorreu apenas entre os íons  $\text{Pb}^{2+}(aq)$  e  $\text{I}^-(aq)$ . Os demais íons já existiam nas soluções de origem e não foi observada a formação do sal  $\text{KNO}_3$ . Os íons  $\text{K}^+(aq)$  e  $\text{NO}_3^-(aq)$  permanecem dissolvidos em solução, sendo conhecidos como “íons espectadores”.

Podemos escrever a equação iônica simplificada que inclui apenas os íons participantes:



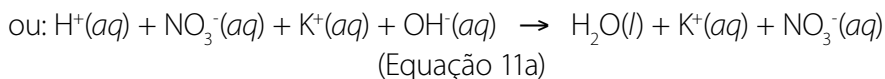
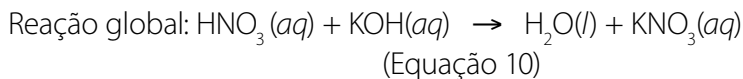
A soma das cargas dos íons deve ser a mesma em ambos os lados de uma equação iônica simplificada e balanceada.

As reações de precipitação ocorrem quando certos pares de íons de cargas contrárias se atraem tão fortemente que formam um sólido iônico insolúvel. Para determinar se certas combinações de íons formam compostos insolúveis deve-se levar em consideração algumas diretrizes ou regras que dizem respeito às solubilidades de compostos iônicos comuns.

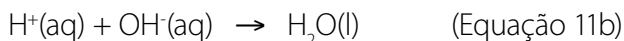
Reações de precipitação obedecem a esse padrão de comportamento, assim como muitas reações ácido-base.

## 19.2. Reações ácido-base

As soluções aquosas compostas por substâncias moleculares não são iônicas. Quando um composto molecular se dissolve em água, normalmente as moléculas ficam intactas; em outras palavras, não são eletrólitos. Entretanto, existem algumas substâncias moleculares que quando se dissolvem em água formam íons em soluções aquosas. As mais importantes delas são os ácidos. Podem, então, existir reações que ocorrem em soluções com materiais ácidos. Nesses casos, destacam-se as reações ácido-base, mais conhecidas como reações de neutralização. Por exemplo, a reação entre ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ):



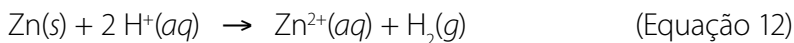
Nessa reação não há a formação de precipitado, mas, sim, de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ), um sal iônico, portanto solúvel, e água. O produto básico que direciona a reação é a molécula de água, pouco dissociada. Após a remoção dos íons espectadores  $\text{K}^+(\text{aq})$  e  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ , que permanecem inalterados em solução, a reação global pode ser representada simplesmente pela equação:



### 19.3. Reações de oxidação e redução

Como citado no início deste texto, muitas reações classificadas como de síntese, de decomposição e de simples troca apresentam características que as identificam como de oxirredução. As reações de oxirredução (redox) estão entre as reações químicas mais comuns e mais importantes. Elas estão envolvidas em uma grande variedade de processos importantes, incluindo a ferrugem do ferro, a fabricação e ação de alvejantes e a respiração dos animais. O conceito de [ref. 28] oxidação passou por algumas modificações e, atualmente, refere-se à perda de elétrons. Contrariamente, a [ref. 31] redução refere-se ao ganho de elétrons. Sabe-se que oxidação e redução ocorrem juntas na mesma reação química. Quando os elétrons são transferidos do átomo oxidado para o átomo reduzido se estabelece o processo redox.

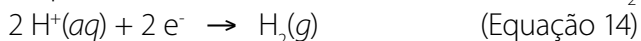
Um exemplo simples de reação redox é a que ocorre quando zinco metálico é adicionado a um [ref. 1] ácido forte, por exemplo, o ácido clorídrico. Os elétrons são transferidos dos átomos de zinco (o zinco é oxidado) para os íons de hidrogênio (o hidrogênio é reduzido). A equação que representa a reação que ocorre é:



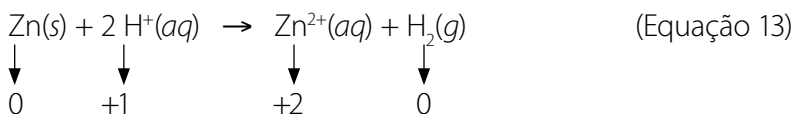
Aqui, os átomos de zinco são oxidados a íons  $\text{Zn}^{2+}$ :



Enquanto íons  $\text{H}^+$  são reduzidos a moléculas de  $\text{H}_2$ :

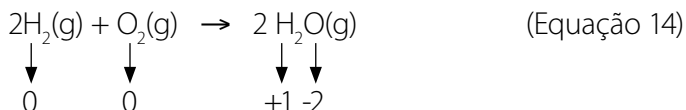


A determinação de que uma reação é de oxirredução é feita conhecendo-se os [ref. 27] números de oxidação de todas as espécies envolvidas na reação. Esse procedimento mostra quais elementos (se houver algum) têm seus estados de oxidação alterados. Por exemplo, na equação 13:



Podemos ver que houve variações dos estados de oxidação das espécies participantes da reação: o do zinco variou de 0 para +2, o do hidrogênio de +1 para 0. Na reação ocorre evidente transferência de elétrons.

Em outras reações, os estados de oxidação variam, mas não podemos dizer se alguma substância literalmente ganhou ou perdeu elétrons. Por exemplo, a combustão do gás hidrogênio:



O hidrogênio foi oxidado do estado de oxidação 0 ao +1, e o oxigênio foi reduzido do estado de oxidação 0 para -2. Consequentemente, é uma reação de oxirredução. Entretanto, a água não é uma substância classificada como iônica, de forma que não existe transferência completa de elétrons do hidrogênio conforme a água é formada. Usar os números de oxidação é uma forma conveniente de fazer uma contabilidade, mas não é totalmente adequado igualar o estado de oxidação de um átomo a sua carga real em um composto químico. Muitas reações redox em meio aquoso são consideravelmente complexas. A variação do número de oxidação não aparece na equação final.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 20

### Estequiometria e balanceamento das equações das reações químicas

Uma reação química é uma transformação da matéria em que ocorrem mudanças qualitativas na composição química das substâncias reagentes, resultando em um ou mais produtos.

Um aspecto importante sobre uma reação química é a conservação da massa e o número de espécies químicas microscópicas (átomos e íons) presentes antes e depois da ocorrência da reação. Ao conjunto das características e relações quantitativas dos números de espécies químicas presentes numa reação dá-se o nome de estequiometria.

#### 20.1. Estequiometria

A palavra estequiometria (do grego *stoicheon*, “elemento”, e *metron*, medida) foi introduzida por [ref. 33] Richter em 1792, referindo-se às medidas dos elementos químicos nas substâncias. A estequiometria é uma ferramenta essencial na química e está baseada nas leis ponderais, principalmente na **lei da conservação das massas** (veja anexo 1) e na **lei das proporções fixas ou definidas** (veja anexo 2). A lei da conservação das massas (Lavoisier, 1789) pode ser enunciada da seguinte maneira: “a soma das massas dos reagentes é sempre igual à soma das massas dos produtos”. Já a lei das proporções fixas (Proust,

1794): “uma substância, qualquer que seja sua origem, apresenta sempre a mesma composição em massa”.

### 20.1.1. Equações químicas

Nossa abordagem começa examinando como fórmulas e equações químicas são usadas para representar o rearranjo dos átomos que ocorre nas reações químicas.

As reações químicas são representadas de forma concisa pelas *equações químicas*. Por exemplo, quando o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) entra em combustão, reage com o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) do ar para formar água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Escrevemos a equação química para essa reação como:

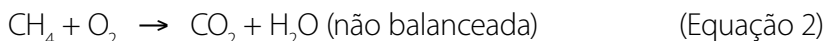


Interpretamos o sinal + como “reage com” e a seta como “produz”. À esquerda da seta estão as fórmulas das substâncias de partida e à direita as fórmulas das substâncias produzidas, os produtos. Os números que estão diante das fórmulas são os coeficientes.

### 20.2. Balanceamento da equação química

Uma vez que os átomos não são criados nem destruídos em uma reação, a equação química deve ter número igual de átomos de cada lado da seta. Quando essa condição é satisfeita, diz-se que a equação está balanceada.

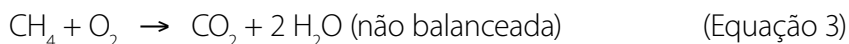
Para ilustrar o processo de balanceamento de equações, consideremos a reação que ocorre quando metano ( $\text{CH}_4$ ), principal componente do gás natural, queima-se ao ar para produzir o gás dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Esses dois produtos contêm átomos de oxigênio, significando que oxigênio é reagente. A equação não balanceada é:





Geralmente, é melhor balancear primeiro os elementos que aparecem em menor número nas fórmulas químicas de cada lado da equação. No exemplo, tanto C como H aparecem em apenas um reagente e, separadamente, em um produto cada um, portanto, começamos examinando o  $\text{CH}_4$ . Vamos considerar primeiro o carbono e depois o hidrogênio.

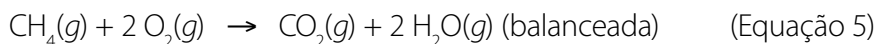
Uma molécula de  $\text{CH}_4$  contém o mesmo número (um) de C que uma de  $\text{CO}_2$ . Portanto, os coeficientes para essas substâncias devem ser os mesmos e escolhemos 1 para começar o processo de balanceamento. Entretanto, o reagente  $\text{CH}_4$  contém mais átomos de H (quatro) que o produto  $\text{H}_2\text{O}$  (dois). Colocando coeficiente 2 diante de  $\text{H}_2\text{O}$ , existirão quatro átomos de hidrogênio.



Nessa etapa, os produtos terão mais átomos de oxigênio (quatro – dois do  $\text{CO}_2$  e dois da  $\text{H}_2\text{O}$ ). Se colocarmos o coeficiente 2 diante de  $\text{O}_2$ , completaremos o balanceamento, fazendo o número de átomos de O ser igual em ambos os lados da equação:



O método adotado para balancear a equação é, em grande parte, de tentativa e erro. Balanceamos cada tipo de átomo sucessivamente fazendo os ajustes dos coeficientes necessários. Esse método funciona para a maioria das equações químicas. Informações adicionais são incluídas nas fórmulas em equações balanceadas para indicar o estado físico de cada reagente e produto. Usamos os símbolos (s), (l), (g), e (aq) para sólido, líquido, gás e soluções aquosas, respectivamente. Portanto, a equação 4 pode ser escrita da seguinte forma:



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

Por exemplo, a conversão de calcário em cal que ocorre a 800°C pode ser representada por:

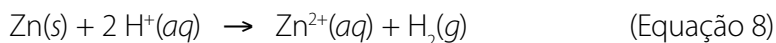


Algumas vezes, um catalisador, substância que aumenta a velocidade de uma reação, é adicionando. Por exemplo, pentóxido de vanádio,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , é um catalisador usado numa das etapas da produção industrial do ácido sulfúrico. A presença do catalisador é indicada escrevendo a sua fórmula sobre a flecha da reação:



### 20.2.1. Balanceamento das equações de reações de oxirredução

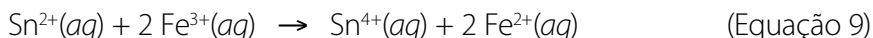
Quando balanceamos uma reação química, devemos obedecer à lei de conservação da massa. À medida que balanceamos uma reação redox, existe uma exigência adicional: os elétrons recebidos e doados devem estar balanceados. Em muitas reações químicas simples, como a da equação 8, o balanceamento de elétrons é manipulado automaticamente; podemos balancear a equação citada sem considerar explicitamente a transferência de elétrons.



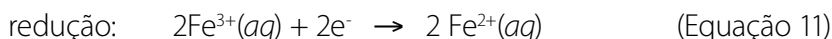
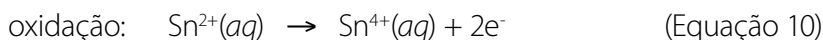
Entretanto, muitas reações de oxirredução são mais complexas que a da equação citada e não podem ser balanceadas facilmente sem levar em conta o número de elétrons doados e recebidos durante o processo reacional.

Procedimento sistemático para balanceamento das equações redox:

**Semirreações** – Apesar de a oxidação e a redução terem de ocorrer simultaneamente, em geral é conveniente considerá-las processos separados. Por exemplo:



Pode ser considerada como consistindo de dois processos (semirreações):



No processo de oxidação, os elétrons são mostrados como produtos, enquanto na redução são mostrados como reagentes. Na reação redox como um todo, o número de elétrons perdidos numa semirreação de oxidação deve ser igual aos ganhos na semirreação de redução. Quando essas condições são satisfeitas, e cada semirreação estiver balanceada, os elétrons de cada lado cancelam-se quando as duas semirreações forem somadas para fornecer a equação de oxirredução total balanceada.

Balanceamento de equações de reações de oxirredução – Método do número de oxidação

- 1) Atribua números de oxidação a todos os átomos.
- 2) Note quais os átomos que perdem e quais os que ganham elétrons. Determine quantos elétrons são ganhos e quantos são perdidos.
- 3) Se mais de um átomo em uma fórmula ganha ou perde elétrons, determine o ganho ou perda total por fórmula unitária.

4) Iguale o ganho de elétrons do agente oxidante com a perda do agente redutor, colocando um coeficiente apropriado antes da fórmula de cada um (no lado esquerdo da equação).

5) Balanceie os átomos que ganharam ou perderam elétrons adicionando coeficientes apropriados à direita.

6) Balanceie todos os outros átomos, exceto O e H.

7) Balanceie a carga (soma de todas as cargas iônicas) de maneira que seja a mesma de ambos os lados, adicionando ou  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ .

a) se a reação ocorre em solução ácida, adicionar íons  $\text{H}^+$  ao lado deficiente em cargas positivas;

b) se a reação ocorre em solução básica, adicionar íons  $\text{OH}^-$  ao lado deficiente em cargas negativas.

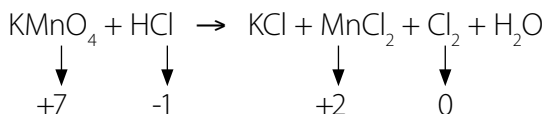
8) Balanceie os átomos de O adicionando  $\text{H}_2\text{O}$  ao lado apropriado. Verifique se os átomos de H estão balanceados.

Tomemos como exemplo da aplicação do procedimento descrito a reação entre permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) em solução aquosa, dando como produtos cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ), cloreto de manganês(II) ( $\text{MnCl}_2$ ), cloro gasoso ( $\text{Cl}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Iniciemos escrevendo a equação química não balanceada que representa a reação:

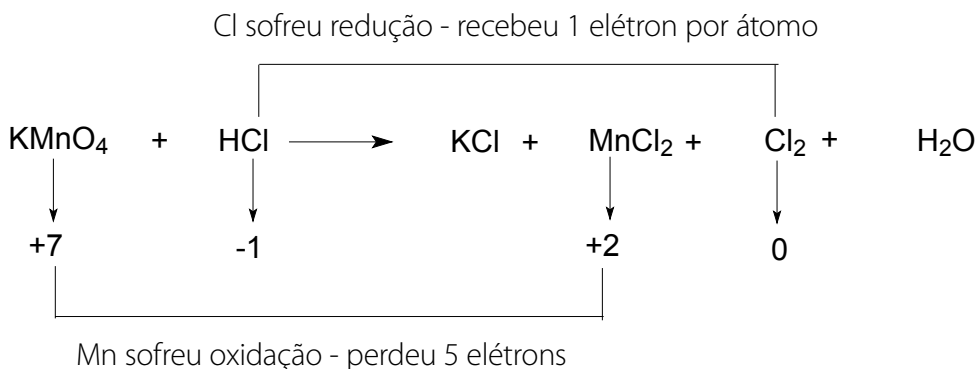


A seguir, são atribuídos os números de oxidação de cada átomo (Etapas 1 do procedimento). Geralmente, parte-se do conhecimento que H e K têm número de oxidação igual a +1 em seus compostos, Cl o número de oxidação

-1, e O número de oxidação -2 (nos óxidos). A partir daí, pode-se facilmente determinar os números de oxidação dos átomos restantes, e verificar os pares de átomos nos quais há variação de número de oxidação.



A seguir, devemos identificar os pares de átomos que sofreram variação dos seus números de oxidação, e determinar o número de elétrons recebidos ou cedidos por cada átomo do par.



Como há dois átomos de Cl em  $\text{Cl}_2$ , e cada um deles recebeu um elétron, na formação de  $\text{Cl}_2$  estão envolvidos dois elétrons. Note que os átomos de Cl presentes em KCl e  $\text{MnCl}_2$  não são considerados nessa etapa, pois neles não ocorreu variação dos números de oxidação em relação ao reagente de partida, HCl.

A etapa seguinte envolve o balanceamento de elétrons cedidos e recebidos pelos pares que sofreram oxirredução, sendo que o par envolvendo Mn cedeu 5 elétrons, enquanto que o  $\text{Cl}_2$  recebeu 2 elétrons. Os menores números que, multiplicados pelos números de elétrons envolvidos nos processos de oxirredução, igualam os números de elétrons cedidos e ganhos na reação global, são obtidos fazendo as multiplicações cruzadas:

$\text{Mn}^{+7}/\text{Mn}^{2+} - 5 \text{ elétrons cedidos} \times 2 = 10 \text{ elétrons cedidos}$

$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2^0 - 2 \text{ elétrons recebidos} \times 5 = 10 \text{ elétrons recebidos}$

Atribuindo o coeficientes 2 ao  $\text{KMnO}_4$ , é possível balancear simultaneamente KCl (K aparece apenas em KCl nos produtos) e  $\text{MnCl}_2$  (Mn aparece apenas em  $\text{MnCl}_2$  nos produtos). Já no tocante ao par envolvendo Cl, apenas em  $\text{Cl}_2$  ocorre variação do número de oxidação nos produtos. Note que no lado dos produtos aparece Cl também em KCl e  $\text{MnCl}_2$ , mas é importante notar que não ocorre variação de número de oxidação de Cl em relação ao reagente HCl. Em consequência, apenas em frente ao  $\text{Cl}_2$  deve ser colocado o coeficiente 5 do balanceamento.



Agora estamos em condições de balancear os átomos de cloro, somando todos os que aparecem nos produtos, num total de 16, e igualando os do reagente HCl, único fornecedor de átomos de Cl na reação, através da atribuição do coeficiente 16, resultando na equação:



Em sequência, só resta balancear os átomos de H nos reagentes, que só aparece em  $\text{H}_2\text{O}$ , o que pode ser feito através da colocação do coeficiente 8 defronte à sua fórmula, resultando na equação totalmente balanceada:



Uma equação química representa uma reação química em termos das fórmulas químicas, nas quais os coeficientes estequiométricos são escolhidos com o objetivo de mostrar que os átomos não são criados nem destruídos na reação.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 21

### Por que ocorrem as reações químicas?

A ideia que a matéria é composta por átomos é tão amplamente aceita que pode ser tratada como um fato sobre o que se baseia toda a discussão da ciência. Dizemos, por exemplo, que todas as substâncias são formadas de átomos que se atraem e se repelem reciprocamente, através do que chamamos ligação química. Se considerarmos uma reação química com uma transformação que forma ou quebra ligações entre átomos, então, quase todas as transformações que observamos envolvem reações químicas.

Muitas reações podem ser facilmente observadas. Por exemplo, o ferro que enferruja, enquanto o ouro não. No entanto, a questão da ocorrência das reações não é facilmente respondida através da observação das mesmas.

A ocorrência das reações e as velocidades com que ocorrem envolvem fatores termodinâmicos (aspectos energéticos) e cinéticos (velocidade do processo), respectivamente.

## 21.1. Termodinâmica química

A termodinâmica envolve qualquer transformação de energia. As transformações de energia ligadas às transformações materiais como mudança de estado e reações químicas constitui um de seus ramos, a Termodinâmica química. Uma das especialidades da Termodinâmica química é a Termoquímica, sobre a qual se discorre a seguir.

### 21.1.1. Termoquímica

A energia liberada nas reações químicas está presente em várias atividades da nossa vida diária. Um exemplo é o calor liberado na queima do gás butano que cozinha os nossos alimentos, na combustão do álcool ou da gasolina que movimenta nossos veículos e é através das reações químicas dos alimentos em nosso organismo que obtemos a energia necessária para manutenção da vida.

A maioria das reações químicas ocorre produzindo variações de energia, que frequentemente se manifestam na forma de variações de calor. A termoquímica ocupa-se do estudo quantitativo das variações térmicas que acompanham as reações químicas. Essas reações são de dois tipos:

**Reações exotérmicas** – as que liberam calor para o meio ambiente.

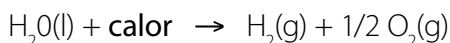
Por exemplo, na combustão do etanol,  $C_2H_6O$ :



Na equação química, o calor é representado junto aos produtos para significar que foi produzido, isto é, liberado para o ambiente durante a reação.

**Reações endotérmicas** – são aquelas que para ocorrerem retiram calor do meio ambiente.

Por exemplo, na decomposição da água em seus elementos:





Na equação química, a energia absorvida é representada junto aos reagentes, significando que foi fornecida pelo ambiente aos reagentes.

### 21.1.2. Medida do calor de reação

O calor liberado ou absorvido por um sistema que sofre uma reação química é determinado em aparelhos chamados [ref. 5] calorímetros.

Qualquer sistema, num dado estado, possui uma certa quantidade de energia (energia das ligações intra e inter moleculares, energia cinética correspondente ao movimento das partículas, energia potencial gravitacional etc.). Essa energia total de um sistema chama-se energia interna, e representa-se por  $U$ . A variação de energia total de um sistema determinada a volume constante é chamada de **variação de energia interna**, representada por  $\Delta U$ , e a variação de energia determinada sob pressão constante é chamada de **variação de entalpia**, representada por  $\Delta H$ . Como a maioria das reações químicas é realizada em recipientes abertos, sob pressão atmosférica local, discutiremos mais detalhadamente a variação de entalpia das reações.

#### Medida do calor de reação

O calor liberado ou absorvido por um sistema que sofre uma reação química é determinado em aparelhos chamados calorímetros. A determinação do calor liberado ou absorvido numa reação química é efetuada através da expressão:

$$Q = m c \Delta t$$

onde:

- **Q** é a quantidade de calor liberada ou absorvida pela reação. Essa grandeza pode ser expressa em calorias (cal) ou em Joules (J). O Sistema Internacional de Medidas (SI) recomenda a utilização do Joule, no entanto, a caloria ainda é muito utilizada. Uma caloria (1 cal) é a quantidade de calor necessária para fazer com que 1,0 g de água a 15°C tenha sua temperatura aumentada em 1,0°C. Cada caloria corresponde a 4,18 J;
- **m** é a massa, em gramas, de água presente no calorímetro;
- **c** é o calor específico do líquido presente no calorímetro. Para a água seu valor é 1 cal/g °C ou 4,18J/g °C;
- $\Delta t$  é a variação de temperatura sofrida pela massa de água devido à ocorrência da reação.

Se você tiver interesse em realizar uma atividade experimental sobre o tema, sugerimos a leitura do artigo de Assumpção et al. (2010) publicado na revista *Eclética Química*.

### 21.1.3. Entalpia e variação de entalpia

O calor, como sabemos, é uma forma de energia e, segundo a lei da conservação da energia, ela não pode ser criada e nem destruída: pode apenas ser transformada de uma forma para outra. Em vista disso, somos levados a concluir que a energia:

- liberada por uma reação química não foi criada, ela já existia antes, armazenada nos reagentes, sob uma outra forma;
- absorvida por uma reação química não se perdeu, ela permanece no sistema, armazenada nos produtos, sob uma outra forma.

Cada substância, portanto, armazena certo conteúdo de energia, que será alterado quando a substância sofrer uma transformação. A liberação de energia na forma de calor pela reação exotérmica significa que o conteúdo total de energia dos produtos é menor que o dos reagentes. Inversamente, a absorção de calor por uma reação endotérmica significa que o conteúdo total de energia armazenado nos produtos é maior que o dos reagentes. A energia liberada ou absorvida numa reação química está associada à formação e quebra das ligações químicas envolvidas no processo.

À energia armazenada nas substâncias (reagentes ou produtos) dá-se o nome de **entalpia**, ou **conteúdo de calor**. Esta é usualmente representada pela letra **H**.

Numa reação, a diferença entre as entalpias dos produtos e dos reagentes corresponde à variação de entalpia,  $\Delta H$ .

$$\Delta H = H_p - H_r$$

onde:  $H_p$  = entalpia dos produtos;  $H_r$  = entalpia dos reagentes.

Numa reação exotérmica temos que  $H_p < H_r$  e, portanto,  $\Delta H < 0$  (negativo). Numa reação endotérmica temos que  $H_p > H_r$  e, portanto,  $\Delta H > 0$  (positivo).

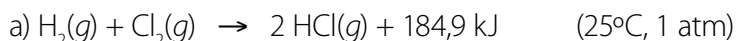
A entalpia – assim como outras grandezas, como a energia potencial gravitacional, o potencial redox e a entropia (que será abordada em seguida) – é conhecida como [ref. 21] função de estado. Uma função de estado é uma grandeza física ou química, que depende apenas dos estados inicial e final do sistema, independentemente do caminho seguido por essa transformação no sistema. Para todas as funções de estado, não é possível obter-se os valores absolutos de cada um dos estados do sistema, simplesmente porque não existe um referencial universal absoluto para essas grandezas. Por isto, é convencionado arbitrariamente um valor

zero ao sistema em sua situação inicial, sendo possível obter apenas a diferença de energia entre as situações inicial e final do sistema. É importante perceber que essa diferença será sempre a mesma, independentemente do referencial escolhido arbitrariamente. No caso das reações químicas, aos reagentes em seus estados padrão (formas em que são estáveis a 25°C e pressão de 1 atm) é atribuído arbitrariamente o valor zero para sua entalpia.

#### 21.1.4. Equações termoquímicas

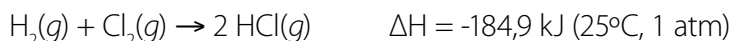
As reações, como sabemos, são representadas através de equações químicas. No caso da representação de uma reação que ocorre com variação de energia na forma de calor, é importante representar, além da quantidade de calor envolvida, as condições experimentais em que a determinação dessa quantidade de calor foi efetuada. Isso porque o valor do calor de reação é afetado por fatores como a temperatura e a pressão em que se processa a reação, o estado físico e as [ref. 37] variedades alotrópicas das substâncias participantes dessa reação. A equação que traz todas essas informações chama-se **equação termoquímica**.

Como exemplo de equações termoquímicas:

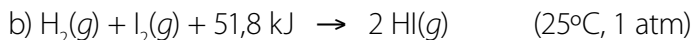


Segundo a equação, 1 mol de hidrogênio gasoso reage com 1 mol de cloro gasoso formando 2 mols de cloreto de hidrogênio gasoso, liberando 184,9 kJ de calor. Tal reação foi realizada à temperatura de 25°C e à pressão de 1 atm.

Podemos também escrever essa equação termoquímica utilizando a notação  $\Delta H$ . Nesse caso, temos:



O valor numérico de  $\Delta H$  é precedido do sinal negativo, pois a reação é exotérmica.



Segundo a equação, quando, a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm, 1 mol de hidrogênio gasoso reage com 1 mol de iodo gasoso, formando 2 mols de iodeto de hidrogênio gasoso, são absorvidos 51,8 kJ de calor.

A equação também pode ser escrita utilizando a notação  $\Delta H$ :



O valor numérico de  $\Delta H$  é positivo, pois a reação é endotérmica.

### 21.1.5. Determinação indireta do calor de reação

Vimos anteriormente que a variação de entalpia de uma reação é determinada experimentalmente no calorímetro. Existem, no entanto, maneiras indiretas de determinação da variação de entalpia de uma reação, baseadas no fato das entalpias de reação serem funções de estado. A seguir, discutiremos as mais importantes.

Determinação através da definição de  $\Delta H$

A variação de entalpia  $\Delta H$  de uma reação é a diferença entre as entalpias dos produtos e reagentes de uma reação.

Portanto, se conhecermos as entalpias absolutas das substâncias, poderíamos calcular, facilmente, a variação de entalpia associada a qualquer reação. Como isto é impossível, pois apenas a diferença das entalpias dos produtos e reagentes pode ser medida, os químicos resolveram atribuir, arbitrariamente, a um grupo de substâncias um determinado valor de entalpia e, a partir disso, construir uma escala relativa de entalpias das demais substâncias.

Como já dito anteriormente, atribuiu-se às [ref. 37] variedades alotrópicas mais estáveis das substâncias simples, a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm, entalpias iguais a zero. Essas condições experimentais são chamadas de *condições ou estados padrão*, e a

entalpia, determinada nessas condições, é a **entalpia padrão**. A entalpia padrão é representada por  $H^\circ$ .

Por exemplo, tem entalpias padrão zero as substâncias:  $O_2$  gasoso,  $H_2$  gasoso,  $I_2$  sólido, C grafite,  $S_8$  rômbico etc. E tem entalpias padrão diferentes de zero as substâncias:  $O_2$  líquido,  $O_3$  gasoso,  $H_2$  líquido,  $I_2$  gasoso, C diamante,  $S_8$  monoclinico etc., todas a  $25^\circ\text{C}$  e a 1 atm.

A entalpia padrão de uma substância qualquer pode ser calculada tomando-se como referência a variação de entalpia da reação de formação, também chamada de entalpia de formação, dessa substância a partir de seus elementos, no estado padrão.

**Entalpia de formação**, ou **calor de formação**, é o nome dado à variação de entalpia associada à formação de um mol de uma substância a partir de seus elementos constituintes, na forma de substâncias simples mais estável e no estado padrão. A entalpia de formação é representada por  $\Delta H^\circ_f$ . Por exemplo:



Acompanhe a seguir a determinação da entalpia padrão do dióxido de carbono gasoso.

Reação de formação do  $CO_2(g)$ :



Se  $\Delta H^\circ = H^\circ_p - H^\circ_r$ , e como  $H^\circ_f(\text{grafite}) = 0$  e  $H^\circ_f(O_2) = 0$ , temos que a entalpia padrão do  $CO_2(g)$  é -393 kJ. Observe que a entalpia padrão é igual a entalpia de formação da substância.

Entalpia padrão de algumas substâncias,  $\Delta H_f^\circ$  (kJ/mol)

Substância	Entalpia padrão (kJ/mol)
H <sub>2</sub> O(l)	-285,5
HCl(g)	-92,0
HBr(g)	-36,0
HI(g)	+25,9
CO(g)	-110,4
CO <sub>2</sub> (g)	-393,3
NH <sub>3</sub> (g)	-46,0
SO <sub>2</sub> (g)	-296,4
CH <sub>4</sub> (g)	-74,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+46,0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-85,7
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	+223,6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+51,4

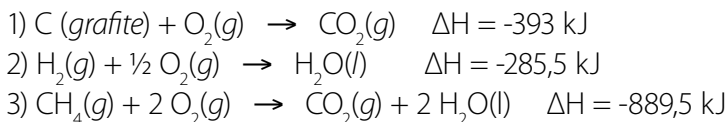
Conhecendo-se as entalpias padrão das substâncias, a variação de entalpia de uma reação pode ser determinada com facilidade.

## Lei de Hess

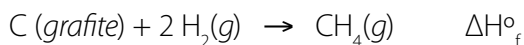
Em 1849, o químico Germain Henri Hess, efetuando inúmeras medidas dos calores de reação, verificou que o calor liberado ou absorvido numa reação química depende apenas dos estados inicial e final, independente do caminho pelo qual a reação passa.

Esta é a lei da aditividade dos calores de reação, ou lei de Hess. De acordo com ela, é possível calcular a variação de entalpia de uma reação através da manipulação algébrica de equações químicas que possuam valores dos calores conhecidos.

Por exemplo, através da manipulação adequada das equações das reações:

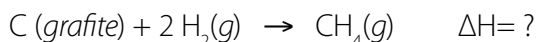


É possível determinar a variação de entalpia da reação de formação do metano,  $\text{CH}_4$ , expressa pela equação química:



Uma reação que não permite medidas calorimétricas precisas de seu calor de reação, por ser lenta e apresentar reações secundárias.

Aplicar a lei de Hess implica em efetuar as manipulações algébricas das reações conhecidas, como se fossem equações matemáticas, de modo a resultar na reação de formação do metano, cuja entalpia queremos determinar:

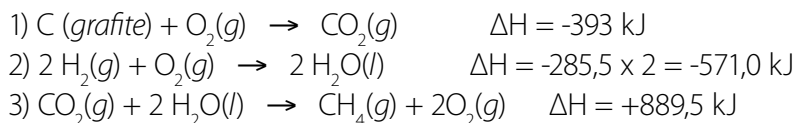


No entanto, para obtermos essa equação devemos efetuar as seguintes operações:

- multiplicar a reação (ii) por 2, para que o número de mols de  $\text{H}_2(\text{g})$  seja igual a 2; consequentemente, o valor de  $\Delta H$  também será multiplicado por 2;
- inverter a reação (iii), para que  $\text{CH}_4(\text{g})$  passe para o segundo membro da equação. Em vista disso, o valor de  $\Delta H$  também terá seu sinal invertido; isto é, se a reação é exotérmica, invertendo-se o seu sentido, passará a ser endotérmica e vice-versa;
- somar algebricamente as equações e os  $\Delta H$ .



Assim temos:



O valor calculado pela aplicação da lei de Hess aos dados experimentais acima é praticamente idêntico ao tabelado,  $\Delta H = -74,8 \text{ kJ}$ , determinado em medidas muito precisas efetuadas por entidades credenciadas internacionalmente.

## Energia de ligação

É a energia média fornecida para romper 1 mol de ligações entre dois átomos em um sistema gasoso, a 25°C e 1 atm. A energia de ligação pode ser determinada experimentalmente. Na tabela abaixo estão relacionadas as energias de algumas ligações.

Valores de energia de ligação (kJ/mol) de algumas ligações

Ligação	Energia ligação (kJ/mol)
H – H	436
Cl – Cl	242
H – Cl	430
O = O	494
Br – Br	193
H – Br	366
C – C	348
C – H	416
C – Cl	328

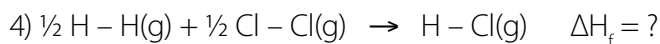
Observe que os valores tabelados são todos positivos, isto porque o rompimento de ligações é um processo que consome energia, ou seja, é um processo endotérmico. A formação de ligações, ao contrário, é um processo que libera energia, exotérmico.

Para se determinar o  $\Delta H$  aproximado de uma reação a partir dos valores devemos considerar:

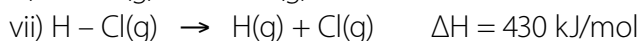
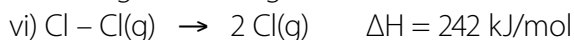
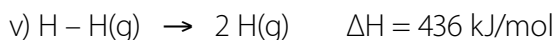
- Que todas as ligações dos reagentes são rompidas e determinar a quantidade de energia consumida nesse processo.
- Que as ligações existentes nos produtos foram todas formadas a partir de átomos isolados e determinar a quantidade de energia liberada nesse processo.

O  $\Delta H$  será correspondente à soma algébrica das energias envolvidas nos dois processos, o de ruptura e o de formação de ligações. É importante salientar que esse método fornece valores aproximados de  $\Delta H$ . Ele é muito útil na previsão da ordem de grandeza da variação de entalpia de uma reação.

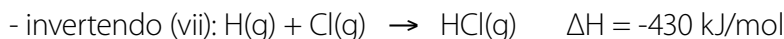
Para ilustrar a aplicação desses dados para obter uma estimativa aproximada de uma entalpia de reação ainda desconhecida (hipoteticamente), tomemos o caso da entalpia de formação de  $\text{HCl(g)}$  envolvida no processo expresso pela equação química:



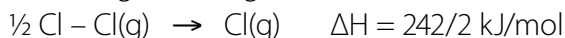
A partir da tabela com as energias de ligação, podemos obter os seguintes dados:



Manipulando adequadamente as equações (5), (6) e (7), devemos obter como soma a equação (4), o que é feito a seguir:



- multiplicando (v) e (vi) por  $\frac{1}{2}$ :



E somando algebricamente as três equações rearranjadas e as entalpias de ligação envolvidas, cancelando os termos comuns em ambos os lados das setas, obtemos a equação (iv), e a respectiva entalpia de reação expressa em termos das energias de ligação:

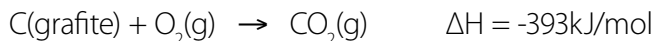


Comparando-se com o valor tabelado para a entalpia de formação de  $\text{HCl(g)}$ ,  $\Delta H_f^\circ = -92,0 \text{ kJ/mol}$ , verifica-se que a estimativa feita com base nas energias de ligação, na ausência de dados experimentais, é uma boa estimativa de partida.

### Tipos de entalpias (calores)

A variação da entalpia recebe uma denominação particular da natureza da reação:

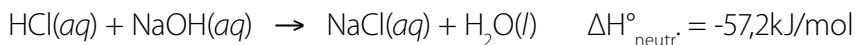
**Entalpia de combustão (ou calor de combustão):** É o  $\Delta H$  associado à reação de combustão, no estado padrão, de um mol de uma substância.



**Entalpia de dissolução (ou calor de dissolução):** É o  $\Delta H$  associado a 1 mol de uma substância em água suficiente para preparar um solução diluída.



**Entalpia de neutralização (ou calor de neutralização):** É o  $\Delta H$  da reação de neutralização total de 1 mol de hidrogênio ionizáveis ( $H^+$ ) por um mol de hidroxila de uma base, ambos na forma de soluções aquosas diluídas.



### 21.1.6. Espontaneidade das reações

Muito dos processos que ocorrem à nossa volta são espontâneos, isto é, uma vez iniciados prosseguem sem a necessidade de ajuda externa. A dissolução do sal em água e a queima de carvão são exemplos de processos espontâneos.

Os processos não espontâneos são aqueles que apenas são possíveis através do fornecimento contínuo de energia do meio ambiente para o [ref. 35] sistema. O cozimento de alimentos, a obtenção de metais, a formação das proteínas no nosso metabolismo a partir de aminoácidos ingeridos na alimentação, são exemplos de processos não espontâneos.

A constatação de que a maioria dos processos espontâneos ocorre com liberação de energia levou à ideia de que apenas processos exotérmicos, que ocorriam com diminuição de energia do sistema, eram espontâneos. De fato, isto é verdade para a maioria das reações; existem, no entanto, processos espontâneos que absorvem calor. Isso é possível porque, além do fator energia, associado às variações de entalpia que ocorrem no processo, existe outro fator que influencia na espontaneidade da reação. Esse fator chama-se **entropia**, e é representado pela letra **S**.

Entropia (palavra derivada do grego  $\epsilon\nu\tau\rho\omicron\pi\epsilon$  (entropé), significando volta, mudança) é uma grandeza termodinâmica que numa transformação de energia qualquer mede a porção da energia que não está disponível para a produção de trabalho útil. Como exemplo pode-se citar o que ocorre num motor a gasolina, onde parte da energia gerada pela combustão da gasolina é **inevitavelmente transformada em calor**. Num sistema químico o conceito não é tão simples, e usualmente a entropia está associada à ordem ou à desordem

de um sistema. Quanto mais desorganizado o sistema, maior será sua entropia. Exemplos de processos que ocorrem com aumento de entropia:

- a evaporação de um líquido: no estado gasoso as moléculas movimentam-se com mais liberdade do que no estado líquido, estando, portanto, mais desorganizadas;
- a dissolução de qualquer substância em um líquido também produz um sistema final em que a desorganização é maior;
- a reação de decomposição de água no estado gasoso em hidrogênio e oxigênio gasosos, representada pela equação  $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , pois há duas entidades  $\text{H}_2$  no lado dos reagentes que dão origem a 3 entidades no lado dos produtos (2 moléculas de  $\text{H}_2$  e 1 molécula de  $\text{O}_2$ ).

Da mesma forma que para a entalpia, para a determinação da entropia das substâncias foi necessário estabelecer, arbitrariamente, o valor de algumas substâncias e, a partir disso, construir uma escala relativa. Estabeleceu-se que uma substância, na forma de um cristal perfeito, a zero Kelvin, tem entropia zero.

O quadro a seguir relaciona as entropias padrão ( $S^\circ$ ) de algumas substâncias.

**Valores de entropia padrão (J/K mol) de algumas substâncias a 25°C**

Substância	Entropia padrão (J/K·mol)
Ca(s)	41,59
Ag(g)	42,64
CaO(s)	39,71
Br <sub>2</sub> (l)	152,15
Hg(l)	75,95
He(gás)	125,94
N <sub>2</sub> (gás)	191,02
Metano, CH <sub>4</sub> (gás)	186,01

A espontaneidade de um processo é determinada pelos fatores entalpia e entropia. São espontâneos os processos que ocorrem com diminuição de entalpia e aumento de entropia. Não são espontâneos os processos que ocorrem com aumento de entalpia e diminuição de entropia. Quando um processo ocorre com aumento ou diminuição simultânea de entalpia e entropia, para se prever a espontaneidade ou não da reação é necessário lançar mão de uma grandeza que relaciona a entropia e a entalpia. Essa grandeza é a **energia livre de Gibbs (G)** e é dada pela equação (para processo que ocorre a temperatura constante):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$\Delta G$  é a variação de energia livre do sistema, dada em kJ/mol;

$\Delta H$  é a variação de entalpia, dada em kJ/mol;

$\Delta S$  é a variação de entropia, dada em kJ/K mol.

### 21.1.7. Ocorrência de uma reação

Quanto à termodinâmica, o acontecimento de uma reação é favorecido com o aumento da entropia e a diminuição da energia. Essas duas grandezas se associam, nesse caso, de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \text{ (para sistemas a pressão constante)}$$

$$\Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S \text{ (para sistemas a volume constante)}$$

onde T é a temperatura em kelvin;

$\Delta H$ ;  $\Delta U$ ;  $\Delta S$  são variações conhecidas e discutidas anteriormente;

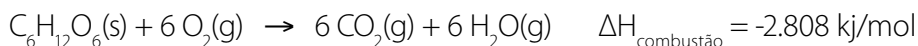
$\Delta G$  é uma grandeza chamada de energia livre de Gibbs;

$\Delta A$  é uma grandeza chamada de energia de Helmholtz.

Se  $\Delta A$  e  $\Delta G$  forem maiores que zero em dadas condições, a reação é dita como não espontânea. Na situação de  $\Delta A$  e  $\Delta G$  iguais a zero teremos um [ref. 13] equilíbrio químico, e as concentrações de reagentes e produtos não variam mais quando o equilíbrio é atingido. Caso  $\Delta A$  e  $\Delta G$  sejam menores que

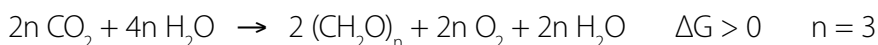
zero em dadas condições, dizemos que a reação é *termodinamicamente favorecida*, ou seja, ela é *espontânea*. Contudo é importante notar que uma reação ser espontânea não necessariamente significa que ela ocorra rapidamente. Esse aspecto relacionado com as velocidades de reações espontâneas será abordado em tópico posterior.

Finalizando esse capítulo, é importante tentar desmistificar a ideia corrente de que reações com  $\Delta G > 0$  nunca ocorrem. Se isto é verdade para as condições padrão (25°C e 1 atm de pressão), uma reação não espontânea pode ocorrer em outras condições, com o fornecimento contínuo de energia por uma fonte externa. Para ilustrar esses pontos relacionados com reações espontâneas e não espontâneas, e a relação com a Termodinâmica, vamos usar a molécula de glicose, fórmula molecular  $C_6H_{12}O_6$ , de vital importância para seres vivos, animais e plantas. No metabolismo de animais, incluindo o homem, a glicose é uma das mais importantes fontes de energia para a manutenção da vida. Nas células, a glicose reage com o oxigênio molecular transportado pelo sangue, segundo a reação expressa pela equação termoquímica:

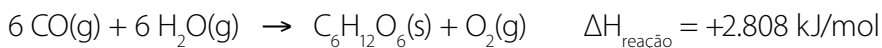


Como além de ser bastante exotérmica, a reação ocorre com o aumento do número de entidades (7 moléculas de reagentes dão origem a 12 moléculas de produto, o que implica que  $\Delta S > 0$ ), ela tem  $\Delta G < 0$  e se processa espontaneamente. A única diferença em relação à simples combustão de glicose ao ar – que desprende energia sob a forma de calor, e simplesmente se dissipa para o ambiente externo – é que nos processos metabólicos essa reação ocorre em etapas, sob o controle de [ref. 6] catalisadores biológicos (as enzimas). Nesse processo, parte da energia despreendida na reação de combustão da glicose é utilizada para formar moléculas que armazenam essa energia em ligações químicas, como a Adenosina trifosfato (ATP). Essas moléculas com alto conteúdo energético posteriormente transferem parte dessa energia para promover outras reações não espontâneas essenciais para a manutenção da vida. Esse aspecto da utilização da glicose como fonte energia por seres vivos está inteiramente de acordo com a Termodinâmica, uma vez que se trata de uma reação química espontânea.

No entanto, a glicose e seus derivados são também importantes nos vegetais, nos quais os derivados de glicose são formados a partir de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , no processo conhecido como fotossíntese. A fotossíntese não é exatamente a reação inversa da combustão biológica da glicose, pois a ela não forma inicialmente glicose, mas sim moléculas com três átomos de carbono, através de reações genéricas representadas por equações do tipo:



Embora os derivados de 6 átomos de carbono, como a glicose, sejam formados em etapas posteriores do processo complexo, por motivos didáticos é interessante considerar o processo como sendo oposto à combustão biológica da glicose, segundo a reação:



Esta claramente não é favorecida termodinamicamente, não ocorrendo espontaneamente.

Como ela ocorre então na natureza, onde é de vital importância básica para a manutenção da vida como a conhecemos? A resposta, conhecida por todos os que fizeram um curso de ciências, é que ela depende fundamentalmente da energia fornecida continuamente ao sistema pela luz solar, através da absorção de [ref. 20] fótons da região da luz visível pelas moléculas de clorofila presentes nas folhas dos vegetais. Com essa fonte externa de energia é possível que a reação não espontânea de formação de compostos de carbono, com conteúdo energético maior que a dos reagentes de partida, ocorra continuamente. Uma vez interrompida a fonte externa de energia, a reação cessa. A reação termoquímica para o processo não espontâneo é representado pela equação:



Assim como nessa reação não espontânea, no metabolismo humano está envolvido um número grande de reações não espontâneas essenciais à



vida. A fonte de energia externa que possibilita que essas reações ocorram são moléculas com alto conteúdo energético armazenado em suas ligações químicas, a exemplo do ATP já citado anteriormente. Através de reações acopladas no metabolismo, essas moléculas com alto conteúdo energético armazenado em suas ligações químicas transferem energia para os sistemas não espontâneos que participam do processo.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 22

### Energia e suas relações com as mudanças químicas

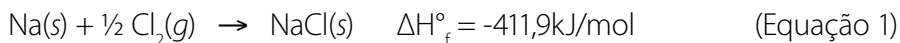
Numa *reação química*, a interação entre as espécies químicas permite formar substâncias inteiramente diferentes e com propriedades distintas daquelas que interagem. Algumas dessas mudanças ou transformações podem ser bastante dramáticas, como a que se verifica na reação entre o sódio e o cloro.

Quando sódio metálico,  $\text{Na(s)}$ , é colocado em contato com gás cloro,  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , ocorre uma reação violenta liberando calor e luminosidade. O produto dessa reação muito violenta é o cloreto de sódio,  $\text{NaCl(s)}$ .

Observação: recomendamos assistir aos vídeos relacionados a seguir, pois a visualização auxilia no entendimento do processo, como ele ocorre. Esta poder ser uma ferramenta para aulas do ensino médio, estimulando interesse e a reflexão sobre reações químicas por parte dos estudantes; entretanto, lembramos que dificilmente tais reações poderiam ser desenvolvidas na escola por questões de segurança. Além disso, os vídeos auxiliam no aprendizado dos conceitos químicos envolvidos.

Vídeos ilustrativos: [Reação de sódio e cloro](#) e [Formação de cloreto de sódio](#)

A reação que ocorre é descrita pela Equação 1 em que estão discriminados os reagentes, o produto e a quantidade de energia envolvida no processo.



Antes de analisarmos a reação entre essas espécies é conveniente fazermos algumas considerações sobre os reagentes como espécies isoladas.

**O sódio** – Elemento químico de símbolo **Na**, número atômico 11 e massa atômica 23u. Está situado na série química dos metais alcalinos, sólido na temperatura ambiente e como os outros metais é brilhante e bom condutor de eletricidade. Seus compostos são muito abundantes na natureza, encontrado no sal marinho e no mineral halita. Devido à sua reatividade, não é encontrado livre na natureza. Diferente dos outros metais, no entanto, ele é muito macio e facilmente cortado com uma faca. Na sua forma metálica é muito reativo. O filme branco que cobre a superfície externa do metal é produto da sua reação com oxigênio e umidade do ar. A tendência de o sódio reagir rapidamente com oxigênio e água torna-o um reagente perigoso durante seu manuseio. Sódio reage violentamente com a água, produzindo calor intenso e liberando o gás inflamável hidrogênio. Na mesma reação forma uma substância chamada hidróxido de sódio, que é bastante corrosiva. O contato do sódio com a pele pode causar queimaduras.

**O cloro** – Elemento químico de símbolo **Cl**, número atômico 17, massa atômica 35,5u. O elemento cloro está na série química dos halogênios. Na temperatura ambiente é encontrado no estado gasoso, sob a forma de moléculas diatômicas,  $\text{Cl}_2$ . No estado puro, na sua forma diatômica ( $\text{Cl}_2$ ) e em condições normais de temperatura e pressão, é um gás de coloração amarelo-esverdeada, sendo duas vezes e meia mais pesado que o ar. É abundante na natureza e é um elemento químico essencial para muitas formas de vida. Na forma concentrada, o cloro é especialmente perigoso se inalado, causando danos às vias respiratórias e podendo levar ao óbito. Inclusive, o gás cloro pode ser usado como arma de guerra. Na natureza, não é encontrado em estado puro, já que reage com rapidez com muitos elementos e compostos químicos, sendo encontrado

formando parte de cloretos e cloratos, sobretudo na forma de cloreto de sódio nas minas de sal-gema e dissolvido na água do mar.

**A reação** – Quando o sódio metálico e o gás cloro entram em contato eles reagem violentamente (como pode ser visto nos vídeos recomendados anteriormente).

O sódio e o cloro estabelecem uma ligação iônica e formam o cloreto de sódio sólido. A substância formada na reação é um sólido branco, NaCl, com aparência muito diferente do sódio ou do gás cloro.

Na imagem a seguir temos um mineral encontrado em minas, conhecido como halita, ou “sal de rocha”, formado por cloreto de sódio puro.



Cristais hexaédricos de halita (NaCl)

Analisando a reação, ela tem seu aspecto dramático e também mágico. Temos aqui duas espécies químicas, sódio e cloro, que se ingeridas podem produzir problemas graves à saúde do indivíduo, inclusive a morte. Mas quando

reagem uma com a outra, formam uma substância que é importante para nosso organismo, o cloreto de sódio.

Esse evento é um exemplo, entre tantos, que fascinam os químicos. A maioria das reações químicas não é tão espetacular como a que ocorre entre o sódio e o cloro, mas elas ocorrem o tempo todo ao nosso redor. O entendimento das reações e a busca do controle delas podem ser úteis para todos e uma conduta importante para a química na ciência moderna e em nossa sociedade.

## 22.1. Analisando a transformação ou reação

O NaCl é um composto constituído pelos elementos sódio e cloro. O primeiro pertence à família dos metais alcalinos da tabela periódica, já o segundo pertence à família dos halogênios. Em termos de [ref. 10] eletronegatividade, temos os valores de 3,19 e 0,93 para o cloro e o sódio, respectivamente, com base na tabela elaborada pelo químico Linus Pauling. Devido à diferença de eletronegatividade ser maior que 1,7 ( $3,19 - 0,93 = 2,26$ ), a ligação química entre o sódio e o cloro assume um caráter predominantemente iônico, isto é, um elétron do átomo sódio é “transferido” para o átomo de cloro, e ambos assumem uma configuração eletrônica estável semelhante a de um gás nobre. (O assunto não é tão simples como se pode depreender da estabilidade de estruturas eletrônicas semelhantes às de gases nobres. Maiores detalhes sobre o assunto serão tratados em capítulos subsequentes do livro, envolvendo modelos de ligações químicas).

Ao proporcionarmos o contato entre duas substâncias no seu estado fundamental, ocorre uma reação espontânea de formação do cloreto de sódio, ou seja, uma reação que após iniciada (repare que nos vídeos indicados, para dar início à reação dos reagentes em contato, em um dos casos foi necessário adicionar uma gota de água, e no outro aquecer o sódio antes de colocá-lo em contato com o gás cloro) ocorre sem a necessidade de agentes externos, como fornecimento de calor ou catalisador, por exemplo. Por que isto ocorre? A termodinâmica explica.

De maneira bastante sintética, tentaremos explicar porque a reação de sódio metálico com cloro gasoso produzindo cloreto de sódio é espontânea, conforme discutido anteriormente.

Para que um evento seja espontâneo, o valor da energia livre (energia livre de Gibbs) do sistema tem que ser negativa. Essa energia é calculada segundo a equação termodinâmica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 2})$$

A energia livre é resultado da interação da variação da entalpia ( $\Delta H$ ) com a variação da entropia ( $\Delta S$ ), sob efeito da temperatura ( $T$ ). No caso do cloreto de sódio, há uma diminuição da entropia, isto é, há uma organização maior do produto em comparação aos reagentes, devido à formação do retículo cristalino organizado, resultando em  $\Delta S < 0$ . Esse aspecto não colabora para um processo espontâneo. Por quê? Perceba na Equação 2 que quando o valor de  $\Delta S$  for negativo, o termo  $T\Delta S$  será positivo, contribuindo para que o valor de  $\Delta G$  se torne mais positivo. Essa diminuição da entropia pode ser notada pela soma dos mols dos reagentes em comparação a do produto na Equação 3.



São 1,5 mols de reagentes para 1 mol de produto. Não obstante a contribuição de  $\Delta S$  diminuir o valor de  $\Delta G$ , a liberação de energia ( $\Delta H$ ) é relativamente grande, garantindo o valor negativo de  $\Delta G$  e explicando o caráter espontâneo da reação.

## 22.2. A formação do retículo cristalino do NaCl

A reação de formação do cloreto de sódio é exotérmica, ou seja, libera energia durante a reação. Isso nos permite inferir que a energia livre dos produtos é menor que a dos reagentes e, mesmo havendo uma maior organização (menor entropia), a reação se dá de forma espontânea devido ao processo ser relativamente muito exotérmico.

As variações de energia que acompanham a formação do sólido, no caso NaCl, a partir dos íons que o formam, podem ser calculadas teoricamente com base no modelo iônico, no qual a principal contribuição para a energia provém da interação coulômbica entre os íons, englobando tanto as de atração entre íons de cargas opostas, como as de repulsão entre íons de mesmas cargas. Apesar do modelo fornecer uma estimativa da variação de energia de formação do sólido, seria interessante dispor de um caminho confiável que permitisse medir experimentalmente essa variação.

Para determinarmos a variação de energia que acompanha a formação do sólido, devemos fazer algumas considerações. A diferença na entalpia molar entre um sólido e um gás de íons extremamente separados é denominada **entalpia de rede ou reticular** do sólido ( $\Delta H_{\text{rede}}$  ou  $\Delta H_{\text{reticular}}$ ).

$$\Delta H_{\text{rede}} = H_{\text{m}}(\text{íons}) - H_{\text{m}}(\text{s})$$

A entalpia de rede pode ser identificada com a variação de entalpia despreendida quando um mol do sólido em seu estado fundamental de energia é formado a partir das quantidades adequadas de seus íons, em seus estados de energia mínima. Alternativamente, a entalpia de rede pode ser definida como a energia necessária para vaporizar um mol do sólido à pressão constante, formando seus íons constituintes no estado gasoso, em seus estados de energia mínima. Obviamente, as energias envolvidas em cada definição terão o mesmo valor absoluto, diferindo apenas no sinal de grandeza. Na primeira definição, o valor seria negativo (processo exotérmico, no qual ocorre desprendimento de energia para o ambiente), e no segundo, seria positivo (processo endotérmico, no qual ocorre transferência de energia do ambiente para o sistema).

A entalpia de rede do NaCl(s) e de qualquer outro sólido *não* pode ser medida experimentalmente através dos métodos típicos da Termoquímica. Não há como colocar em contato isoladamente íons gasosos de cargas opostas em quantidades estequiométricas para formar um sólido iônico, e medir calorimetricamente as variações de energia envolvidas. Entretanto, essa variação de energia pode ser obtida por caminho que combine outras medidas acessíveis experimentalmente. Como todas as grandezas termodinâmicas envolvidas no

processo de formação de um sólido iônico são **funções de estado**, obedecendo à Lei da Conservação de Energia (1ª Lei da Termodinâmica), suas formações podem ser analisadas segundo um procedimento sistemático denominado **Ciclo de Born-Haber** (veja anexo 3).

O procedimento de Born-Haber consiste numa sequência de passos formando um ciclo. Um desses passos é a formação de uma rede cristalina a partir de íons gasosos. O ciclo acompanha as variações de entalpia que ocorrem quando começamos com elementos puros, tais como o sódio  $\text{Na}(s)$  e o cloro  $\text{Cl}_2(g)$ , os atomizamos a átomos gasosos, os ionizamos então íons gasosos, permitindo que esses íons formem um sólido iônico, e convertemos o sólido novamente a elementos puros. A única entalpia desconhecida é aquela do passo em que o sólido iônico se forma a partir de íons gasosos,  $\Delta H_{\text{ret}}$ . O ciclo de Born-Haber permite-nos calcular esse valor.

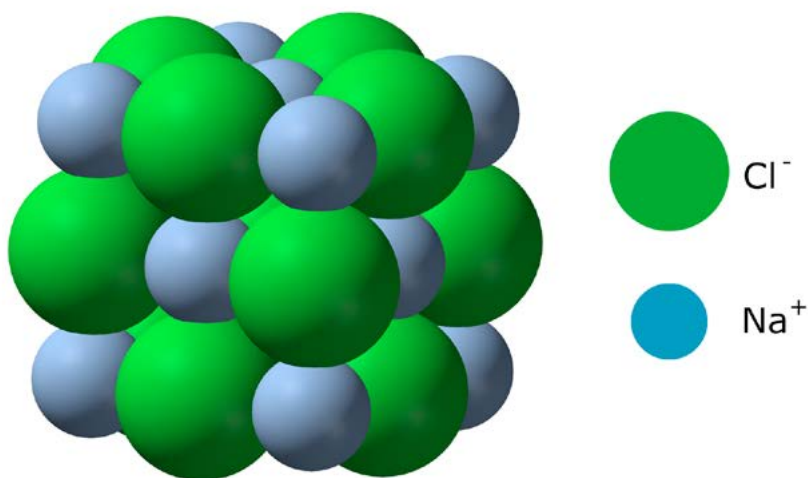
Do ponto de vista da formação da ligação iônica, temos que durante as etapas propostas no Ciclo de Born-Haber poderia ocorrer a formação dos pares iônicos isolados em fase gasosa  $[\text{Na}^+\text{Cl}^-]$ , em virtude da atração eletrostática entre cargas elétricas de sinais opostos. O balanceamento entre a atração e a repulsão eletrostática provoca o estabelecimento de uma distância interiônica de equilíbrio, tornando o sistema mais estável que os íons isolados. Esses pares estão na forma gasosa, mas, sob a atração eletrostática que é exercida sobre todos os íons, o conjunto de pares vai aumentando. Dessa forma, começa a ocorrer a reunião e a superposição dos pares, até que seja formado um único grupo que constituirá um sólido cristalino macroscópico, tridimensional, de geometria definida e estável. A estabilidade é atingida devido ao abaixamento da energia do sistema ligado, provocado pela liberação de energia: a energia reticular ( $\Delta H_{\text{ret}}$ ). Assim,  $\Delta H_{\text{ret}}$  pode ser considerada uma medida da energia (ou força) da ligação iônica. Logo, quanto menor o valor de  $\Delta H_{\text{ret}}$ , maior é a energia liberada nessa etapa – mais estável é o retículo cristalino. No caso do  $\text{NaCl}$ , usando a lei de Hess e o procedimento de Born-Haber, temos  $\Delta H_{\text{ret}}$  em torno de  $-785 \text{ kJ/mol}$ . Esse valor concorda de uma maneira extraordinária com o valor calculado teoricamente pela aplicação do modelo iônico na descrição da ligação iônica, igual a  $-787 \text{ kJ/mol}$ .



Assim, os ciclos de Born-Haber são instrumentos muito úteis para a obtenção de grandezas termodinâmicas impossíveis ou difíceis de serem determinadas experimentalmente. A formação de outros compostos iônicos ocorre de maneira análoga àquela proposta para o NaCl, respeitando, é claro, as peculiaridades de cada ciclo e a estequiometria dos sais.

Existe uma propriedade nos sólidos chamada “número de coordenação”, a qual representa o número de íons que circunda outro íon. No caso do NaCl(s), o número de coordenação do íon  $\text{Na}^+$  é igual ao o íon  $\text{Cl}^-$ , visto que há uma relação de 1:1 entre eles. O produto da reação, cloreto de sódio, é composto de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , arranjados em uma rede tridimensional regular.

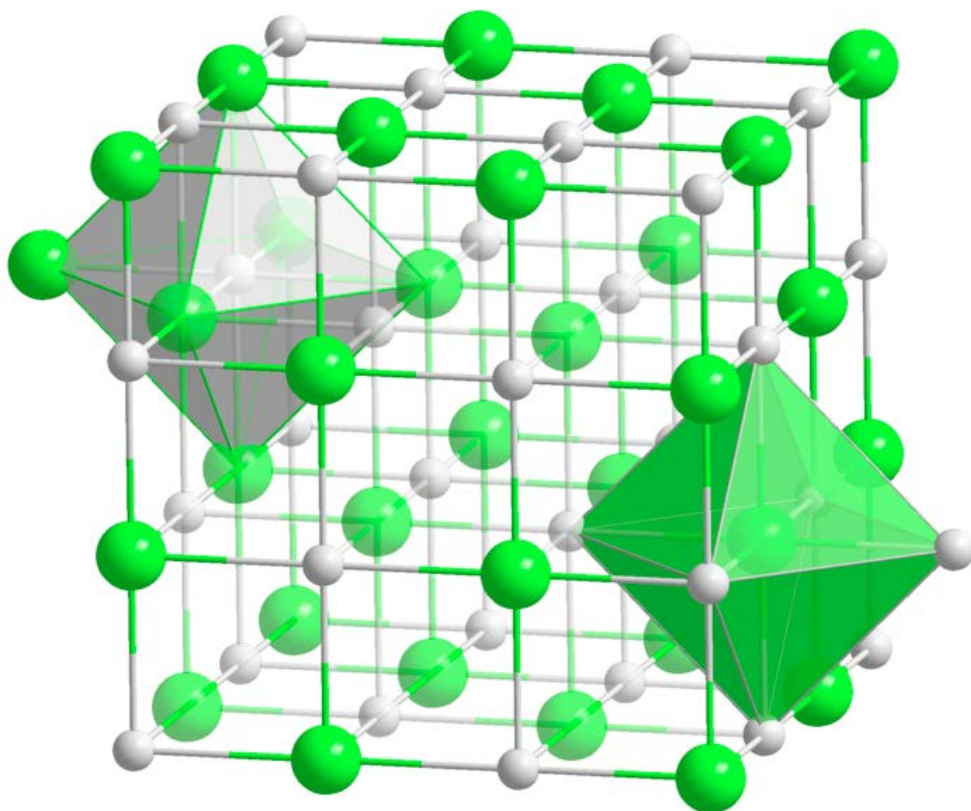
Na imagem a seguir está representada parte da rede tridimensional do cristal de NaCl, usando o modelo de esferas compactas, em que as azuis representam os íons  $\text{Na}^+$  e as verdes os íons  $\text{Cl}^-$ . Os raios das esferas são proporcionais aos raios reais dos referidos íons.



Representação de parte da estrutura cristalina do NaCl, usando o modelo de esferas compactas

Na próxima imagem, empregando o modelo de bastão e bola, no qual as esferas tiveram seus tamanhos reduzidos proporcionalmente, mantendo as po-

sições dos núcleos no retículo, para facilitar a visualização das vizinhanças dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , agora representados pelas cores cinza e verde, respectivamente.



Representação tridimensional de uma porção de um retículo cristalino de cloreto de sódio, na qual as esferas cinzas representam os íons  $\text{Na}^+$ , e as esferas verdes os íons  $\text{Cl}^-$

Como pode ser visto na imagem anterior, cada íon  $\text{Na}^+$  está rodeado por 6 íons  $\text{Cl}^-$  localizados à igual distância do íon central do arranjo, numa geometria octaédrica. O mesmo ocorre com cada íon  $\text{Cl}^-$ , rodeado agora por 6 íons  $\text{Na}^+$ .

A estrutura dos sólidos iônicos pode ser explicada considerando-se os tamanhos (raios) relativos dos íons positivos e negativos. Cálculos geométricos simples permitem determinar quantos íons de um dado tamanho podem se arranjar em torno de outro íon.

No cloreto de sódio, a relação de raios iônicos é igual a 0,52 e sugere um arranjo octaédrico. Contudo, para fazer esses cálculos é necessário admitirmos algumas idealizações. Por exemplo, considera-se os íons como esferas rígidas e elásticas; a ligação entre os íons seriam 100% iônicas; os raios dos íons são exatos, dentre outras. Não obstante, mesmo sabendo que essas propriedades não são exatas dessa forma, idealizações são necessárias para obtermos resultados relativamente próximos ao real.

Portanto, as variações energéticas que acompanham a formação do sólido cristalino justificam a formação do produto cloreto de sódio com desprendimento de energia.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



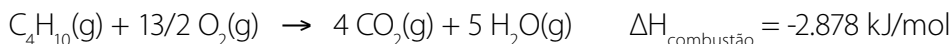
VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 23

### Cinética química

Como vimos anteriormente, o primeiro requisito para que uma reação química ocorra espontaneamente é que ela seja *favorecida termodinamicamente*, isto é, que a energia livre total dos produtos seja menor que a dos reagentes. Isto se traduz no fato conhecido de que todas as reações que se processam espontaneamente tem valores de  $\Delta G$  (ou  $\Delta A$ )  $< 0$ . Este é o campo da Termodinâmica Química, cujos princípios básicos foram vistos nos capítulos anteriores.

No entanto, o fato de uma reação espontânea ser altamente favorecida termodinamicamente não significa necessariamente que ela se processe de modo rápido. Um exemplo ilustrativo de uma reação altamente favorecida termodinamicamente, mas que não se processa necessariamente com rapidez, é a combustão do gás liquefeito de petróleo (GLP), ou gás natural (GN, gás encaçado) que utilizamos em nossos fogões domésticos no preparo e aquecimento de alimentos. O GLP é uma mistura de vários hidrocarbonetos, principalmente propano ( $C_3H_8$ ) e butano ( $C_4H_{10}$ ). Para simplificar a situação, consideremos que o GLP seja constituído quase que integralmente por butano. Uma consulta aos dados termodinâmicos sobre a sua reação de combustão fornece os dados expressos na equação termoquímica que se segue:



Pelos dados se vê facilmente que a reação é altamente exotérmica, sendo favorecida termodinamicamente – pois  $\Delta H$  é bastante negativo, e o valor de  $\Delta S > 0$  (repare que o número de entidades do lado dos produtos [9] é maior que do lado dos reagentes [7,5]); como resultado final  $\Delta G < 0$ . Quando acendemos normalmente um bico de gás do fogão, o gás penetra no bico, mistura-se com o ar em quantidade adequada, e ao entrar em contato com o calor da chama de um palito de fósforo, ou da faísca de um acendedor, a reação se inicia, queimando com uma chama azul tranquila. Parte do calor desprendido na reação química de combustão do butano é utilizada no preparo de nossos alimentos, enquanto outra parte é gasta no aquecimento de reagentes e produtos.

Agora considere que o mesmo bico se apagou, e a mistura butano-ar continuou vazando em um ambiente fechado (ou ainda, que alguma parte da linha de gás apresentou vazamento), e o gás foi se misturando com o ar do ambiente. Nessas condições, embora a mistura preencha todas as condições termodinâmicas para que a reação de combustão do butano ocorra espontaneamente, ela não se inicia e nenhuma mudança é observada macroscopicamente. Esta é uma situação de alto risco, pois basta apenas uma faísca elétrica, que pode ocorrer quando se liga um aparelho elétrico, para a reação se iniciar e ocorrer explosivamente, provocando acidentes geralmente catastróficos. (A título de informação, para tentar minimizar esse risco, como o GLP e o GN são inodoros, adiciona-se mercaptana ao gás de cozinha. As mercaptanas são derivados orgânicos de enxofre, voláteis e de cheiro extremamente desagradável, perceptíveis ao ar mesmo em concentrações extremamente baixas.)

Por que se observa essas diferenças de comportamento da mesma reação nas duas condições? A resposta está no fato de que para uma reação termodinamicamente possível começar a ocorrer de modo macroscópico, as moléculas devem se chocar com uma energia mínima, denominada [ref. 12] energia de ativação. Os choques que ocorrerem com energia igual, ou maior, que a energia de ativação pode fazer com que os reagentes tenham suas ligações quebradas, e dos mesmos choques resultem a formação das ligações características dos produtos formados. Para isso ocorrer, além dos choques preencherem esse requisito energético, as interações entre os reagentes devem ocorrer com orientações adequadas, para possibilitar a formação dos produtos. No caso do bico

de gás aceso normalmente, o contato com a chama de um palito de fósforo (ou da faísca do acendedor) fornece a energia de ativação para que uma parte das moléculas dos reagentes tenham a energia de ativação necessária e a reação se inicie em nível macroscópico. Uma vez iniciada a reação, o calor desprendido nela faz com que mais moléculas dos reagentes atinjam o estado de ativação, e a reação continua espontaneamente enquanto houver fornecimento da mistura dos reagentes nas proporções adequadas para a combustão, e a temperatura do sistema seja tal que os choques entre as moléculas dos reagentes ocorram com energia igual, ou superior, ao valor da energia de ativação.

Esses assuntos – energia de ativação, colisões moleculares, choques efetivos, e outros como catálise, mecanismo de reação etc. – estão relacionados com o **caminho de reação**, objeto de estudo do ramo **Cinética Química** ou **Cinética de Reações**.

Para termos um conhecimento razoável sobre Cinética Química, precisamos fazer uma breve discussão sobre a origem da energia de ativação de uma reação, e os princípios básicos das principais teorias que abordam esse assunto.

### 23.1. Energia de ativação e as teorias correlacionadas

Em 1888, Svante Arrhenius sugeriu que as moléculas devem possuir certa quantidade mínima de energia para reagir. De acordo com o modelo de colisão, essa energia vem das energias cinéticas das moléculas se colidindo, proveniente da agitação das moléculas em função da temperatura. Nas colisões, a energia cinética das moléculas pode ser usada para esticar, dobrar e basicamente quebrar ligações, levando a reações químicas.

#### Teoria das colisões

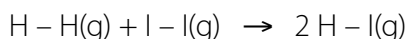
Como as reações ocorrem em nível molecular, podemos usar como modelo as reações em fase gasosa. Sabemos que a reação tem probabilidade de ocorrer apenas quando os reagentes se encontram. O encontro de duas moléculas de gases é uma colisão. Se elas colidem com menos que determinada energia cinética, elas simplesmente se separam. Se elas se encontram com mais

do que tal energia, ligações podem quebrar-se e novas podem se formar. A energia cinética mínima ( $E_{\min}$ ) para uma reação foi denominada energia de ativação ( $E_a$ ). O valor da  $E_a$  varia de reação para reação.

A frequência com que as moléculas colidem e a fração dessas colisões que tem ao menos a  $E_{\min}$  também devem ser consideradas. Para a efetividade da ocorrência da reação, além das espécies terem  $E_a$ , devemos considerar a direção relativa na qual as moléculas estão se movendo quando colidem.

De acordo com a teoria de colisões de reações em fase gasosa, uma reação ocorre somente se as moléculas reagentes colidem com uma energia cinética no mínimo igual à  $E_a$  e os choques ocorrerem com a orientação correta para formar os produtos, no que é denominado **choque efetivo**.

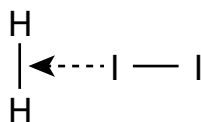
Para ilustrar a exigência de orientação das moléculas para que os choques sejam efetivos, consideremos o caso da reação espontânea que ocorre em fase gasosa entre  $H_2$  e  $I_2$ , formando HI, representada pela equação química:



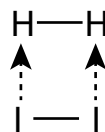
Quando as moléculas lineares de  $H_2$  e  $I_2$  se chocam, podemos visualizar várias possibilidades de aproximação, algumas delas esquematizadas a seguir.



Esquema 1



Esquema 2



Esquema 3

Uma análise simples das três situações esquematizadas (obviamente, todas as orientações intermediárias entre as moléculas seriam possíveis nos choques) mostra que apenas a representada no Esquema 3 teria condições de, por um simples rearranjo das ligações  $H - H$  e  $I - I$ , dar origem a duas moléculas de HI no evento do choque. Diz-se que apenas os choques que ocorrem no Esquema 3 são **choques efetivos**. Se esses choques atenderem também à exigência

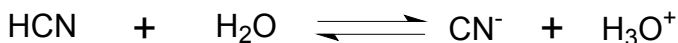
de ocorrerem com energia cinética maior, ou igual, à  $E_a$ , a reação ocorrerá com velocidade mensurável.

## Teoria do complexo ativado

A teoria das colisões se aplica às reações em fase gasosa, e pode ser estendida, em parte, para reações em solução. Em solução as moléculas não se deslocam pelo espaço tão livremente como no estado gasoso, pois estão rodeadas pelas moléculas do solvente. Para ocorrer colisão entre duas moléculas de reagentes, elas têm que se desviar das moléculas de solvente que as rodeiam, e ficar nas vizinhanças umas das outras.

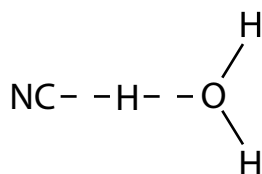
Nessa teoria, considera-se que duas moléculas ao se aproximarem vão se deformando à medida que se encontram. Em fase gasosa, a deformação é a colisão. Em solução, a aproximação é uma trajetória em ziguezague entre as moléculas do solvente e a deformação pode não ocorrer até que duas moléculas dos reagentes tenham se encontrado e recebido um impulso, ou “chute” vigoroso das moléculas do solvente ao redor. O encontro entre as duas moléculas resulta em um **complexo ativado**, uma combinação das duas moléculas, que pode formar os produtos, ou separar-se, regenerando os reagentes não modificados. No complexo ativado, as ligações originais se esticaram e enfraqueceram e as novas ligações estão apenas parcialmente formadas.

Podemos visualizar a essência da teoria do complexo ativado através da reação de transferência de próton entre as moléculas do ácido fraco HCN e a água, que ocorre segundo a reação de equilíbrio em solução aquosa:



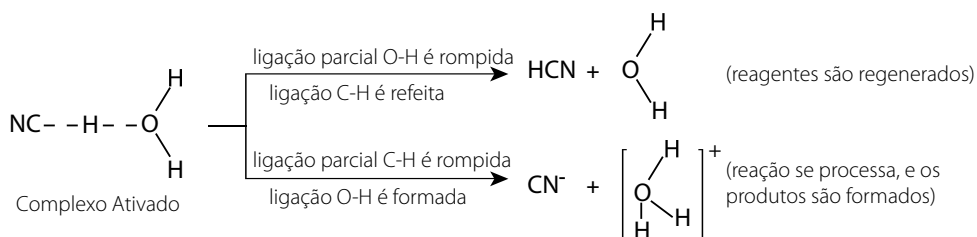
O complexo ativado poderia ser representado como consistindo de uma molécula HCN com seu átomo de hidrogênio envolvido em uma ligação hidrogênio com o átomo de oxigênio de uma molécula de água, e posicionado a meio caminho entre as duas moléculas, como esquematizado a seguir.



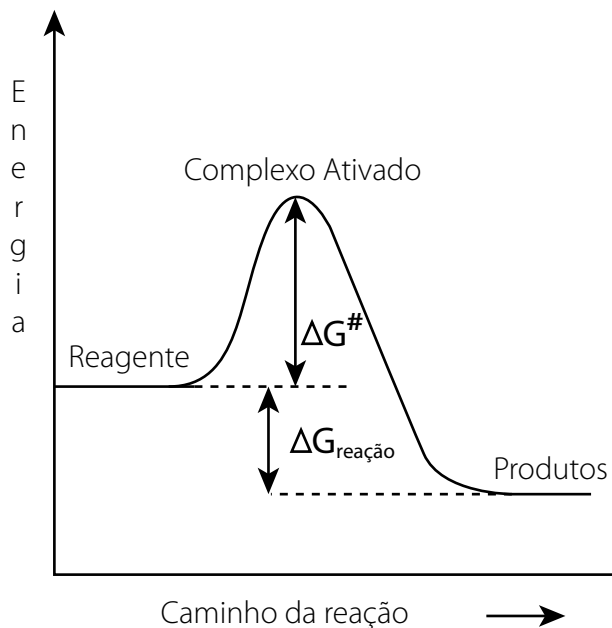


Complexo Ativado

Nesse ponto, o átomo de hidrogênio que se liga parcialmente aos átomos de C e H ao mesmo tempo no complexo ativado, poderia voltar a formar a ligação integral com o átomo de C, regenerando os reagentes HCN e H<sub>2</sub>O, ou sair e romper a ligação parcial C – H para formar a ligação integral com o átomo de O, dando como produtos H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e CN<sup>-</sup>. Esses caminhos estão esquematizados a seguir.



Na Teoria do complexo ativado, a energia livre de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ) é a medida da energia do complexo ativado com relação à dos reagentes (os valores de  $\Delta G^\ddagger$  e de  $E_a$  são facilmente correlacionados). O perfil da reação mostra como a energia varia à medida que os reagentes se encontram, formam o complexo ativado e continuam para formar os produtos, ou regenerar os reagentes.



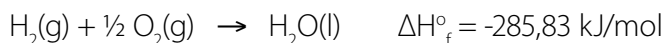
À medida que os reagentes se aproximam, caminhando para o lado dos produtos no gráfico, a energia do sistema aumenta (lado esquerdo do gráfico, em relação ao máximo de energia, correspondente ao ponto em que ocorre a formação do complexo ativado). Se os reagentes têm energia menor que  $\Delta G^\ddagger$ , a energia é dissipada, os reagentes se separam, e os reagentes são regenerados. Se eles têm energia igual a  $\Delta G^\ddagger$ , o complexo ativado é formado, correspondendo ao ponto de máxima energia ao se caminhar no gráfico, indo dos reagentes para os produtos. Quando o sistema está nesse ponto, duas situações, já descritas anteriormente, podem ocorrer. Na primeira, o sistema passa pelo topo da barreira e continua caminhando para o lado dos produtos. Quando a configuração do sistema atinge a configuração dos produtos, os componentes do sistema se separam, dando origem aos produtos. No sistema representado no gráfico, a diferença de energia entre reagentes e produtos é emitida para o ambiente, geralmente na forma de calor, pois se trata de uma reação espontânea, constituindo a grandeza termodinâmica  $\Delta G_{\text{reação}}$ . Na segunda situação possível, embora a configuração do complexo ativado tenha sido atingida, sua

energia é dissipada, e o sistema retorna às configurações de origem. Nesse caso, não ocorrerá a formação dos produtos, e os reagentes serão regenerados. Se a maior parte das moléculas do sistema tiver alta energia, de modo que grande parte das interações entre os reagentes tiverem um nível de energia maior que a barreira de ativação  $\Delta G^\#$ , a reação ocorrerá rapidamente.

Segundo essa teoria, uma reação ocorre apenas se duas moléculas adquirem energia suficiente, proveniente da energia cinética das moléculas dos reagentes e talvez do solvente ao redor, para formar um complexo ativado e atravessar uma barreira energética. A energia cinética média das partículas que compõe um sistema está diretamente relacionada com a temperatura em que a reação ocorre.

### 23.2. O uso da Teoria do estado de transição na análise da cinética da reação espontânea de formação de água, a partir de hidrogênio e oxigênio moleculares

A reação de formação de água líquida pela reação entre hidrogênio e oxigênio moleculares nas condições padrão (25°C e 1 atm de pressão), representada pela equação termoquímica



é altamente favorecida termodinamicamente, devido ao alto valor de sua entalpia, sendo uma reação espontânea. Uma vez iniciada a reação numa mistura de reação contendo os gases reagentes, a quantidade de calor desprendida é muito elevada. A grande quantidade de energia liberada no processo eleva a temperatura dos reagentes e aumenta de tal modo a velocidade de reação que pode se tornar explosiva.

No entanto, se pequenas quantidades (por motivos de segurança) de uma mistura de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  nas quantidades estequiométricas para a formação de água for introduzida cuidadosamente num recipiente limpo, e isolado do ambiente, de modo que não esteja exposto a luz solar, faíscas elétricas, chamas ou

catalisador, a mistura pode ser mantida por longo tempo, sem que se observe formação de quantidade macroscópica de água líquida.

Por outro lado, se a mistura gasosa for exposta a fatores externos, tais como faísca elétrica, chama, adição de catalisador adequado, a reação se processa rapidamente, formando água, que se liquefaz quando o sistema esfriar.

Por que isto ocorre? Para explicar o observado, vamos utilizar um diagrama do item anterior, onde são representadas as energias livres de reagentes e produtos, e a variação de energia que ocorre quando os reagentes interagem, formam o complexo ativado, que posteriormente se decompõe, originando os produtos. Como visto anteriormente, as energias livres de reagentes e produtos são funções de estado, não dependendo do caminho da reação que transforma reagentes em produtos. No diagrama que estamos utilizando, os patamares referentes aos reagentes e produtos representam justamente suas energias livres ( $G_{\text{reagentes}}$  e  $G_{\text{produtos}}$ ). A diferença entre as energias representadas pelos dois patamares ( $G_{\text{produtos}} - G_{\text{reagentes}}$ ) é justamente a variação de energia livre que acompanha a reação ( $\Delta G_{\text{reação}}$ ), que torna esta termodinamicamente possível e espontânea.

Então, porque a reação espontânea de formação de água a partir de uma mistura de oxigênio e hidrogênio não se processa com velocidade mensurável, quando isolada das influências externas já mencionadas?

Isto ocorre porque, se a variação de energia livre termodinâmica é uma função de estado, a função envolvida com o caminho da reação que transforma reagentes em produtos ( $\Delta G^\#$ ) **não é uma função de estado**, sendo dependente do caminho seguido pela sistema ao ir de reagentes a produtos.

No caso da reação entre  $\text{H} - \text{H}$  e  $\text{O} = \text{O}$ , a formação da molécula de água envolve a quebra das ligações químicas entre dois átomos de H e da ligação dupla entre os átomos de O, com energias de ligação iguais a 436 kJ/mol e 494 kJ/mol, respectivamente. Essas energias de ligação estão entre as mais elevadas para moléculas diatômicas. Como consequência, o valor de ( $\Delta G^\#$ ) é elevado. Na temperatura ambiente, as interações entre as moléculas dos reagentes têm energias que estão muito abaixo do valor mínimo para permitir a formação de concentração significativa de complexo ativado. Como consequência, a veloci-

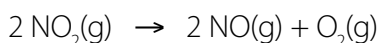
dade de passagem pelo topo da barreira de ativação é praticamente nula, e não se observa a formação de água em nível macroscópico.

Quando a mistura gasosa é exposta à ação de uma faísca elétrica, ou à chama de um fósforo, a energia externa fornecida faz com a energia média de um número de moléculas atinjam e ultrapassem a energia da barreira de ativação. Com isto, aumenta o número de moléculas de reagentes que formam produto, liberando diferença de energia na forma de calor. A energia liberada, por sua vez, aumenta ainda mais a energia média do sistema, aumentando a velocidade de reação. Se houver uma quantidade grande da mistura reacional, o aumento da velocidade pode se tornar tão grande que a reação se torna explosiva. Isto foi o que ocorreu em 1932 com o dirigível Hindenburg, preenchido com hidrogênio puro, que se rompeu ao aterrissar durante uma tempestade em New Jersey, EUA. Com a liberação de hidrogênio e mistura com o ar, bastou uma faísca elétrica para que o dirigível fosse inteiramente consumido pelas labaredas em instantes.

Se a uma nova porção da mistura reacional de  $H_2$  e  $O_2$  isolada for adicionada uma pequena quantidade de esponja sólida de platina, um catalisador bastante conhecido, novamente a reação se processa rapidamente, formando água, com a liberação de grande quantidade de calor. O que ocorre nesse caso? É o próprio caminho de reação que é alterado, em consequência do contato entre a alta área superficial da esponja de platina com os reagentes gasosos. Sabe-se que quando  $H_2$  puro é colocado em contato com a superfície da esponja de platina há interações intensas, que fazem com que o sistema se aqueça. Há tempos se sabe que em consequência dessas interações, a ligação  $H - H$  é alongada. Quando o mesmo fenômeno ocorre na mistura gasosa, o alongamento da ligação  $H - H$  facilita sua quebra, diminuindo a energia de ativação em relação ao processo não catalisado, isto é,  $\Delta G^{\#}_{\text{catalisado}} < \Delta G^{\#}_{\text{não catalisado}}$ . Com o abaixamento da barreira de ativação pela adição do catalisador, embora a energia média dos reagentes não tenha se alterado, haverá um número maior de moléculas de reagentes que têm condições de ultrapassar a barreira menor, fazendo com que a reação siga a tendência prevista pela Termodinâmica.

### 23.3. As leis de velocidades de reações

Um dos objetivos da Cinética Química é a determinação da **lei de velocidade de uma reação**. Essa lei é uma expressão matemática que relaciona a velocidade de consumo de um reagente, ou de produção de um produto, com as concentrações dos reagentes (eventualmente também de produtos). Tomemos o caso da reação química representada pela equação química que se segue, e sua lei de velocidade determinada experimentalmente em uma dada temperatura constante, como exemplo de uma lei cinética e os significados de suas partes (Atkins; Jones, 2001, p.649).



$V$  = velocidade de consumo de  $\text{NO}_2 = k [\text{NO}]^2$

Observação: A velocidade da reação pode também ser expressa em termos do surgimento de produtos. Obviamente, o sinal da velocidade é oposto à do consumo de reagentes. Além disso, deve ser levado em conta também a estequiometria da reação. Por exemplo, se expressarmos a velocidade da reação em termos da velocidade de formação de  $\text{O}_2$ , teremos que levar em conta os seus sinais opostos, e o fato da formação de 1 molécula de  $\text{O}_2$  consumir duas moléculas de  $\text{NO}_2$ . Assim,

$$V_{\text{formação de O}_2} = - \frac{1}{2} V_{\text{consumo de NO}_2}$$

Agora, se expressarmos a velocidade da reação em termos da velocidade de formação do produto NO, como a formação de 2 moléculas de NO consome 2 moléculas de  $\text{NO}_2$ , suas velocidades terão o módulo, mas sinais opostos:

$$V_{\text{formação de NO}} = - V_{\text{consumo de NO}_2}$$

A lei de velocidade da reação determinada experimentalmente está expressa em termos do desaparecimento de  $\text{NO}_2$ . Na expressão matemática que

relaciona a velocidade de reação com a concentração de  $\text{NO}_2$  (lado direito da expressão), há dois termos:

- $k$  – denominado **constante de velocidade da reação**, uma constante para a temperatura em que as medidas experimentais foram efetuadas; e
- $[\text{NO}_2]^2$  – representa a concentração do reagente que influi na velocidade da reação, medido em cada instante da reação, elevada ao índice 2. Esse índice é denominado **ordem da reação** em relação ao reagente  $\text{NO}_2$ .

O que significa, na prática, dizer que a ordem de reação do reagente  $\text{NO}_2$  é igual a 2? Consideremos uma determinação da velocidade de reação a uma dada temperatura constante, utilizando uma concentração inicial  $x$  do reagente  $\text{NO}_2$ ,  $[\text{NO}_2] = x$ . A velocidade da reação nessas condições ( $V_x$ ) é dada pela equação:

$$V_x = k x^2$$

Consideremos agora uma nova determinação experimental da lei de velocidade da reação, realizada na mesma temperatura da anterior, em que a concentração inicial de  $\text{NO}_2$  é dobrada,  $[\text{NO}_2] = 2x$ . A velocidade de reação nas novas condições ( $V_{2x}$ ) é dada pela equação:

$$V_{2x} = k(2x)^2 = 4k x^2$$

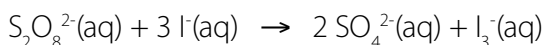
Se fizermos a relação entre as velocidades de reação medidas nas duas concentrações iniciais de  $\text{NO}_2$ ,

$$\frac{V_{2x}}{V_x} = \frac{4kx^2}{kx^2} = 4 \Rightarrow V_{2x} = 4V_x$$

Isto significa que, quando a concentração do reagente  $\text{NO}_2$  é dobrada, a velocidade de reação é quadruplicada; o fato observado experimentalmente é consequência direta do fato da reação ter ordem de reação 2 em relação a esse reagente.

No caso da reação utilizada como exemplo, há coincidência entre a ordem da reação em relação ao reagente  $\text{NO}_2$  e seu coeficiente estequiométrico. No entanto, deve ser deixado bem claro que *ordens de reação são grandezas determinadas experimentalmente, através de medidas experimentais das cinéticas das reações*. Pode ocorrer das medidas cinéticas indicarem ocasionalmente que a ordem de reação de um reagente é igual ao seu coeficiente estequiométrico, como no exemplo empregado. No entanto, mesmo nesse caso a ordem de reação deve ser comprovada experimentalmente, como já dito. Resumindo, é um erro conceitual grave escrever a equação de velocidade de uma reação química baseando-se apenas na equação química da reação global balanceada.

Para ilustrar mais esse aspecto, vamos utilizar um exemplo clássico (Atkins; Jones, 2001, p.650), que é o da reação espontânea entre os íons persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) e iodeto ( $\text{I}^-$ ) em solução aquosa, segundo a reação global representada pela equação química balanceada:



Medidas experimentais relacionando as velocidades de reação com as concentrações dos reagentes, utilizando os métodos da Cinética Química, levaram à seguinte lei de velocidade, expressa em termos da velocidade de desaparecimento de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , representada por  $V_r$ :

$$V_r = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]$$

Na equação,  $k$  é a constante de velocidade da reação nas condições de temperatura e meio reacional empregadas nos estudos, e  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$  e  $[\text{I}^-]$  são as concentrações instantâneas dos reagentes que influem na velocidade da reação, cada uma delas com índice 1. Diz-se, então, que a reação é de ordem 1 em



relação à concentração de cada um dos reagentes, e ordem total 2 (soma das ordens parciais de reação dos dois reagentes).

Uma pergunta que surge frequentemente quando esse resultado experimental é apresentado é: como é possível que o coeficiente da concentração de  $I^-$  seja 1, se a reação global exige 3 íons  $I^-$  para reagir com 1 íon  $S_2O_8^{2-}$ , como indicado pelos coeficientes da equação química balanceada?

A resposta está no fato de que as reações raramente ocorrem em única etapa, especialmente as que envolvem números maiores de entidades reagentes. Normalmente, as reações se processam em várias etapas mais simples – denominadas [ref. 16] etapas elementares, constituindo o que é conhecido como [ref. 24] mecanismo de reações, um dos objetos de estudo da Cinética Química (e fora dos objetivos neste livro). A velocidade de uma reação é determinada por sua etapa mais lenta – a [ref. 15] etapa determinante da velocidade. Todas as etapas que antecedem a etapa determinante da reação se refletem na formação do complexo ativado. Assim, as concentrações das espécies envolvidas até a etapa determinante da velocidade aparecem na lei de velocidade, com os números de vezes que cada uma delas aparece na sequência de etapas constituindo suas ordens de reação. Etapas rápidas que se seguem à etapa determinante da velocidade não mais influem na velocidade de reação e, portanto, as concentrações das espécies envolvidas nessas etapas não aparecem na equação de velocidade experimental.

Para ilustrar melhor esses aspectos, consideremos a lei de velocidade determinada experimentalmente para a reação de nosso exemplo. A ordem 1 para ambos os reagentes indica que até a etapa determinante da velocidade de reação, na qual o complexo ativado é formado, está envolvida apenas a interação entre 1 íon  $S_2O_8^{2-}$  e 1 íon  $I^-$ . As reações envolvendo os outros dois íons  $I^-$ , necessários para que a reação se processe até o fim, ocorrem em etapas rápidas que sucedem a etapa determinante da velocidade, não influenciando nas velocidades de reação, e estando fora do alcance de estudos cinéticos.

Apenas para mencionar, outro aspecto importante envolvido em cinéticas de reações ocorre em reações envolvendo equilíbrio reversível. Em algumas reações observa-se que na expressão da lei de velocidade experimental aparecem concentrações de produtos da reação, com a velocidade da reação direta

diminuindo com o aumento da concentração do produto. Isso resulta da reação inversa, que tem velocidade nula no início do estudo, quando a concentração de produto é nula, e que à medida que o produto é formado, tem sua velocidade aumentada. Detalhes sobre esses e outros sistemas estão além de nossos objetivos aqui, e não serão abordados em maiores detalhes. Aos interessados no assunto, recomenda-se o capítulo de Cinética Química de Atkins & Jones (2001).

### 23.4. Generalizações sobre fatores que influem nas velocidades de reações químicas

Uma vez tendo estudado com mais detalhes a origem e significado das características das reações químicas e os fatores que influenciam suas velocidades (aspectos macroscópicos dos estudos cinéticos), e das teorias que procuram interpretar os comportamentos das reações em termos microscópicos, vamos finalizar esta parte apresentando generalizações úteis para o estudo do assunto.

#### Natureza dos reagentes

Dependendo de quais substâncias reagem, o tempo de tais reações varia, ou, mais detalhadamente, a rapidez ou velocidade com que se formam ou rompem as ligações dependem da natureza dos reagentes. Exemplos típicos de reações rápidas são as de combustão dos explosivos e as de neutralização ácido-base.

Quando a formação de **ligações covalentes** toma lugar entre as moléculas e quando moléculas grandes são formadas, as reações tendem a ser muito lentas. A natureza e força das ligações em moléculas influencia grandemente a taxa de sua transformação em produtos. As reações que envolvem menor rearranjo de ligações ocorrem mais rapidamente do que as que envolvem maior arranjo de ligações, como se evidencia nas diferentes velocidades de formação de **polímeros**.

## Temperatura

Com o aumento da temperatura, aumenta a *energia cinética* média das moléculas em um sistema e, conseqüentemente, o número de colisões efetivas entre elas. Alimentos na geladeira, por exemplo, leite, ovos, carnes etc., demoram muito mais para estragar do que no ambiente. Isto porque as reações químicas feitas pelos microorganismos decompositores são retardadas pelas baixas temperaturas.

Há uma regra, que foi formulada no século XIX pelo holandês Jacobus Henricus van't Hoff, que diz que *um aumento de 10°C na temperatura do sistema que irá reagir duplica a velocidade da reação*. Hoje sabe-se que essa regra apresenta várias exceções, mas ela é muitas vezes útil para se fazer previsões aproximadas do comportamento da velocidade de certas reações. Ela é conhecida como **Regra de Van't Hoff**.

## Estado físico

O *estado físico* (sólido, líquido, ou gás) de um reagente é também um importante fator da taxa de reação. Quando reagentes estão na mesma *fase*, como em solução aquosa, o movimento térmico os coloca rapidamente em contato. Entretanto, quando eles estão em diferentes fases, a reação é limitada à interface entre os reagentes. A reação somente pode ocorrer na área de contato, no caso de um líquido ou gás, na superfície de um líquido. Agitação vigorosa e/ou turbilhonamento podem ser necessários para conduzir a reação a realizar-se completamente. Isto significa que quanto mais finamente dividido um sólido à sua maior *área de superfície*, mais rápida será a reação.

## Superfície de contato

Se numa reação atuam reagentes em distintas fases, o aumento da superfície de contato entre eles aumenta a velocidade da reação. Considerando, por exemplo, uma reação entre uma substância sólida e uma líquida, quanto mais reduzida a pó estiver a substância sólida, maior é a superfície de contacto

entre as partículas de ambas as substâncias e, portanto, maior é a possibilidade de essas partículas colidirem umas com as outras. Fazendo-se uma analogia, por exemplo, quando se acende uma fogueira, usa-se palha ou papel e destes acende-se as mais grossas porções de lenha.

## Presença de um catalisador

Os catalisadores aumentam a velocidade de uma reação química, mas não participam do processo global de formação dos produtos, sendo completamente regenerados ao final da reação. O catalisador acelera a reação, pois diminui a energia de ativação das moléculas, ao fornecer rota de reação com energias de ativação menor que a da reação não catalisada.

Um erro conceitual comum cometido em relação aos catalisadores é afirmar que eles não participam da reação. Como é possível que a simples presença de um catalisador na mistura reacional, sem nenhuma participação na reação, pode influir na reação, fornecendo um caminho alternativo para a reação se processar? Neste erro conceitual está envolvida uma confusão entre o fato de que a concentração e a natureza química do catalisador **permanecem inalteradas ao final da reação química**, e a conclusão errônea de que, por isto, ele não participa das etapas envolvidas na reação catalisada. Por exemplo, a formação de  $\text{H}_2\text{O}$  a partir da reação no estado entre  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  em sistema isolado de vários fatores externos (sistema já discutido anteriormente) é extremamente lenta no processo não catalisado, devido à elevada energia de ativação envolvida. Com a adição de esponja de platina sólida à mistura, ocorre interação entre os reagentes gasosos e a superfície elevada da esponja de platina, que torna mais fácil romper as ligações químicas para originar a água. Hoje se sabe que as moléculas de  $\text{H}_2$  são adsorvidas na superfície da platina, sofrem a reação formando água, que posteriormente se desliga da superfície do catalisador, liberando o sítio para a ocorrência de interações com outras moléculas de  $\text{H}_2$ , e a continuidade da reação. Ao final da reação, a superfície da esponja está exatamente com a mesma composição inicial, permanecendo inalterada quimicamente no processo como um todo. O processo em questão é denominado catálise heterogênea, pois ocorre na interface sólido-gás.

Outras observações a respeito da participação do catalisador no processo relacionam-se com reações em que atua um catalisador homogêneo, em que reagentes e catalisador estão na mesma fase. Um exemplo clássico é o da reação em solução aquosa entre  $I_3^-$  e  $N_3^-$ , que na ausência de catalisador é extremamente lenta (Atkins; Jones, 2001, p.678). A adição de gotas de  $CS_2$  líquido ao sistema faz com que a reação ocorra rapidamente, segundo a equação:



Com lei de velocidade experimental dada pela equação:

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } I_3^- = k [CS_2] [N_3^-]$$

Os termos das equações têm os significados usuais já discutidos anteriormente. O extraordinário não é o fato da concentração de  $I_3^-$  não aparecer na expressão da lei de velocidade; isto significa que, como discutido anteriormente,  $I_3^-$  não está envolvido até a etapa determinante da velocidade da reação. O extraordinário é que, apesar de nem ser um dos produtos da reação, a velocidade da reação tem uma dependência de primeira ordem em relação à concentração de  $CS_2$  presente no meio reacional! Isto é uma prova inequívoca de que a molécula  $CS_2$  participa de alguma etapa elementar da reação que antecede a etapa lenta, sendo posteriormente liberada quimicamente inalterada para o meio reacional! Ocorrência desse tipo é bastante comum em sistemas químicos usuais, de importância acadêmica, em processos industriais e em processos metabólicos em seres vivos.

É sempre importante destacar que um catalisador, independentemente de sua natureza, só acelera uma reação que seja termodinamicamente possível.

## Concentração dos reagentes

O aumento da concentração dos reagentes promove o aumento do número de colisões entre as moléculas. Isso faz com que seja maior a probabilidade de colisões efetivas acontecerem para a formação do *complexo ativado*.

## Pressão

Um aumento de pressão em um sistema em reação implica uma diminuição em seu volume. Desse modo, haverá um número maior de partículas reagentes por unidade de volume (aumento na concentração), o que possibilitará um maior número de colisões efetivas entre as partículas.

É importante notar que a pressão só exerce influência significativa na taxa de reação quando houver ao menos uma substância gasosa como reagente.

## Anexo 1

### A lei da conservação das massas

A lei da conservação das massas foi publicada pela primeira vez 1760, em um ensaio do químico russo Mikhail Lomonosov. No entanto, sua obra não teve repercussão na Europa Ocidental, cabendo ao francês Antoine Laurent Lavoisier o papel de tornar mundialmente conhecido o que hoje se chama lei de Lavoisier.

Por volta de 1774, o químico francês realizava experiências sobre a [\[ref. 7\]](#) combustão e a [\[ref. 4\]](#) calcinação de substâncias. Com o objetivo de utilizar métodos quantitativos, Lavoisier empregava a balança como um de seus principais instrumentos para acompanhar as atividades experimentais. Observou que, das reações de calcinação de metais expostos ao ar, sempre resultavam óxidos cujo peso era maior que o do metal de partida. Ao contrário, na combustão de um pedaço de carvão exposto ao ar, a massa restante ao final do processo era sempre menor que a massa inicial.

Depois que adquiriu informações sobre as características do gás que atirava a queima de outras substâncias (que mais tarde foi denominado pelo próprio Lavoisier como oxigênio, que quer dizer gerador de ácidos), passou a fazer experiências com o mesmo e acabou por deduzir que a combustão e a calcinação nada mais eram que o resultado da reação de combinação desse gás com as outras substâncias. Através dos resultados dos experimentos realizados

em sistemas fechados, onde as massas de reagentes e produtos gasosos poderiam ser medidas com precisão, concluiu que as variações de massa observadas quando as reações eram realizadas em sistemas abertos correspondia à massa da substância inicialmente empregada, mais a massa do gás a ela incorporada ou perdida através da reação.

O que hoje pode parecer evidente, nem sempre o foi. Você pode rever o assunto consultando o conteúdo do capítulo 4, da parte I, que trata da Teoria do Flogisto. Queimando-se magnésio, cientistas anteriores a Lavoisier observavam um aumento de massa, enquanto que, queimando enxofre, notavam uma perda de massa. Coube a Lavoisier, percebendo que esses ensaios deveriam ser feitos em sistemas fechados, esclarecer que a diferença de massa se devia à absorção ou liberação de gases durante as reações.

## Lei de Lavoisier

Os estudos experimentais realizados por Lavoisier levaram-no a concluir que, numa reação química que se processe num [\[ref. 34\]](#) sistema fechado, a massa permanece constante, ou seja, a soma das massas dos reagentes é igual à soma das massas dos produtos:

$$m_{\text{(reagentes)}} = m_{\text{(produtos)}}$$

Assim, por exemplo, quando 2 gramas de hidrogênio reagem com 16 gramas de oxigênio verifica-se a formação de 18 gramas de água; do mesmo modo, quando 12 gramas de carbono reagem com 32 gramas de oxigênio ocorre a formação de 44 gramas de gás carbônico.

Através de seus trabalhos, o químico francês pôde enunciar uma lei que ficou conhecida como lei da conservação das massas ou lei de Lavoisier (Lavoisier, 1789): *"Numa reação química que ocorre em sistema fechado, a massa total antes da reação é igual à massa total após a reação"*.

Ou ainda: numa reação química a massa se conserva porque não ocorre criação nem destruição de átomos. Os átomos são conservados; eles apenas se



rearranjam. Os agregados atômicos dos reagentes são desfeitos e novos agregados atômicos são formados.

Ou ainda, filosoficamente falando: “Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma”.

Atualmente, sabemos que a lei de Lavoisier, como inicialmente proposta, só não se aplica às reações nucleares, em que a energia envolvida é proveniente da transformação significativa de matéria em energia. Uma reação nuclear geralmente envolve [ref. 36] transmutação nuclear, na qual, além da mudança na natureza dos núcleos dos átomos participantes, a massa inicial dos núcleos reagentes é maior que a massa final de núcleos produzidos no processo, ocorrendo o fenômeno conhecido como “perda de massa”. Essa massa perdida é transformada em energia, que pode ser calculada pela famosa equação de Einstein,  $\Delta E = (\Delta m)c^2$ , em que  $\Delta E$  é a energia liberada no processo,  $\Delta m$  é a massa perdida no processo, e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo, aproximadamente igual a 300.000 km/s. Como a energia global é sempre mantida (obedecendo a Primeira Lei da Termodinâmica), nas reações nucleares há conservação da (energia + massa) de reagentes e produtos, em vez de somente a massa prevista pela lei de Lavoisier para as reações químicas. Isto se explica facilmente, pois mesmo as reações químicas com os maiores desprendimentos de energia conhecidos, são apenas fração insignificante das energias envolvidas numa reação nuclear!

Para termos ideia da magnitude das energias envolvidas em processos nucleares, vamos supor que em um determinado processo nuclear houve a perda de massa de 1 grama, e que foi inteiramente transformado em seu equivalente em energia. Aplicando a fórmula de Einstein, temos:

$$\Delta m = 1 \text{ g} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

$$c = 300.000 \text{ km.s}^{-1} = 300.000 \text{ km.s}^{-1} \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{km}^{-1} = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\Delta E = (\Delta m) \times c^2 = 1 \times 10^{-3} \times (3 \times 10^8)^2 = 1 \times 10^{-3} \times 9 \times 10^{16} = 9 \times 10^{13} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

$$\Delta E = 9 \times 10^{13} \text{ J}$$

Só a título de comparação, na formação de 1 g de água líquida através da reação entre hidrogênio e oxigênio gasosos há o desprendimento de aproximadamente  $16 \times 10^3 \text{ J}$ !

## Anexo 2

### Lei de Proust

A lei de Proust, também conhecida por lei das proporções constantes ou lei das proporções definidas, foi elaborada em 1794 pelo químico francês Joseph Louis Proust. Ele realizou experimentos com substâncias puras e concluiu que independentemente do processo usado para obtê-las, a composição em massa dessas substâncias era constante.

Proust verificou que as massas dos reagentes e as massas dos produtos que participam da reação obedecem sempre a uma proporção constante. Essa proporção é característica de cada reação, isto é, independe da quantidade de reagentes utilizados.

Assim, para a reação entre, por exemplo, hidrogênio e oxigênio formando água, os seguintes valores experimentais podem ser obtidos:

Experimento	Hidrogênio(g)	Oxigênio(g)	Água(g)
I	10	80	90
II	2	16	18
III	1	8	9
IV	0,4	3,2	3,6

Ou seja, qualquer amostra de água apresenta sempre 88,9% de oxigênio e 11,1% em massa de hidrogênio combinados na mesma proporção. Sempre na proporção constate de 1/8 em massa de hidrogênio e oxigênio.

Observe ainda que, para cada reação, a massa do produto é igual à soma da massa dos reagentes, o que concorda com a **lei de Lavoisier**. As massas dos reagentes e dos produtos que participam de uma reação podem ser diferentes, mas as relações entre elas são sempre constantes.

A lei de Proust é uma das leis ponderais, ou seja, aquelas que estabelecem relações entre as massas das substâncias que participam das reações químicas. No exemplo da água:

$m_O/m_H$	$m_{\text{água}}/m_H$	$m_{\text{água}}/m_O$
$80/10 = 8$	$90/10 = 9$	$90/80 = 1,125$
$16/2 = 8$	$18/2 = 9$	$18/16 = 1,125$
$8/1 = 8$	$9/1 = 9$	$9/8 = 1,125$
$3,2/0,4 = 8$	$3,6/0,4 = 9$	$3,6/3,2 = 1,125$

No caso das reações originando uma substância a partir de seus elementos constituintes, o enunciado da lei de Proust pode ser o seguinte: A proporção, em massa, dos elementos que participam da composição de uma substância é sempre constante e independente do processo químico pelo qual a substância é obtida.

Essa lei foi, mais tarde, a base para a teoria atômica de Dalton, que a corrobora.

A lei de Proust foi estudada e aprovada, e posteriormente estendida a qualquer reação química. É importante ressaltar que na época em que foram realizados os experimentos descritos, os cientistas não tinham acesso a aparelhos modernos de pesagem; as balanças existentes nessa época permitiam obter um peso<sup>2</sup> não muito preciso, mas isto não impediu que fossem introduzidos os conceitos que temos acesso hoje.

---

2 Mantivemos a palavra *peso*, termo que era utilizado na época.

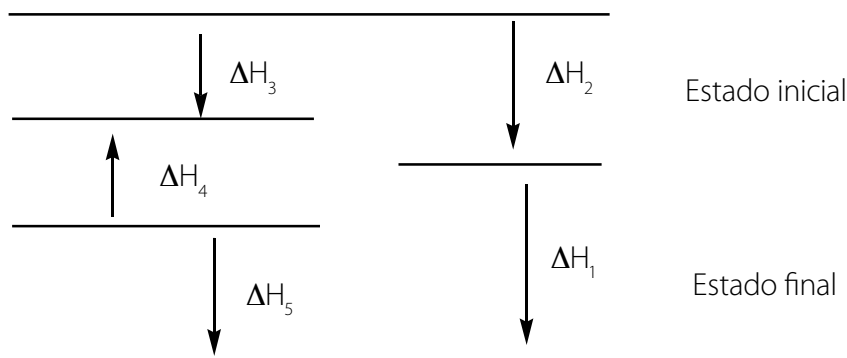
## Anexo 3

### Ciclos de Born-Haber

Um ciclo de Born-Haber é um ciclo que estabelece relações entre várias grandezas termodinâmicas. Baseia-se na lei de Hess, discutida no item 21.1.5, que diz que é possível calcular a variação de entalpia associada a uma reação química pela soma algébrica das variações de entalpia de outras reações químicas cujas equações, depois de somadas, dão a equação inicial.

Na prática, isto equivale à seguinte situação – quando se toma um sentido arbitrário de direção para percorrer um ciclo a partir de um ponto inicial, ao retornar ao mesmo ponto de partida a energia total envolvida é zero.

Considere-se esquematicamente dois estados, um final e um inicial, que é possível relacionar de forma direta através da variação de entalpia  $\Delta H_1$ , ou então por qualquer sucessão de estados intermédios separados pelas variações de entalpia:  $\Delta H_2, \Delta H_3, \dots, \Delta H_n$ . Representa-se de forma abstrata um ciclo para  $n = 5$ . No ciclo, para processos endotérmicos, desenha-se as setas apontando para cima, e para processos exotérmicos desenha-se as setas apontando para baixo.



Partindo do estado inicial e tomando o sentido anti-horário para percorrer o ciclo, todas as entalpias que tiverem setas concordando com o sentido adotado têm sinal positivo. As orientações opostas ao sentido têm sinal negativo, o que resulta em:  $-\Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_1 = 0$ .

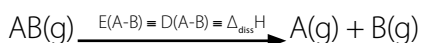
Segundo a lei de Hess,  $\Delta H_1 = -\Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4 + \Delta H_5$ .

É assim que os ciclos de Born-Haber têm sido usados, por exemplo, para calcular energias reticulares, entalpias de dissolução, ou na previsão da estabilidade termodinâmica de um dado composto, através da sua entalpia de formação.

Resumo de alguns conceitos, definições e convenções utilizados em ciclos de Born-Haber

## Grandezas relativas ao estado gasoso

**Energia de dissociação ou de ligação** ( $\Delta H_{\text{diss}}$ ): É a variação de entalpia, ou seja, quantidade de calor absorvido na quebra de 1 mol de determinada ligação, admitindo-se todos os participantes no estado gasoso, a 25°C e 1atm.  $D_{(A-B)}$   $\equiv$  energia de dissociação e  $E(A-B)$   $\equiv$  energia de ligação.



**Energia de ionização (EI)**: Energia que é necessária fornecer para arrancar 1 mol de elétrons de 1 mol de átomos neutros, ou de íons, no estado gasoso ideal e fundamental.

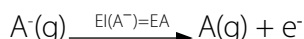


**Eletroafinidade (EA)**: É a energia liberada quando se adiciona 1 mol de elétrons a 1 mol de átomos no estado gasoso ideal, para formar 1 mol de íons mononegativos no estado fundamental e também no estado gasoso ideal.

Por tradição, essa energia liberada é dada como positiva, isto é, os valores tabelados são positivos, o que é contra a convenção termodinâmica; por isso, o sinal negativo no processo correspondente:



O processo inverso,  $+EA$ , corresponde à energia de ionização do íon  $A^-$



Grandezas que envolvem (ou não) mudança de estado

**Entalpia de formação padrão ( $\Delta H_f^\circ$ ):** Variação de entalpia envolvida na formação de 1 mol de uma substância a partir dos seus elementos constituintes nos respectivos estados padrão a 298,15K.

Estado padrão de uma substância define-se como a forma pura dessa substância à pressão de 1 bar. Embora a temperatura não faça parte dessa definição, os valores tabelados costumam referir-se a 298,15K (25°C).

Exemplo:



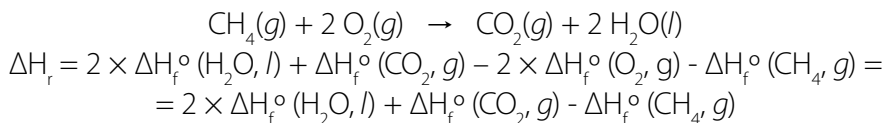
Por convenção,  $\Delta H_f^\circ$  (elemento no estado padrão) = 0.

Por exemplo,  $\Delta H_f^\circ (Cl_2, g) = 0$ . Mas  $\Delta H_f^\circ (Cl, g) \neq 0$ , porque o estado padrão do cloro (tal como o hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, e os restantes halogêneos, flúor, bromo e iodo) corresponde à molécula diatômica.

**Entalpia de reação ( $\Delta H_r$ ):** Variação de entalpia de uma reação, pode calcular-se a partir das entalpias de formação padrão dos seus produtos e reagentes:

$$\Delta H_r \text{ (variação da entalpia de uma reacção)} = \sum n_p \Delta H_f^\circ \text{ (produtos)} - \sum n_r \Delta H_f^\circ \text{ (reagentes)}$$

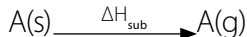
Por exemplo, consideremos a reação:



**Entalpia de atomização ( $\Delta H_{\text{atom}}$ ):** Variação de entalpia associada ao processo de cisão de todas as ligações de 1 mol de moléculas, ficando os átomos resultantes no estado gasoso ideal e com energia cinética nula.



**Entalpia de sublimação ( $\Delta H_{\text{sub}}$ ):** Variação de entalpia associada à conversão de 1 mol de composto ou elemento cristalino em 1 mol de composto ou elemento no estado gasoso.



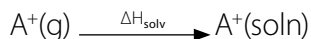
**Entalpia de vaporização ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ):** Variação de entalpia associada ao processo de conversão de 1 mol de um composto ou elemento no estado líquido em 1 mol de composto ou elemento no estado gasoso.



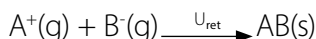
**Entalpia de dissolução ( $\Delta H_{\text{dissol}}$ ):** Variação de entalpia associada ao processo de dissolução de 1 mol de um composto iônico, ficando os seus íons solvatados em solução.



**Entalpia de solvatação (se for em água, denomina-se entalpia de hidratação) ( $\Delta H_{\text{solv}}$ ):** Variação de entalpia associada ao processo da passagem de 1 mol de íons no estado gasoso à solução.



**Energia reticular ( $U_{\text{ret}}$ ):** A energia reticular de um sólido iônico é uma medida da intensidade das ligações que mantêm os íons no retículo. A energia reticular, também denominada de entalpia reticular,  $\Delta H_{\text{reticular}}$ , pode ser definida como a energia liberada quando as quantidades estequiométricas dos íons em seus estados de mínima energia no estado gasoso se unem para formar 1 mol do cristal iônico, também no seu estado de mínima energia. A energia reticular é sempre exotérmica. Alternativamente pode ser definida também como a energia que é necessária fornecer para separar 1 mol do cristal iônico nos respectivos íons no estado gasoso perfeito, em seus estados de mínima energia. A única diferença é que nesse caso o processo será endotérmico, envolvendo apenas uma troca de sinal da energia envolvida.



Se for utilizada a outra definição:



O valor de  $U_{\text{ret}}$  engloba as contribuições energéticas das interações eletrostáticas de atração e de repulsão entre os íons que formam 1 mol do cristal.

Procedimento de como usar o ciclo de Born-Haber para calcular uma grandeza desconhecida ou impossível de ser obtida experimentalmente

Comece com os elementos – tipicamente um metal e um não metal – em quantidades apropriadas para formar o composto e então faça as seguintes mudanças adicionando uma seta ao diagrama para cada mudança.

1º passo: Atomize o metal e o não metal e escreva as correspondentes entalpias de formação dos átomos ao lado das setas correspondentes que apontam para cima.



2º passo: Forma-se o cátion gasoso do metal. Este passo requer a energia de ionização do elemento (possivelmente a 1ª e 2ª energias de ionização). Seta para cima.

3º passo: Forma-se o ânion gasoso do não metal. Este passo libera energia igual à afinidade eletrônica do elemento. Se a afinidade eletrônica é negativa, a seta correspondente aponta para baixo, porque energia é liberada ( $\Delta H$  negativo). Se é positiva, então a seta aponta para cima, porque deve fornecer energia ( $\Delta H$  positivo).

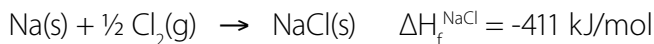
4º passo: O gás de íons forma o composto sólido. Este passo é inverso do da formação de íons a partir do sólido, portanto, sua variação de entalpia é o negativo da entalpia de rede,  $-\Delta H_{\text{rede}}$ . A seta aponta para baixo pois o calor de formação do sólido é liberado.

5º passo: Complete o ciclo com uma seta que aponta do composto formado para os elementos: a variação de energia para este passo é o negativo da entalpia de formação do composto.

6º passo: Finalmente, calcule  $\Delta H_{\text{rede}}$  usando o fato de que a soma de todas as variações de entalpia para o ciclo completo é zero.

Vamos tomar o caso de formação de NaCl a partir da reação entre Na(s) e  $\text{Cl}_2(\text{g})$  em seus estados padrões a 25°C e 1 atm, dando origem a 1 mol de NaCl(s), representada através da equação, como exemplo para a montagem de um ciclo de Born-Haber, e sua utilização para a obtenção de  $U_{\text{ret}}$ .

Iniciamos o procedimento escrevendo a equação termoquímica de formação de NaCl(s) a partir dos elementos que o formam, em seus estados padrões a 25°C e 1 atm:



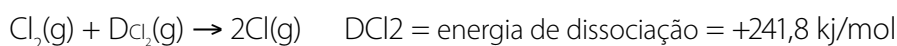
Agora, baseados no fato de que a entalpia é uma função de estado, independentemente do caminho empregado ao se ir do estado inicial ao estado final do sistema, vamos montar um caminho alternativo para a formação de NaCl(s). Obviamente, só será de interesse um caminho que envolve grandezas que te-

tenham significado físico, e que possam ser encontradas em tabelas de dados, ou determinadas experimentalmente. Isto é feito nas etapas que se seguem.

1) Sublimação de Na(s)



2) Dissociação de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  para formar  $\text{Cl}(\text{g})$



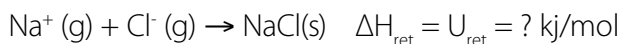
3) Ionização de Na(g)



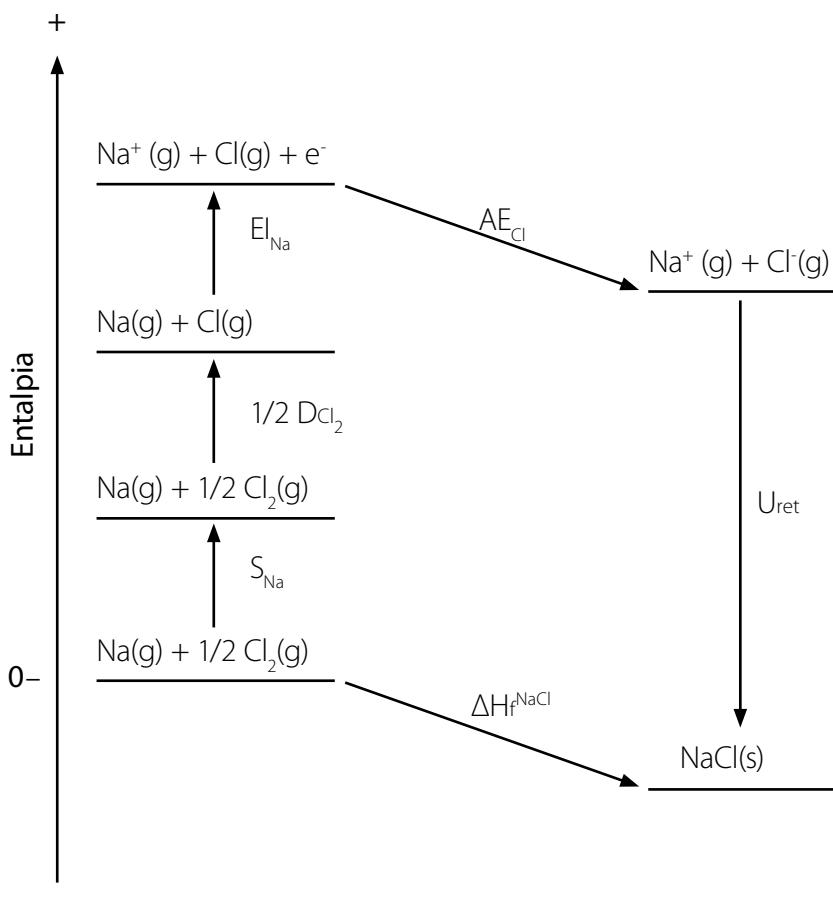
4) Formação do ânion  $\text{Cl}^-(\text{g})$  a partir de  $\text{Cl}(\text{g})$



5) Formação de 1 mol de  $\text{NaCl(s)}$  a partir da interação entre 1 mol de  $\text{Na}^+(\text{g})$  e  $\text{Cl}^-(\text{g})$



Agora, fica mais fácil visualizar se representarmos todos esses processos num gráfico qualitativo. No eixo vertical é representada a entalpia total do sistema, tendo no ponto 0 os reagentes de partida, por convenção, e atribuindo um sentido positivo e um negativo ao eixo. A partir desse ponto zero são colocados os processos detalhados anteriormente, considerando uma escala qualitativa para a energia total do sistema em cada etapa.



Iniciando em  $\text{Na(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g})$ , e tomando arbitrariamente o sentido horário para percorrer o ciclo, atribuindo sinal positivo às grandezas cujas setas concordam com o sentido arbitrado, e sinal negativo às grandezas cujas setas tenham sentido oposto ao convencionado, prosseguindo até retornar ao ponto de partida. No ciclo completo, a variação de energia é nula, e as variações de energia são dadas por:

$$S_{\text{Na}} + \frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2} + EI_{\text{Na}} + AE_{\text{Cl}} + U_{\text{ret}} - \Delta H_{\text{f}}^{\text{NaCl}} = 0$$

Rearranjando temos:

$$U_{\text{ret}} = \Delta H_f^{\text{NaCl}} - S_{\text{Na}} - \frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2} - EI_{\text{Na}} - AE_{\text{Cl}} = -411 - 108,4 - 120,9 - 495,4 + 348,6 = -787 \text{ kJ/mol}$$

O valor de  $U_{\text{ret}}$  obtido por cálculos teóricos é de -787 kJ/mol, em excelente concordância com o valor obtido através da aplicação do ciclo de Born-Haber, -785 kJ/mol.

## Referências bibliográficas

ASSUMPÇÃO, M. H. M. T. et al. Construção de um calorímetro de baixo custo para a determinação de entalpia de neutralização. *Eclética Química*, São Paulo, v.35, n.2, p.63-69, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eq/v35n2/v35n2a07.pdf>>. Acesso em: 15 fev. 2011.

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Trad. Ignez Caracelli. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BROWN, T. L. et al. *Química, a ciência central*. Trad. Robson Matos. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

CAMPBELL, J. A. *Por que ocorrem as reações químicas?* Trad. Eurico de Carvalho Filho e Renato G. Cecchini. São Paulo: Edgard Blücher, 1965.

CHAGAS, A. P. *Como se faz Química: uma reflexão sobre a Química e a atividade do químico*. 3.ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

GEPEC. *Interações e transformações*. São Paulo: Edusp, 2008. (Elaborando conceitos sobre transformações químicas, v.1).

LIDE, D. R. (Ed.). *Handbook of Chemistry and Physics*. 89.ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.

IUPAC Gold Book. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/R05139.html>>. Acesso em: 21 fev. 2012.

LANA, C. R. Soluções saturadas, insaturadas, polaridade e interação. *Pedagogia & Comunicação* [online], 6 ago. 2010. Disponível em: <<http://educacao.uol.com.br/quimica/ult1707u27.jhtm>>. Acesso em: 21 fev. 2012.

LAVOISIER, A. L. *Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes*. 2v. Paris: Chez Cuchet, 1789. (Reprinted Bruxelles: Cultures et Civilisations, 1965.)

PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. *Química: uma abordagem do cotidiano*. 4.ed. São Paulo: Moderna, 2006. 3v.

PROUST, J. L. Recherches sur le bleu de Prusse. *Journal de Physique*, v.45, 1794.

RUIZ, A. G.; GUERRERO, J. A. C. *Química*. Trad. Giovanni S. Crisci. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2002.

RUSSEL, J. B. *Química geral*. Trad. Marcia Guekezian. 2.ed. São Paulo: Makron Books, 1994. 2v.

SACKS, O. W. *Tio Tungstênio: memórias de uma infância química*. Trad. Laura Teixeira Motta. São Paulo: Cia das Letras, 2002.

## Glossário

[ref.1] **Ácido forte:** um ácido forte é aquele que se ioniza completamente na água, isto é, libera íons  $H^+$ , porém não os recebe. Como exemplo, podemos citar o ácido clorídrico.

[ref.2] **Bobina de indução:** um tipo de transformador elétrico utilizado para produzir pulsos de alta voltagem e corrente baixa, a partir de uma fonte de corrente contínua, de baixa voltagem e elevada corrente. Envolve duas bobinas isoladas entre si, a primária, contendo um número baixo de espiras de fio grosso de cobre, e uma bobina secundária, contendo um número elevado de espiras de fio fino. A bobina primária é ligada à fonte de corrente contínua, de baixa voltagem e alta corrente, que induz uma corrente de elevada voltagem e baixa corrente na bobina secundária. Para produzir as mudanças de fluxo na corrente de baixa voltagem circulando na bobina primária, necessárias para induzir corrente na bobina secundária, a circulação da corrente na bobina primária é interrompida repetidamente através de um contato elétrico mecânico oscilante, denominado interruptor. Circuito semelhante é até hoje utilizado nos sistemas de partida de motores de combustão interna dotado de velas de ignição.

[ref.3] **Cadeia principal:** maior sequência de carbonos que contenha as ligações duplas e triplas (se existirem).

**[ref.4] Calcinação:** é o processo em que as substâncias presentes em uma dada amostra são oxidadas à forma de óxidos por aquecimento.

**[ref.5] Calorímetro:** instrumento para medir as quantidades de calor fornecidas ou recebidas por um corpo. Estes variam em detalhes e são adaptados para cada tipo de reação que se quer medir o calor. Basicamente, no entanto, um calorímetro é constituído de um recipiente com paredes adiabáticas (não permite trocas de calor com o ambiente, apesar de haver variação térmica), contendo uma massa conhecida de água, onde se introduz um sistema em reação. O recipiente é provido de um agitador e de um termômetro que mede a variação de temperatura da massa de água ocorrida durante a reação.

**[ref.6] Catalisador:** uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem modificar a variação de energia global padrão de Gibbs ( $DG^\circ$ ) da reação. Um catalisador é tanto um reagente como um produto da reação; ao final da reação catalisada sua concentração permanece inalterada.

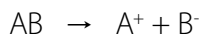
**[ref.7] Combustão (ou queima):** é uma reação química exotérmica entre uma substância (o combustível) e um gás (o comburente), geralmente o oxigênio, para liberar calor. Em uma combustão completa, um combustível reage com um comburente, e como resultado se obtém compostos resultantes da união de ambos, além de energia, sendo que alguns desses compostos são os principais agentes causadores do efeito estufa.

**[ref.8] Cosmo:** (do grego, *kosmos*) **1.** Palavra grega que significa “ordem”, “universo”, “beleza” e “harmonia” e que designa, em sua origem, o céu estrelado enquanto podemos nele detectar ordem: as constelações astrais e a esfera das estrelas fixas. Por extensão, designa, na linguagem filosófica, o mundo enquanto é ordenado e se opõe ao caos. **2.** Na *física aristotélica* domina o modelo de um cosmo finito, bem ordenado. Tanto a concepção aristotélica quanto a escolástica do mundo valorizam o mundo “supralunar” cujos objetos incorruptíveis (planetas, Sol e estrelas fixas) são organizados numa ordem eterna e perfeita, por oposição ao nosso mundo “sublunar” desordenado, submetido à corrupção.



ção e ao “fluxo do devir”. Os movimentos dos objetos do mundo supralunar são uniformes, circulares (o círculo é a figura perfeita) e eternos. Mas os objetos do mundo sublunar traduzem uma “intenção de ordem”, pois uma pedra lançada no ar, por um movimento “violento”, busca seu lugar “natural”, que é a terra. **3.** Com a revolução científica e mecanicista do século XVII, já anunciada por Copérnico, altera-se totalmente a imagem aristotélica-ptolomaica de um mundo fechado, eterno e finito, que é substituída pela concepção de uma causalidade cega num espaço geometrizado. Doravante, não é mais a Terra, mas o Sol que se encontra no centro do mundo.

**[ref.9] Eletrólito:** é toda substância que, dissociada ou ionizada, origina íons e íons negativos, pela adição de um solvente ou aquecimento. Desta forma torna-se um condutor de eletricidade.



Um eletrólito quando dissolvido em um dado solvente produz uma solução com uma condutividade elétrica maior que a condutividade do solvente. Considerando como solvente a água, servem de exemplos como eletrólitos: sais (cloreto de sódio), ácidos (ácido sulfúrico) e bases (hidróxido de sódio). As duas categorias de eletrólitos, *forte* e *fracos*, se diferenciam na extensão de condução de eletricidade. Os eletrólitos fortes existem em solução totalmente, ou quase totalmente, como íons. Essencialmente, são todos os compostos iônicos solúveis e alguns compostos moleculares, como o HCl. Os eletrólitos fracos são solutos que existem em solução, na maioria das vezes, na forma de moléculas com apenas uma pequena fração na forma de íons. Por exemplo, o ácido acético ( $HC_2H_3O_2$ ). Uma pequena fração do ácido está na forma de  $H^+(aq)$  e  $C_2H_3O_2^-(aq)$ .

**[ref.10] Eletronegatividade:** é a capacidade que um átomo tem de atrair elétrons de outro átomo, quando os dois formam uma ligação química.

**[ref.11] Empirismo:** (do francês, *empirisme*) doutrina ou teoria do conhecimento segundo a qual todo conhecimento humano deriva, direta ou indiretamente, da experiência sensível externa ou interna. Frequentemente, fala-se do “empírico” como daquilo que se refere à experiência, às sensações e às percepções.

ções, relativamente aos encadeamentos da razão. O empirismo, sobretudo de Locke e de Hume, demonstra que não há outra fonte do conhecimento senão a experiência e a sensação. As ideias só nascem de um enfraquecimento da sensação, e não podem ser inatas. Daí o empirismo rejeitar todas as especulações como vãs e impossíveis de circunscrever. Seu grande argumento: “Nada se encontra no espírito que não tenha, antes, estado nos sentidos”. “A não ser o próprio espírito”, responde Leibniz. Kant tenta resolver o debate: todos os nossos conhecimentos, diz ele, provêm da experiência, mas segundo quadros e formas *a priori* que são próprios de nosso espírito. Com isso, ele tenta evitar o perigo do dogmatismo e do empirismo.

**[ref.12] Energia de ativação** (também conhecida como Energia de ativação de Arrhenius): representada por  $E_a$ , é um parâmetro empírico caracterizando a dependência exponencial da constante de velocidade  $k$  com a temperatura, dado pela relação  $\ln k = A \exp(-E_a/RT)$ , em que  $A$  é uma constante pré-exponencial típica de cada reação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura termodinâmica. O termo é também usado na Teoria de Estado de Transição, associado com o ponto de máximo nas superfícies de energia potencial de reagentes e produtos. Neste segundo uso, o termo requer definição cuidadosa.

**[ref.13] Equilíbrio químico:** é a situação em que a proporção entre as quantidades de reagentes e produtos em uma reação química se mantém constante ao longo do tempo. Foi estudado pela primeira vez pelo químico francês Claude Louis Berthollet em seu livro *Essai de statique chimique*, de 1803.

**[ref.14] Escolástica:** (do latim, *scholasticus*; do grego, *scholastikos*, de *scho-lazein*: manter uma escola) termo que significa originariamente “doutrina da escola” e que designa os ensinamentos de filosofia e teologia ministrados nas escolas eclesiásticas e universidades na Europa durante o período medieval, sobretudo entre os séculos IX e XVII. A escolástica caracteriza-se principalmente pela tentativa de conciliar os dogmas da fé cristã e as verdades reveladas nas Sagradas Escrituras com as doutrinas filosóficas clássicas, destacando-se o pla-

tonismo e o aristotelismo. O período áureo da escolástica corresponde ao da influência de Aristóteles, cujas obras foram traduzidas para o latim em torno dos séculos XII e XIII, bem como às interpretações da filosofia aristotélica trazidas para o Ocidente pelos filósofos árabes e judeus. O aristotelismo forneceu, assim, a base de grandes sistemas da filosofia cristã como o de Santo Tomás de Aquino. O período final da escolástica se deu do século XIV ao XVII, sendo marcado pelo conflito entre diferentes correntes de pensamento e interpretação doutrinárias, e pelas novas descobertas científicas. A Reforma Protestante e o humanismo renascentista fizeram com que a escolástica, que representava a tradição atacada, entrasse em crise. A escolástica sobreviveu, entretanto, mesmo durante o período moderno, representando um pensamento cristão tradicional.

**[ref.15] Etapa determinante da velocidade de reação:** uma etapa determinante numa reação que ocorre por uma sequência de reação composta é uma reação elementar, cuja constante de velocidade exerce um efeito mais forte na velocidade global da reação do que outras constantes de velocidade envolvidas no processo. Costuma-se dizer que é a etapa lenta da sequência das etapas elementares que ocorrem na reação.

**[ref.16] Etapa elementar de uma reação:** uma etapa de uma reação para a qual não há intermediários detectáveis, ou que precisem ser postulados para descrever a reação química em escala molecular. Uma etapa elementar é suposta ocorrer em uma etapa única e passa por um único estado de transição.

**[ref.17] Filosofia Natural ou Filosofia da Natureza:** é um termo aplicado ao estudo da natureza e do universo físico que era dominante antes do desenvolvimento da ciência moderna. É considerada a precursora das Ciências Naturais, como a Física.

**[ref.18] Física Clássica:** ramo da Física dominante até o final do século XIX, baseada nas leis de Newton, nos Princípios da Termodinâmica e nas Leis do Eletromagnetismo. Na Física Clássica a energia é contínua, e o tempo e espaço são absolutos, e por ela sempre é possível determinar simultaneamente e com

precisão a posição e a velocidade de um corpo, desde que sejam conhecidas sua posição inicial e a lei que rege seu movimento. Aplicada ao mundo macroscópico, descreve com sucesso a queda de um corpo, a trajetória de um projétil, o movimento dos planetas, e todos os fenômenos nele observados. No entanto, ao ser aplicada ao mundo submicroscópico, como por exemplo, para descrever as interações das partículas elementares no átomo de hidrogênio, falha completamente. Por essa razão, para a descrição de sistemas submicroscópicos, a partir do século XIX e início do século XX, foi substituída pela Física Quântica.

**[ref.19] Física Quântica:** Ramo da Física desenvolvido a partir do final do século XIX para explicar fenômenos impossíveis de serem explicados pelos princípios da Física Clássica, envolvendo principalmente as interações entre radiação e matéria. Dentre estes fenômenos estão principalmente a radiação de corpo negro, espectros de raios dos elementos e efeito fotoelétrico. Na Física Quântica a energia pode ser descontínua, emitida ou absorvida em múltiplos inteiros de “pacotes fundamentais de energia”, o quanta. Além disto, a posição  $x$  e a velocidade  $v$  de um corpo não podem ser determinadas simultaneamente com precisão, estando sujeitas ao Princípio da Incerteza de Heisenberg. Segundo esse princípio, as incertezas envolvidas na determinação da posição do corpo,  $\Delta x$ , e na sua velocidade,  $\Delta v$ , estão interligadas pela relação  $\Delta x \cdot m \Delta v \geq \frac{h}{2\pi}$ , onde  $m$  é a massa do corpo e  $h$  é a constante de Planck, com valor  $6,602 \cdot 10^{-34}$  J.s. Assim, se a posição do corpo é determinada com grande precisão ( $\Delta x \rightarrow 0$ ), a incerteza sobre a velocidade cresce e nada pode ser dito sobre seu valor numa determinação. Por esta razão, um sistema submicroscópico é expresso em termos da probabilidade de encontrá-lo num determinado estado, ao longo de um número grande de medidas.

**[ref.20] Fóton:** partícula de carga elétrica nula, massa de repouso nula, cuja energia é dada pela equação de Planck ( $h \cdot n$ ), em que  $h$  é a constante de Planck, e  $n$  é a frequência da radiação eletromagnética. É a partícula transportadora de força eletromagnética de uma radiação eletromagnética de frequência  $n$ .

**[ref.21] Função de estado:** na Termodinâmica, é uma propriedade de uma sistema que depende apenas do estado corrente do sistema, e não do caminho pelo qual o sistema atingiu esse estado. Como exemplo de grandezas que são funções de estado temos a entalpia, a entropia, a energia interna do sistema e sua energia livre. Como exemplo de grandeza termodinâmica que não é função de estado podemos citar o calor envolvido numa transformação, que é função do caminho percorrido ao se ir do estado inicial ao estado final do sistema (sob pressão e volume constantes).

**[ref.22] Indução:** (do latim, *inducto*) **1.** Em lógica, forma de raciocínio que vai do particular ao geral, ou seja, que procede à generalização a partir da repetição e da observação de uma regularidade em um certo número de casos. Ex.:

Se A1 tem a propriedade P;

Se A2 tem a propriedade P;

Se An tem a propriedade P;

Então, todo A tem a propriedade P.

Uma vez que é empiricamente impossível examinar todos os casos de A, a indução é sempre probabilística, seu grau de certeza sendo proporcional ao número de casos examinados. **2.** Em Filosofia da Ciência, discute-se bastante o papel da indução como elemento constitutivo do método científico, permitindo a generalização dos resultados e conclusões dos experimentos científicos. O método indutivo é valorizado sobretudo pelas concepções empiristas. Vários são os problemas relacionados à indução, desde a discussão dos critérios de justificação dos procedimentos indutivos, e sua relação com a probabilidade e a estatística, até o questionamento da racionalidade da indução.

**[ref.23] Isomerismo** (ou **isomeria**): (“iso” = mesmo; “meros” = partes) é o fenômeno caracterizado pela existência de duas ou mais substâncias que apresentam fórmulas moleculares idênticas, mas que diferem em suas fórmulas estruturais. Por exemplo: etanol e metoximetano possuem a mesma fórmula ( $C_2H_6O$ ).

[ref.24] **Mecanismo de reação:** uma descrição detalhada do processo que leva de reagentes a produtos de uma reação, incluindo a caracterização mais completa possível da composição, estrutura, energia e outras propriedades de intermediários de reação, produtos e estados de transição. Um mecanismo aceitável de uma reação específica deve ser consistente com a estequiometria da reação, a lei de velocidade e com todos os outros dados experimentais disponíveis.

[ref.25] **Método indutivo:** aquele que usa a indução, segundo o qual uma lei geral é estabelecida a partir da observação e repetição de regularidades em casos particulares. Embora o método indutivo não permita o estabelecimento da verdade da conclusão em caráter definitivo, fornece razões para a sua aceitação, que se tornam mais seguras quanto maior o número de observações realizadas. A indução é, assim, essencialmente probabilística. Esse método se torna importante na ciência experimental, sobretudo a partir de sua defesa por Francis Bacon, sendo posteriormente sistematizado por J. Stuart Mill.

[ref.26] **Número CAS:** ou registro CAS (*CAS number* ou *CAS registry number*, em inglês) de um [composto químico](#), [polímero](#), [sequência biológica](#) e [liga](#) é um número de registro único no banco de dados do [Chemical Abstracts Service](#), uma divisão da Chemical American Society. O Chemical Abstracts Service atribui esses números a cada [produto químico](#) que é descrito na literatura.

[ref.27] **Número de oxidação (Nox):** indica o número de elétrons que um átomo ou íon perde ou ganha numa reação química. Quando o átomo ou o íon perde elétrons, seu Nox aumenta, quando ganha elétrons, seu Nox diminui.

[ref.28] **Oxidação:** a Química clássica considerava a oxidação como a combinação de uma substância com oxigênio. O conceito clássico foi ampliado, considerando-se a perda de hidrogênio também como oxidação. Conceito atual considera que uma substância se oxida quando perde elétrons. Numa reação química, uma substância não pode se oxidar se outra não se reduzir, pois

os fenômenos de oxidação e redução envolvem sempre uma transferência de elétrons.

**[ref.29] Paradigma:** no significado atribuído pelo filósofo da ciência Thomas Kuhn, “um paradigma é aquilo que os membros de uma comunidade partilham e, inversamente, uma comunidade científica consiste em indivíduos que partilham um paradigma”. Considerando “alguns exemplos aceitos na prática científica real — exemplos que incluem, ao mesmo tempo, lei, teoria, aplicação e instrumentação — proporcionam modelos dos quais surgem as tradições coerentes e específicas da pesquisa científica”. Esses modelos são os paradigmas, por exemplo, a astronomia copernicana, a mecânica de Galileu, a mecânica quântica etc. Quando os paradigmas aceitos sobre um determinado assunto numa época precisam ser substituídos por outros, segundo Kuhn, ocorrem as revoluções científicas. Como exemplo de revolução científica, pode-se citar a substituição da Física Clássica pela Física Quântica para a descrição da radiação de corpo negro, dos espectros de raia dos elementos e do efeito fotoelétrico.

**[ref.30] Reações nucleares:** é qualquer reação em que ocorre a modificação de um ou mais núcleos atômicos, onde dois ou mais átomos se unem ou um átomo sofre fissão nuclear. Tal reação não deve ser confundida com uma reação química, que ocorre com os elétrons periféricos do átomo.

**[ref.31] Redução:** a Química clássica considerava, de certa forma, a redução como o processo de diminuição do conteúdo de oxigênio de uma substância. O conceito atual considera que uma substância se reduz quando ganha elétrons. Uma substância não pode se reduzir se outra não se oxidar, pois os fenômenos de redução e oxidação envolvem sempre uma transferência de elétrons.

**[ref.32] Regra dos menores números:** para numerar os carbonos utilizamos a regra dos menores números, ou seja:

cadeia insaturada – numeramos a partir da extremidade que der às insaturações os menores números;

cadeia saturada – numeramos a partir da extremidade que der às ramificações os menores números.

**[ref.33] Richter, Jeremias Benjamin:** químico alemão que determinou as proporções de ácidos e bases para a formação de sais (1792), descobrindo a equivalência estequiométrica. Ele nunca alcançou uma posição acadêmica e trabalhou em seus experimentos por conta própria. Ele teve o mérito de levar a cabo algumas das determinações pioneiras das quantidades por peso em que ácidos saturariam bases e criavam ácidos, e de chegar à concepção que essas quantidades de bases diferentes que podiam saturar a mesma quantidade de um ácido particular seriam equivalentes um ao outro. Assim, sua contribuição mais importante para a Química foi a descoberta da lei de proporções equivalentes. Suas conclusões foram publicadas em *Anfangsgründen der Stöchiometrie oder Messkunst chemischer Elemente* (1792-1794) e em *Gegenstände in der Chemie* (1792-1802). Ele também introduziu o termo estequiometria em Química e publicou mais duas importantes obras: *Elementos de Estequiometria* (1794) e *Novos objetos da Química* (1800).

**[ref.34] Sistema fechado:** em Química, especialmente na Termodinâmica, um *sistema fechado*, em contraste com um sistema isolado (que não troca nem matéria e nem energia com o ambiente), é um sistema encerrado por uma fronteira que permite trocas de energia, mas não de matéria, entre o sistema e sua vizinhança.

**[ref.35] Sistema:** parte arbitrariamente definida do universo, independente da forma ou tamanho, que é objeto de um estudo.

**[ref.36] Transmutação:** fenômeno que ocorre na natureza espontaneamente quando certos elementos químicos e isótopos possuem núcleos instáveis. Em tais elementos ocorrem fenômenos de fissão nuclear, e esses se transformam em novos elementos de números atômicos inferiores, até que os seus núcleos se tornem estáveis (geralmente adquirindo a estabilidade do chumbo). O fenômeno contrário, a transmutação de elementos mais leves em elementos



de números atômicos maiores, dá-se em temperaturas elevadas, como as que são registradas no sol. Esse processo é denominado de fusão nuclear.

**[ref.37] Variedades alotrópicas (ou alótropos):** são substâncias diferentes, porém formadas por apenas um tipo de elemento químico. A diferença entre essas substâncias simples distintas está nas ligações estabelecidas entre os átomos. Como exemplos podemos citar os alótropos formados pelo elemento carbono: diamante, grafite e fulereno. No diamante, cada átomo de carbono forma um tetraedro de ligações com 4 átomos de carbono vizinhos, e assim sucessivamente, dando origem a um retículo cristalino tridimensional infinito, que confere ao diamante suas propriedades de ser duro, quebradiço, isolante elétrico etc. Já no grafite ocorre a formação de planos infinitos de átomos de carbono, em que cada átomo de carbono se liga a três vizinhos, e assim sucessivamente. Os planos paralelos se ligam fracamente, o que dá ao grafite suas propriedades peculiares: ser mole, condutor elétrico, capacidade de adsorver grande quantidade de gases em sua superfície etc. Já os fulerenos mais comuns formam uma superfície em forma de bola de futebol contendo 60 átomos de carbono, em que cada átomo de carbono está ligado a outros três, formando polígonos de 6 e 5 lados alternados, semelhantes aos gomos de uma bola de futebol.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Tomo 2 Parte I

# Ligação Química

*LUIZ ANTONIO ANDRADE DE OLIVEIRA*

Livre-docente em Química. Professor adjunto do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp – Araraquara.

*CAMILA SILVEIRA DA SILVA*

Doutora em Educação para a Ciência pela Faculdade de Ciências da Unesp – Bauru.  
Professora bolsista do Instituto de Química da Unesp – Araraquara.

*OLGA MARIA MASCARENHAS DE FARIA OLIVEIRA*

Livre-docente em Bioquímica. Professora adjunta do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química do Instituto de Química da Unesp – Araraquara.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Apresentação

A busca da compreensão da razão pela qual a matéria sofre transformações gerando nova matéria com propriedades diferentes das iniciais, e as explicações para essas transformações, têm ocupado a mente humana desde a Antiguidade. Só muito mais recentemente essas transformações foram interpretadas como decorrentes da quebra e formação de ligações químicas.

Atualmente, a [ref. 14] ligação química é interpretada como resultante da interação entre os elétrons das camadas de valência dos átomos que formam uma [ref. 30] substância. Esses elétrons são atraídos por todos os núcleos dos átomos que compõem a substância, e ao mesmo tempo interagem e se repelem entre si, tendo como resultado final uma diminuição de energia da substância formada em relação aos átomos iniciais isolados.

O comportamento dos elétrons ligados aos núcleos de cada um dos átomos isolados que formam uma substância, por sua vez, a rigor é descrito à luz dos conceitos da [ref. 26] Química Quântica. Deste modo, a descrição da ligação química requer, em algum grau, a utilização de conceitos associados à descrição probabilística do elétron, envolvendo termos como [ref. 20] orbital, densidade eletrônica, sobreposição de orbitais, ordem de ligação, dentre outros.

Segundo a definição recomendada pela [ref. 13] IUPAC, diz-se que há uma ligação química entre dois átomos ou grupos de átomos quando há forças atuando entre eles, de modo que leve à formação de um agregado com estabilidade suficiente que torne conveniente para o químico considerá-lo como uma

“espécie molecular” independente. Com base nessa definição, são quatro os tipos de interações existentes entre os átomos que formam uma substância química: **ligação iônica**, **ligação covalente**, **ligação metálica** e **interações intermoleculares**.

As três primeiras interações – ligação iônica, covalente e metálica – são fortes e constituem o que tradicionalmente é incluído nos livros didáticos como ligações químicas. O quarto tipo de interação – intermoleculares – normalmente é muito mais fraca que as três primeiras, e usualmente não é classificada nos textos didáticos tradicionais como ligações químicas. Embora mais fracas, as interações intermoleculares são muito importantes na compreensão das características físicas de uma substância, como, por exemplo, o ponto de fusão, densidade de suas fases, estrutura e estabilidade de proteínas e DNA.

Este importante aspecto da Química, a ligação química, que juntamente com a estrutura e reatividade das substâncias constitui a espinha dorsal do conhecimento químico atual, será o objeto das partes I e II deste livro.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 1

### Evolução histórica do conceito de ligação química

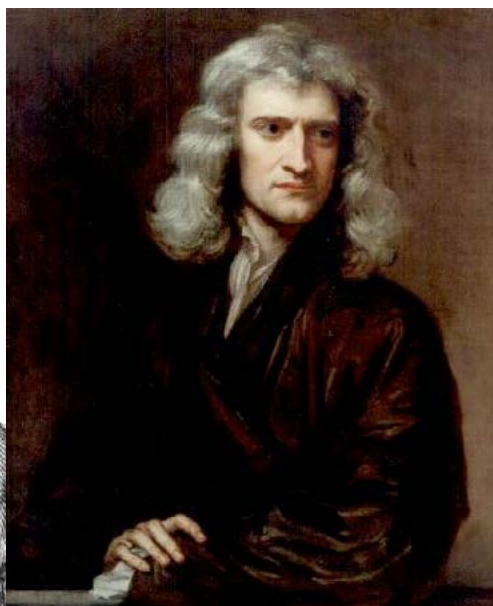
As primeiras ideias das quais se tem registro sobre o que hoje conhecemos como [ref. 14] ligação química remontam a 410-450 a.C., estando associadas aos nomes de Demócrito e Leucipo. Seguindo a proposição do modelo do átomo indivisível proposto por Leucipo e Demócrito, este último propôs que os átomos eram dotados de “colchetes e ganchos”, através dos quais se uniam para formar sólidos. Posteriormente, antes da afirmação da Química como ciência exata, surgiram outras explicações não científicas para a formação da ligação química, como sendo decorrentes de “as partículas em repouso estarem coladas” e “as partículas serem mantidas juntas por movimentos conspiratórios”.

Durante quase dois mil anos, a ideia de átomo dos filósofos gregos, e suas ideias adjacentes sobre ligação química, foram abandonadas, sendo substituídas pelas ideias do modelo dos quatro elementos de Empédocles e Aristóteles e, posteriormente, pelas da Alquimia. No século XVII, com o reaparecimento das ideias da teoria atômica da matéria, através dos trabalhos de René Descartes (filósofo e físico francês, 1596-1650), Pierre Gassendi (filósofo e cientista francês, 1592-1655) e Isaac Newton (físico e matemático inglês, 1643-1727), as ideias dos filósofos gregos para explicar como as partículas se uniam também foram

retomadas. Descartes, por exemplo, adotou a ideia da interação dos átomos ocorrerem através de algo semelhante aos colchetes e ganchos dos gregos.



Pierri Gassendi



Isaac Newton

Em 1661, Robert Boyle (filósofo e químico inglês, 1627-1691), em seu livro *O químico cético*, postulou que a matéria é constituída de “aglomerados de partículas”, e que as mudanças químicas resultam de rearranjos dos aglomerados. Em 1704, Newton postulou que as partículas se atraíam por alguma força, a qual “em contato próximo é extremamente forte, em pequenas distâncias realiza as operações químicas e em distâncias maiores das partículas não têm efeito sensível”.



Robert Boyle

Em 1718, utilizando as ideias de Boyle, o químico e físico francês Etienne François Geoffroy (1672-1731) desenvolveu a Teoria da Afinidade Química, representada no quadro que se segue.



Etienne François Geoffroy

↪	⊕	⊙	⊙	▽	⊕	⊕	SM	△	♂	♀	♂	♀	⊕	♂	♀	▽
⊕	2	♂	♀	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	♂	♀	♂	♀	♂	▽
⊕	♀	♂	⊕	⊕	⊕	⊕	♂	⊕	♀	PC	♀	♂	♀	♂	♀	⊕
▽	♀	♂	⊕	⊕	⊕	⊕	♀	♂								
SM	⊕	♂	▽	⊕	⊕	⊕	♂	♀								
	♂	⊕	♂	△			⊕	♀								
			♀					♂								
		⊕						♂								
⊕								♂								

- ↪ Esprits acides.  
 ⊕ Acide du sel marin.  
 ♂ Acide nitreux.  
 ♀ Acide vitriolique.  
 ⊕ Sel alcali fixe.  
 ♂ Sel alcali volatil.  
 ▽ Terre absorbante.  
 SM Substances metalliques.  
 ♀ Mereure.  
 ♂ Regule d'Antimoine.  
 ♂ Or.  
 ♂ Argent.  
 ♂ Cuivre.  
 ♂ Fer.  
 ♀ Plomb.  
 ♂ Etain.  
 ♀ Zinc.  
 ♂ Pierre Calaminaire.  
 ♀ Soufre mineral. [Principe.  
 △ Principe huileux ou Soufre.  
 ♂ Esprit de vinaigre.  
 ▽ Eau.  
 ⊕ Sel. [dents  
 ♂ Esprit de vin et Esprits ar-

Tabela de afinidades de Geoffroy



Em 1803, John Dalton (químico inglês, 1766-1844), após propor sua Teoria do Átomo Indivisível, também propôs incorretamente que os átomos simples se “enganchavam” para formar átomos compostos. Em 1808, Dalton resumiu suas ideias no quadro apresentado a seguir.

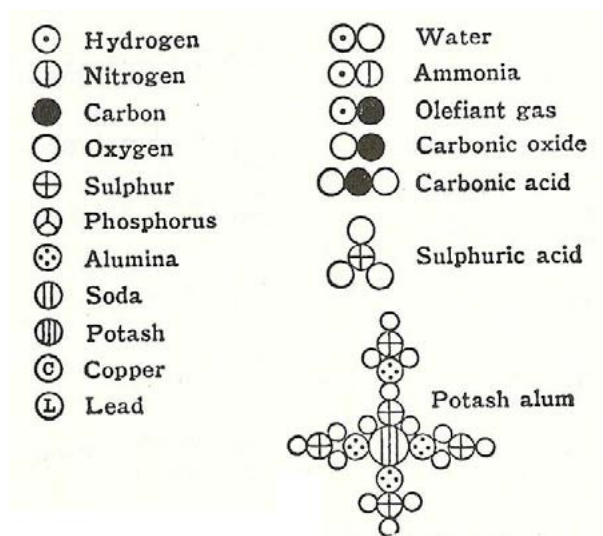


Tabela de representações de átomos de Dalton

O primeiro a ter ideia clara sobre a diferença entre átomo simples e molécula como conhecemos hoje foi o cientista italiano Lorenzo Romano Amedeo Avogadro (1776-1856), em 1811. No entanto, só em 1860, após a morte de Avogadro, sua ideia sobre molécula foi aceita pela comunidade química da época.

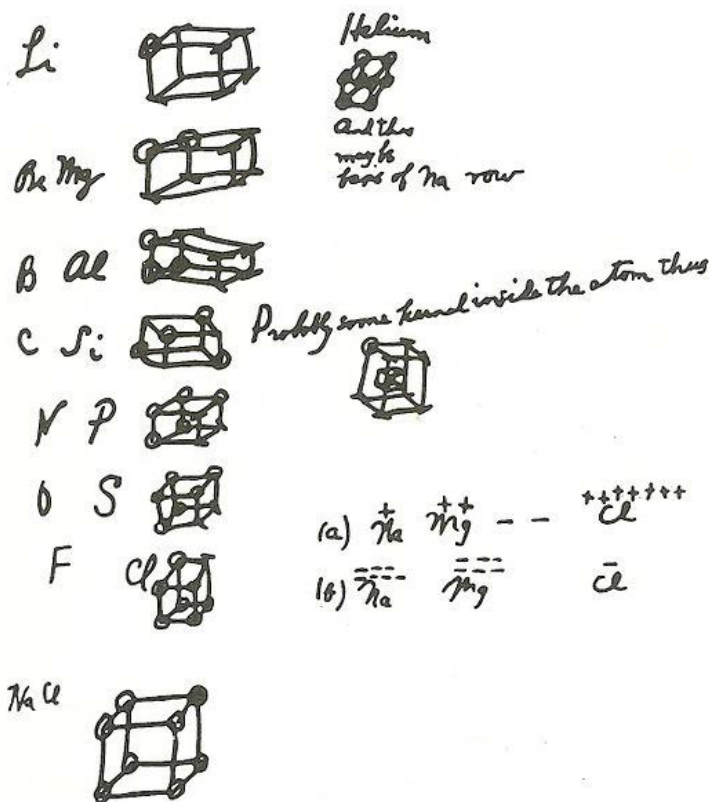


Amedeo Avogrado

Embora durante o século XIX vários pesquisadores tenham contribuído para o desenvolvimento da ideia de ligação química, arbitrariamente selecionamos e destacamos apenas os trabalhos do químico inglês Edward Frankland (1825-1899) e do físico austríaco Ludwig Boltzmann (1844-1906). Em 1852, Frankland, a partir dos resultados de seus trabalhos, propôs o conceito de [ref. 31] valência, conceito que influenciou todo o desenvolvimento do conhecimento químico da época. Em 1898, aplicando o conceito de valência, Boltzmann explicou a formação da molécula de  $I_2$ , e postulou que essa atração química deveria estar associada com uma região relativamente pequena da superfície de cada átomo, que ele chamou de “região sensível”. Nas palavras de Boltzmann, “Quando dois átomos estão situados de modo que suas regiões

sensitivas estão em contato, ou se sobrepõe parcialmente, haverá uma atração química entre eles. Dizemos então que eles estão quimicamente ligados um ao outro". Embora rudimentar, esse quadro é surpreendente, pois envolve a primeira descrição detalhada da ligação química como resultante da sobreposição de orbitais atômicos, numa época em que ainda não se dispunha de um modelo para o átomo divisível. É importante lembrar que a descoberta do elétron como constituinte universal da matéria havia sido feita por J. J. Thomson em 1897, apenas um ano antes de Boltzmann publicar suas ideias!

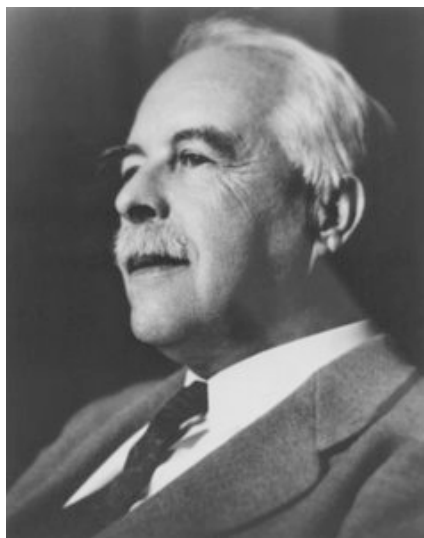
Com o estabelecimento indiscutível da natureza elétrica e divisível do átomo, começou-se a atribuir a formação da ligação química ao compartilhamento de pares de elétrons entre os átomos que a formam, o que posteriormente seria conhecido como ligação covalente. Essas ideias foram inicialmente desenvolvidas pelo químico estadunidense Gilbert Lewis (1875-1946), no período compreendido aproximadamente entre 1902 e 1916. Inicialmente, com base na ideia da grande estabilidade associada a átomos com oito elétrons em suas últimas camadas atômicas, os gases nobres, propôs seu modelo de átomo cúbico, assim como os diagramas de pontos, que viriam a ser conhecidos posteriormente. Suas ideias, incluindo a interpretação da ligação química como decorrente do compartilhamento de pares de elétrons em número suficiente para satisfazer o octeto, foram explicitadas no seu trabalho clássico *The Atom and the Molecule* [O átomo e a molécula] (Lewis, 1916).



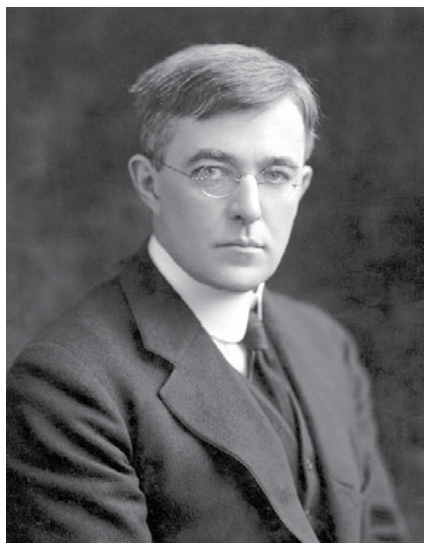
Representação cúbica de átomos por Lewis

As ideias de Lewis sobre a ligação química foram expandidas pelo físico e químico estadunidense Irving Langmuir (1881-1957), que culminaram nos estudos sobre a natureza da ligação química pelo químico estadunidense Linus Pauling (1901-1994). As ideias de Pauling sobre a ligação estão reunidas no seu livro clássico *The Nature of the Chemical Bond* [A natureza da ligação química] (1939), constituindo as bases da Teoria de Ligação de Valência (TLV). Na visão de Pauling, estão incluídas as ideias da ligação química decorrente da sobreposição de orbitais dos átomos que compõem a [ref. 16] molécula, a formação de [ref. 19] orbitais híbridos para explicar a geometria e número de ligações feitas

por átomos como carbono e nitrogênio e a [\[ref. 29\]](#) ressonância para explicar a equivalência das ligações em estruturas como o benzeno.



Gilbert Newton Lewis



Irving Langmuir

Em 1900, o físico alemão Max Planck (1858-1947) postulou o conceito de [ref. 25] quantização da energia para descrever fenômeno relacionado com a emissão e absorção de energia por um corpo em função da temperatura. Posteriormente, o conceito de quantização dos níveis de energia foi incorporado na descrição do comportamento do elétron no átomo de hidrogênio, num modelo proposto pelo físico dinamarquês Niels Henrik David Bohr (1885-1962), em 1913.



Max Planck



Niels Henrik David Bohr

Como a formação das ligações químicas está associada à interação dos elétrons dos átomos que a formam, era inevitável que os conceitos e métodos da Física Quântica fossem utilizados em sua descrição. Isto foi feito com sucesso em 1927, pelos físicos alemães Fritz London (1900-1954) e Walter Heinrich Heitler (1904-1981), que aplicaram a [ref. 15] Mecânica Quântica para explicar a formação da ligação covalente na molécula de hidrogênio. Essa abordagem, que é a base do que hoje se conhece como Teoria da Ligação de Valência (TLV), marcou o nascimento da [ref. 26] Química Quântica.



Fritz London

Walter Heinrich Heitler

Em 1929, o químico inglês John Lennard-Jones (1894-1954) propôs descrever a formação dos orbitais moleculares que compõem uma molécula através da Combinação Linear dos Orbitais Atômicos (método Cloa). Sugeriu também métodos para derivar as estruturas eletrônicas de moléculas como  $F_2$  e  $O_2$  a partir de princípios quânticos básicos. Essas ideias constituem as bases do que hoje se conhece como Teoria do Orbital Molecular (TOM).



John Lennard-Jones

Esses métodos, e seus desdobramentos subsequentes, constituem a base dos cálculos iniciais feitos atualmente pela Química Quântica. No entanto, é bom destacar que nenhum dos métodos permite uma solução exata dos sistemas, devido à complexidade dos cálculos envolvidos. Mesmo com essa limitação, os cálculos aproximados podem ser desenvolvidos até um ponto em que há excelente concordância entre os resultados obtidos teoricamente e os valores experimentais de grandezas como, por exemplo, a energia de ligação da molécula. Essa concordância obtida entre resultados calculados e experimentais, ao longo dos anos convenceu a comunidade científica da validade da aplicação da Química Quântica na descrição da ligação. Atualmente, embora a realização de cálculos teóricos mais completos esteja restrita aos pesquisadores da área, todas as teorias que explicam a formação dos diferentes tipos de subs-



tâncias e ligações químicas levam em seu bojo as ideias da Química Quântica. Por essa razão, a compreensão dos princípios quânticos básicos, e os conceitos deles derivados – descrição probabilística da matéria, densidade eletrônica, orbital atômico, sobreposição de orbitais, combinação linear de orbitais atômicos, Teoria da Ligação de Valência, Teoria do Orbital Molecular – são essenciais à plena compreensão dos conhecimentos sobre ligação química na atualidade.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE

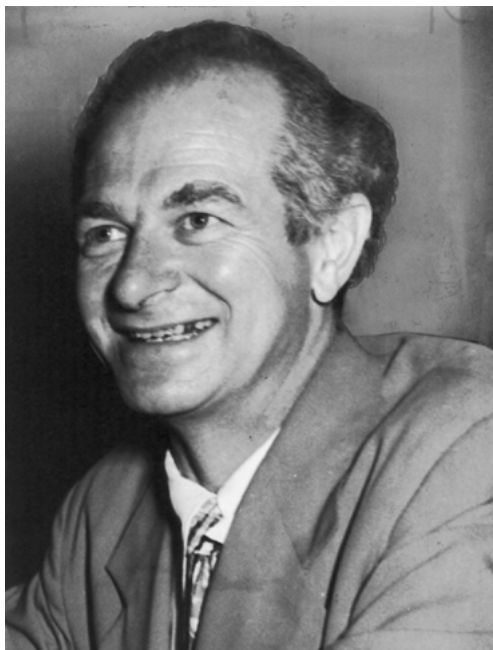


VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

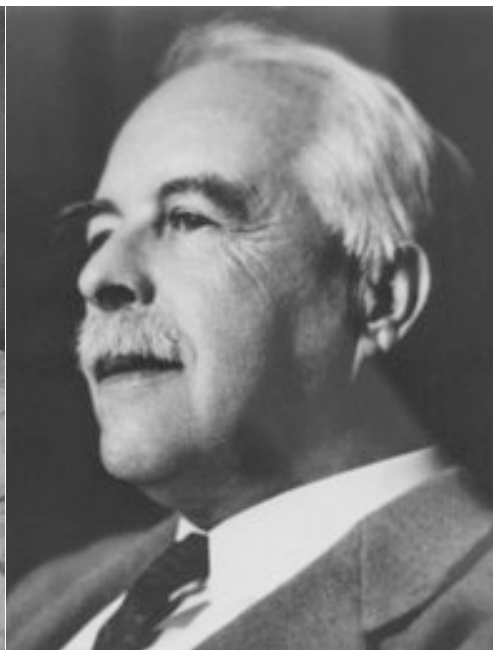
## Capítulo 2

### A ligação química no contexto do átomo divisível

Como já discutido anteriormente, os trabalhos do químico estadunidense Gilbert Lewis, seguidos dos desenvolvimentos dados por Irving Langmuir e Linus Pauling, resultaram nas bases dos conceitos iniciais para explicar a formação da ligação química. Esses conceitos iniciais estão relacionados às ideias de formação de ligação pelo compartilhamento de pares de elétrons, formando ligações covalentes, ou pela doação/recepção de elétrons, formando cátions e ânions, que interagindo eletrostaticamente formam a ligação iônica, ambas interpretadas à luz da Regra do Octeto. A Regra do Octeto, por sua vez, foi proposta em virtude da inércia química observada para os gases nobres (Desde a década de 1960 conhece-se compostos estáveis formados por gases nobres, como  $\text{XeF}_4$ ), inércia esta associada às configurações eletrônicas de suas camadas de valência, contendo oito elétrons. Devido à sua importância histórica, e sua profunda influência sobre o ensino de Química até os dias de hoje, a Regra do Octeto será abordada no próximo tópico.



Linus Pauling



Gilbert Newton Lewis

## 2.1 Regra do Octeto: importância histórica e limites de sua utilização

Uma vez associada a estabilidade química dos gases nobres às suas configurações eletrônicas com oito elétrons na camada de valência (com exceção do hélio, que tem dois elétrons em sua camada de valência), foi natural propor-se que os átomos que não tinham essa configuração estável tenderiam a compartilhar, ou doar/receber elétrons, em número suficiente para adquirir essa estabilidade. Essas ideias foram muito úteis para racionalizar a formação de substâncias covalentes como  $\text{Cl}_2$  e  $\text{CH}_4$ , ou de substâncias iônicas como  $\text{NaCl}$ .

Consideremos o caso da formação de uma substância covalente, por exemplo, o  $\text{Cl}_2$ . O átomo de Cl, número atômico 17, tem sete elétrons em sua camada de valência, o que pode ser determinado tanto utilizando a posição do elemento na Tabela Periódica, como pela aplicação das regras de Pauling para a determinação das distribuições eletrônicas dos átomos,  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Como o átomo de cloro não tem seu octeto completo, essa configuração poderá ser

atingida se compartilhar um par de elétrons com outro átomo de cloro, formando a molécula Cl – Cl. Essa situação é representada a seguir, através dos diagramas de pontos propostos por Lewis, denominados Diagramas ou Fórmulas de Lewis, onde os elétrons são representados por pontos e, sempre que possível, aos pares.



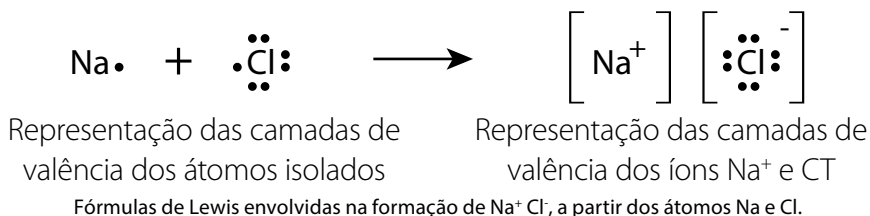
Diagrama de Lewis do átomo de CL



Diagrama de Lewis da molécula de  $\text{Cl}_2$

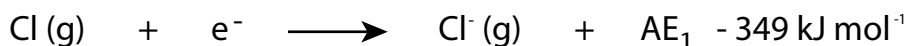
Pelo diagrama pode-se ver que cada átomo de cloro completa seu octeto pelo compartilhamento de um par de elétrons, satisfazendo assim a Regra do Octeto, e formando uma molécula estável  $\text{Cl}_2$ .

Consideremos agora o caso da formação do NaCl sólido, uma substância iônica, à luz da ideia da estabilidade associado ao octeto. Sódio, com número atômico 11, tem em sua camada de valência um elétron a mais que o gás nobre anterior, o neônio. Segundo previsto pela Regra do Octeto, o átomo de sódio pode atingir a configuração eletrônica “estável” do gás nobre anterior, perdendo um elétron da sua camada de valência, formando o cátion  $\text{Na}^+$ , configuração  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Cloro, com número atômico 17, tem sete elétrons na sua camada de valência, faltando um elétron para atingir a configuração “estável” do gás nobre próximo, o argônio. O átomo de cloro pode atingir essa configuração estável recebendo o elétron perdido pelo átomo de sódio, formando o ânion  $\text{Cl}^-$ , com a configuração “estável” da camada de valência do gás nobre argônio. O processo é representado no esquema que se segue, utilizando diagramas de pontos de Lewis.



Normalmente, a maioria dos livros didáticos conclui que, nestas circunstâncias, tanto o sódio como o cloro adquiriram “estabilidade associada ao octeto”, pois ao formar íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , ambos ficam com oito elétrons em suas camadas de valência. Os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  possuem cargas opostas, e como tal se atraem mutuamente por interação eletrostática. Essa atração mantém os íons formando a substância iônica estável cloreto de sódio, representado pela fórmula unitária  $\text{NaCl}$ .

Será que existe mesmo uma “estabilidade intrínseca” associada ao octeto? Examinemos do ponto de vista energético os processos de formação, no estado gasoso, dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , a partir dos átomos neutros de Na e Cl, também no estado gasoso. A perda do elétron pelo  $\text{Na(g)}$  envolve o fornecimento da energia igual à sua primeira energia de ionização,  $E_{\text{I}} = + 496 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A incorporação do elétron na camada de valência do átomo de Cl no estado gasoso, formando o íon  $\text{Cl}^-$  gasoso, envolve a primeira energia de afinidade,  $AE_{\text{I}} = -349 \text{ kJ mol}^{-1}$ , em que o sinal negativo significa que essa energia é desprendida pelo sistema. O processo global e o balanço energético total são representados no esquema que se segue.



Balanço energético total dos processos = + 147 kJ mol<sup>-1</sup>

Balanço energético da formação dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no estado gasoso

Isto significa que para se formar um mol de cada um dos íons no estado gasoso é necessário fornecer  $147 \text{ kJ mol}^{-1}$ , não havendo, portanto, nenhuma “estabilidade intrínseca” associada à formação dos octetos! Então, porque NaCl sólido é uma substância estável? A resposta está na energia desprendida no processo de interação de 1 mol de cada íon no estado gasoso, formando 1 mol do retículo tridimensional infinito de NaCl(s), formado por íons de cargas opostas ocupando pontos adjacentes do retículo. A energia envolvida nesse processo, denominada **energia reticular**, é resultado da soma das atrações e repulsões eletrostáticas dos íons que formam o retículo, que resulta numa energia de estabilização global igual a  $-770 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o que torna o processo global de formação de NaCl(s) francamente favorecido. Esses processos são convenientemente estudados pelo uso de ciclos de Born-Haber, já vistos anteriormente e que serão utilizados em tópicos subsequentes.

Outro problema encontrado com a Regra do Octeto é que o número de exceções é grande, talvez maior do que os casos em que ela se aplica perfeitamente. Por exemplo, para os elementos do primeiro período da Tabela Periódica, H e He, a configuração estável na realidade envolve dois elétrons, e não oito!

Com relação aos elementos do segundo período da Tabela Periódica, indo de Li a F, as substâncias formadas pelos seus elementos do segundo período são os que mais obedecem à Regra do Octeto. Mesmo assim, há exceções em que o octeto não é atingido e, independentemente disto, substâncias estáveis são formadas. É o caso da formação de  $\text{Cl} - \text{Be} - \text{Cl}$ , com apenas 4 elétrons na camada de valência do Be, e do  $\text{BF}_3$ , onde há apenas 6 elétrons ao redor do átomo de boro central. Substâncias como o  $\text{BeCl}_2$  e  $\text{BF}_3$  são conhecidas como **hipovalentes**.

Já para os elementos do terceiro período da Tabela Periódica, indo de Na a Cl, há casos em que o mesmo elemento forma substância que obedece à Regra do Octeto e forma também substâncias cujo átomo central tem mais de 8 elétrons ao seu redor. Para esse último tipo de substância diz-se que seu átomo central é **hipervalente**, tendo ocorrido a **expansão** do seu octeto. Substâncias em que ocorre expansão do octeto nesse período envolvem geralmente os elementos P, S e Cl. Exemplos típicos são as substâncias  $\text{PCl}_3$  e  $\text{PCl}_5$  formadas entre os elementos P e Cl, com 5 e 7 elétrons na camada de valência, respecti-

vamente. Os diagramas de Lewis para as duas substâncias, em que ambas têm o átomo de P como elemento central, são representadas a seguir.

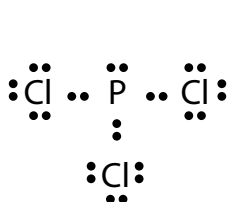


Diagrama de Lewis  
da molécula de  $\text{PCl}_3$

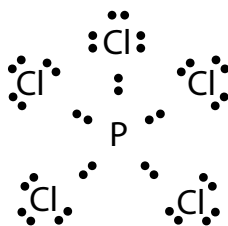


Diagrama de Lewis  
da molécula de  $\text{PCl}_5$

Estruturas de Lewis das moléculas  $\text{PCl}_3$  e  $\text{PCl}_5$

No caso da molécula  $\text{PCl}_3$ , verifica-se que tanto o átomo de P central como os átomos de Cl periféricos têm seus octetos completos, de acordo com a Regra do Octeto. Já a análise do diagrama de Lewis da molécula  $\text{PCl}_5$  mostra claramente que os átomos de Cl periféricos têm seus octetos completos, enquanto que o átomo central de P tem 10 elétrons ao seu redor, não obedecendo à Regra do Octeto. O  $\text{PCl}_5$  é um exemplo típico de substância hipervalente, na qual ocorre expansão do octeto do átomo de P central.

Outro problema associado à Regra do Octeto e à ideia de considerar a ligação covalente sempre como consequência da formação de pares de elétrons é explicar moléculas com número ímpar de elétrons na camada de valência, como, por exemplo, NO e  $\text{NO}_2$ . Esse problema, que também é da Teoria de Ligação de Valência, que será vista oportunamente, só é resolvido por teorias como a Teoria do Orbital Molecular, também a ser abordada na próxima parte.

Outro problema mais sério relacionado com a Regra do Octeto está ligado ao modo pelo qual ela é introduzida no Ensino Médio, sendo normalmente apresentada, tanto nos livros didáticos como pela maior parte dos professores, como uma regra geral, com algumas poucas exceções. Esse modo de apresentação do tópico leva o aluno a supor que essa regra é infalível, o que gera um [ref. 18] obstáculo epistemológico praticamente intransponível quando ele se

depara com um grande número de substâncias estáveis que não obedecem à Regra do Octeto. Mesmo entre alunos ingressantes em cursos superiores da área de Química, encontra-se grande resistência em substituir a Regra do Octeto por tratamentos mais adequados a cada tipo de ligação.

Se há tantos problemas e exceções envolvidos na aplicação da Regra do Octeto, então se pode perguntar: por que ela ainda é ensinada? A primeira resposta é: pela sua importância histórica na formulação das primeiras ideias da formação da ligação química, como consequência das interações entre os elétrons da camada de valência que formam a substância. A segunda: por sua simplicidade e utilidade na previsão do tipo mais provável de interação química envolvida na formação de um grande número de substâncias covalentes e iônicas. A terceira: é que cálculos teóricos mostram que um número razoável de sistemas químicos que obedecem à Regra do Octeto têm energias de estabilização elevadas.

Entende-se perfeitamente que explicar de modo adequado o quadro mais geral da estabilidade das ligações químicas envolve conhecimentos cuja complexidade está além dos objetivos do Ensino Médio. Por isto, a Regra do Octeto é útil neste nível de ensino, desde que seja apresentada como uma ferramenta útil e simples para prever o tipo mais provável de ligação que ocorrerá em um grande número de interações entre átomos. No entanto, deve ficar claro que, exatamente por simplificar uma situação global complexa, não é infalível. Assim, ela funciona bem para justificar a formação de  $\text{Cl}_2$  por ligação covalente, e de  $\text{NaCl}$  por ligação iônica, mas é incapaz de apresentar a formação da ligação química como consequência de um balanço favorável de energia que acompanha o processo de formação dessas ligações, e não à uma suposta “estabilidade intrínseca” simplesmente porque um dado átomo completou seu octeto por compartilhamento ou doação/recepção de elétrons. Para elementos do terceiro período e períodos subsequentes, são formadas tanto substâncias que obedecem à Regra do Octeto, como um grande número de substâncias que não a obedecem, e que não constituem apenas “algumas exceções”, como apresentado na maioria dos livros didáticos.





VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 3

### Ligação química: conceito e tipos

Tendo como base a definição de ligação química adotada pela [ref. 13] lupac, temos quatro tipos de ligações químicas, a saber: **ligação iônica**, **ligação covalente**, **ligação metálica** e **ligações (ou interações) intermoleculares**. Embora se saiba que as interações existentes em uma substância química real dificilmente se enquadram completamente em um desses tipos idealizados de ligação, iniciaremos nossas discussões considerando sistemas ideais. Posteriormente, serão introduzidas correções que admitam, por exemplo, a existência de algum grau de caráter iônico em uma ligação considerada inicialmente como puramente covalente, e vice-versa, e as consequências nas propriedades observadas para as substâncias reais.

Para iniciar nossas discussões, apresentaremos as características gerais dos quatro tipos de ligações químicas ideais no tocante à natureza das entidades responsáveis pela sua formação e à intensidade e direcionalidade das interações envolvidas na formação de cada tipo de ligação.

#### 3.1. Características gerais das ligações químicas: ligação covalente

A ligação covalente é uma forma de ligação química caracterizada pelo compartilhamento de pares de elétrons entre os átomos que a formam. Como resultado do compartilhamento dos pares eletrônicos, a ligação é **direcional**, estando o par de elétrons localizado na região entre os átomos envolvidos. Como resultado do balanço entre as forças de atração (elétrons-núcleos) e as de

repulsão (elétron-elétron e núcleo-núcleo) resultam energias de estabilização elevadas para as interações entre os átomos unidos por esse tipo de ligação.

Há basicamente dois tipos de substâncias unidas por ligações covalentes: (i) moléculas isoladas e (ii) estruturas macromoleculares.

As substâncias covalentes do tipo (i) podem existir como espécies isoladas, com composição e geometrias definidas. Como exemplo, pode-se citar as moléculas de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ . As moléculas isoladas têm ligações internas fortes entre os átomos que a formam, como se pode ver pelo caso da molécula de  $\text{CH}_4$ , cuja energia de ligação média (energia média necessária para quebrar uma ligação C – H) é igual a  $413 \text{ kJ mol}^{-1}$ . No entanto, as interações entre moléculas de  $\text{CH}_4$  adjacentes são fracas, da ordem de no máximo  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o que explica os baixos pontos de ebulição e fusão dessa substância (deve ficar claro que ao fundir ou vaporizar a substância  $\text{CH}_4$  são rompidas apenas as interações fracas entre moléculas adjacentes, e não as ligações covalentes internas fortes). Como consequência, essas substâncias ou são gasosas, como, por exemplo,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  ou são líquidos com baixos pontos de ebulição, como o éter e o etanol ( $\text{PE} = 35^\circ\text{C}$  e  $78^\circ\text{C}$ , respectivamente), e de fusão, como o  $\text{I}_2$  e  $\text{CO}_2$  sólidos. As interações existentes entre moléculas isoladas em fase condensada (estado líquido ou sólido) serão estudadas futuramente, no item interações intermoleculares.

As substâncias covalentes do tipo (ii) formam redes moleculares gigantes, podendo se apresentar como camadas (por exemplo, o grafite), ou retículos tridimensionais infinitos (por exemplo, diamante, silício metálico, dióxido de silício). Nesse tipo de substância não há moléculas individuais, e o cristal como um todo pode ser considerado como uma macromolécula, em que cada ponto da estrutura é ocupado por um átomo neutro. As fórmulas unitárias desse tipo de substância apenas indicam a relação entre os átomos componentes da estrutura, não existindo como unidade isolada. Um exemplo típico é o quartzo, que forma um retículo molecular gigante, tendo uma unidade  $\text{SiO}_2$  ligada por ligação covalente em cada ponto do retículo que, no entanto, não existe como unidade isolada. Em decorrência dos elétrons das camadas de valência dos átomos que formam o retículo serem utilizados na formação do retículo gigante, essas substâncias são bons isolantes elétricos, uma vez que não há elétrons livres para conduzir a corrente elétrica. Mesmo quando fundidos, substâncias deste tipo

continuam não conduzindo corrente elétrica, pois os retículos são formados por átomos neutros. O elevado número de ligações covalentes fortes entre as unidades que formam o retículo faz com que essas substâncias sejam duras e tenham elevados pontos de fusão. Uma exceção desse comportamento geral é o do grafite, decorrente de particularidades de sua estrutura, que será vista em tópico posterior.

Do que foi dito até o momento sobre ligações e substâncias do tipo covalente, é importante apontar que generalizações contidas em muitos livros didáticos sobre esses conteúdos apresentam muitos erros conceituais, especialmente no tocante às forças das ligações covalentes e às propriedades físicas dessas substâncias. Geralmente, a ligação covalente é classificada como fraca nesses textos, pelo fato de substâncias como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{I}_2$  e  $\text{O}_2$ , que podem se apresentar como entidades isoladas, terem baixos pontos de fusão e ebulição. É conveniente ressaltar de novo que quando essas substâncias passam do estado sólido para o líquido, o que está sendo rompido são as interações intermoleculares (entre moléculas diferentes) e não as interações intramoleculares (as ligações químicas covalentes internas, responsáveis pela grande estabilidade destas moléculas isoladas). Já no caso de retículos covalentes gigantes, como já citado no caso de diamante e outros, a mudança do estado sólido para o líquido no processo de fusão envolve a quebra de um número enorme de ligações covalentes fortes, o que torna o ponto de fusão de uma substância desse tipo extremamente elevado.

### 3.2. Características gerais das ligações químicas: ligação iônica

A ligação iônica é uma ligação química formada pela interação eletrostática entre íons de cargas opostas, que se alternam num retículo tridimensional infinito formando a estrutura cristalina do sólido. No modelo iônico ideal, as cargas ocupando os pontos do retículo seriam “pontos de cargas”, sem dimensões, o que não é exatamente o que ocorre em casos reais. Como resultado do fato da estrutura ser mantida por interações eletrostáticas, a ligação é **onidirecional**, isto é, a interação de um íon com outro depende apenas da distância entre eles, sendo igual em todas as posições à igual distância de um dado íon

tomado como referência. A estrutura tridimensional que forma um composto desse tipo é estabilizada pelas interações totais de atração e repulsão entre os íons que se alternam na estrutura, o que resulta numa grande energia global de estabilização da estrutura conhecida como **energia reticular**. Esse assunto será tratado com maiores detalhes em outros tópicos deste livro. Em consequência da elevada energia de estabilização de um retículo de uma substância, sólidos desse tipo apresentam pontos de fusão elevados. Convém destacar que fundir um sólido iônico significa romper o retículo iônico, o que exige energias elevadas, explicando os elevados pontos de fusão encontrados para essas substâncias. Como exemplo típico de compostos que se aproximam da descrição do modelo de substâncias iônicas temos o NaCl e o  $\text{CaF}_2$ , cujos pontos de fusão são iguais à  $801^\circ\text{C}$  e  $1418^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Examinemos com mais cuidado o conhecido sal de cozinha, de fórmula mínima NaCl. Como a substância na realidade é um retículo tridimensional infinito, sua fórmula mínima representa apenas a relação existente entre os dois tipos de íons presentes na estrutura, necessários para a preservação da eletroneutralidade da substância, não existindo entidade isolada com essa composição.

No estado sólido, uma substância iônica tem condutividade elétrica baixa, sendo um isolante. Esse fato é interpretado como consequência dos íons estarem presos nos pontos do retículo, não sendo capazes de deslocarem e conduzirem a corrente elétrica. Quando fundida, passa a conduzir corrente elétrica, pois os íons que se acredita já existirem na estrutura são liberados, podendo atuar na condução da corrente elétrica através de um fenômeno conhecido como condução iônica. Nesse tipo de condução elétrica, os íons liberados na massa fundida se deslocam em direção aos polos de sinal opostos da fonte externa de corrente elétrica aplicada ao sistema.

### 3.3. Características gerais das ligações químicas: ligação metálica

A característica mais marcante dos metais é que são bons condutores elétricos, tanto no estado sólido como no líquido. Assim, é esperado que tais substâncias tenham em sua estrutura “elétrons livres” que possam se movimentar quando ligados a uma fonte externa de energia elétrica. Acredita-se que

a ligação metálica seja resultante da interação eletromagnética entre elétrons deslocalizados, denominados elétrons de condução, e um retículo tridimensional infinito formado pelos “caroços” dos átomos do metal (por “caroço”, compreende-se o núcleo do átomo + os elétrons da configuração fechada, isto é, todos os elétrons, exceto os da camada de valência do átomo). O “caroço” do átomo, tendo configuração eletrônica de camada fechada, tem a simetria de uma esfera. A estrutura metálica pode ser racionalizada então como decorrente do empacotamento de esferas semelhantes, de modo que a ocupação do espaço seja o mais eficiente possível. Os elétrons da camada de valência dos átomos que formam a estrutura metálica estão deslocalizados por todo o retículo, constituindo o que é denominado às vezes de “mar de elétrons”. Esse tipo de ligação é de natureza coletiva, e não existe uma entidade isolada característica de um metal.

Esse modelo, além de explicar a condutividade elétrica e térmica dos metais, na qual os elétrons são responsáveis pela condução da energia elétrica e térmica, respectivamente, explica também propriedades como: pontos de fusão e ebulição geralmente elevados, a maleabilidade, a ductilidade, o brilho metálico, dentre outras.

A maleabilidade (capacidade dos metais serem laminados por martelamento ou pressão, sem sofrerem ruptura) e a ductilidade (capacidade dos metais serem transformados em fios, sem ruptura) são propriedades facilmente explicadas considerando uma estrutura formada por empilhamento de um número muito grande de esferas idênticas. Nesse tipo de estrutura, em que as esferas formam planos de esferas iguais facilmente deslizáveis um sobre o outro, e uma nuvem eletrônica que rapidamente se adapta às modificações impostas ao metal, as propriedades de maleabilidade e ductilidade são facilmente explicadas. O brilho metálico, por sua vez, também pode ser explicado de maneira fácil através da interação da radiação luminosa com os elétrons deslocalizados da superfície metálica, envolvendo a absorção e reemissão da radiação incidente, o que resulta no brilho metálico prateado ou acinzentado, típicos de superfícies metálicas limpas. Quando parte da radiação incidente da região visível do espectro eletromagnético é absorvida pelos elétrons da superfície, o metal pode apresentar cor, como é o caso do cobre e do ouro.

Quanto aos pontos de fusão e ebulição dos metais, de uma maneira geral são elevados, o que reflete a grande força de atração decorrente da interação entre os átomos nas estruturas metálicas. Exemplos típicos dessa generalização são os metais ferro e tungstênio, cujos pontos de fusão são iguais a 1538°C e 3422°C, respectivamente. Já mercúrio, gálio e sódio, com pontos de fusão iguais a -39°C, 30°C e 98°C, respectivamente, fogem da generalização. Na realidade, os pontos de fusão dos metais são dependentes do número de elétrons disponíveis em suas camadas de valência para a formação da nuvem eletrônica deslocalizada, e da eficiência do empacotamento dos átomos que formam a estrutura metálica. O que todos os metais têm em comum, independentemente dos seus pontos de fusão e ebulição se enquadrarem ou não na generalização, é o fato de serem bons condutores de eletricidade, tanto no estado sólido como no estado líquido.

Maiores detalhes sobre as estruturas metálicas e teoria da ligação metálica serão abordados em outro capítulo deste livro.

### 3.4. Características gerais das ligações químicas: ligações (ou interações) intermoleculares

É o tipo de interação que pode ser formada entre duas ou mais moléculas, íons ou átomos, que de outro modo não estariam associadas. São esses tipos de interações que são responsáveis pela manutenção de substâncias formadas por átomos ou moléculas isoladas em suas fases condensadas, no estado sólido ou líquido. Torna-se mais fácil visualizar esse tipo de ligação através de um exemplo concreto. Consideremos o iodo sólido, que é um sólido escuro, que sublima espontaneamente à temperatura e pressão ambientes. Quando aquecido, passa diretamente para o estado gasoso, que é constituído essencialmente por moléculas isoladas de  $I_2$ , estabilizadas por interações covalentes  $I - I$  fortes. Ao se resfriar o sistema, o iodo forma novamente o iodo sólido. Como esse sólido é estabilizado, já que cada átomo de iodo tem capacidade de compartilhar apenas um elétron com seu vizinho, formando um par de elétrons que é responsável pela formação da ligação covalente forte existente em cada unidade  $I_2$ ? O sólido formado é mantido por uma ligação intermolecular, conhecida como

**força de dispersão de London**, a ligação intermolecular mais fraca existente. A explicação do surgimento dessa força adicional está relacionada com a natureza da nuvem eletrônica existente entre os átomos de I que formam a molécula  $I_2$ . Se essa nuvem eletrônica fosse sempre estática, os centros de carga positivo e negativo estariam localizados sobre o ponto médio da ligação da molécula, e a molécula seria sempre apolar. Como a nuvem eletrônica está em constante movimento, estarão sempre ocorrendo situações em que a uniformidade da distribuição eletrônica ao redor dos átomos que formam a molécula será rompida, e os centros de carga positivos e negativos não mais coincidem – será gerado um **dipolo instantâneo** na molécula, no qual ocorrerá um desbalanço instantâneo na distribuição das cargas elétricas da molécula. Esse dipolo instantâneo induzirá uma assimetria na distribuição eletrônica de uma molécula vizinha, gerando um **dipolo induzido**. O dipolo instantâneo e o dipolo induzido poderão interagir através de forças fracas, que quando a temperatura é elevada são insuficientes para estabilizar a estrutura do sólido. Quando a temperatura diminui, a energia da agitação térmica média das moléculas diminui, e as forças intermoleculares podem levar à formação de fases condensadas, como líquidos ou sólidos. No caso particular do iodo sólido, as interações dipolo instantâneo-dipolo induzido levam à formação de um sólido com baixíssimo ponto de fusão e facilmente sublimável. Na formação do retículo do  $I_2$  sólido, cada um dos seus pontos será ocupado por uma molécula de  $I_2$ .

É importante enfatizar novamente nesse caso particular que quando as moléculas de  $I_2$  passam para o estado gasoso são rompidas apenas as ligações intermoleculares fracas que mantêm o sólido, e não ligações covalentes fortes  $I - I$ , responsáveis pela formação da molécula isolada estável  $I_2$ .

Há outros tipos de ligações intermoleculares mais intensas que a do tipo discutido anteriormente, sendo uma das mais importantes a **ligação hidrogênio**. No caso específico da ligação hidrogênio, esse tipo de ligação desempenha importante papel em fenômenos relacionados com a vida, como o ponto de ebulição e densidade da água e manutenção de estruturas biológicas como proteínas e DNA! Estes e outros aspectos das ligações intermoleculares serão abordados em outro capítulo.

No quadro a seguir são apresentadas substâncias típicas formadas pelos diferentes tipos de ligações químicas, seus pontos de fusão, condutividade elétrica nos estados sólido e fundido, tipo de entidade presentes nos pontos reticulares dos sólidos e direcionalidade das interações.



**Resumo de substâncias representativas de cada tipo de ligação e suas características e propriedades principais**

Substância	Fórmula	Ponto de fusão (°C)	Conduz corrente elétrica no:		Entidade nos pontos do retículo do sólido	Tipo de ligação no estado sólido	Direcionalidade das interações*
			estado sólido	estado líquido			
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-114	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N. D.
Cloro	$\text{Cl}_2$	-102	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N. D.
Água	$\text{H}_2\text{O}$	0	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N. D.
Naftaleno	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	80	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N. D.
Iodo	$\text{I}_2$	114	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N. D.
Fluoreto de lítio	$\text{LiF}$	858	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Cloreto de lítio	$\text{LiCl}$	610	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Brometo de potássio	$\text{KBr}$	734	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Cloreto de cálcio	$\text{CaCl}_2$	775	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Cloreto de sódio	$\text{NaCl}$	801	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Sódio	$\text{Na}$	30	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Prata	$\text{Ag}$	962	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Ouro	$\text{Au}$	1.064	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Ferro	$\text{Fe}$	1.538	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Platina	$\text{Pt}$	1.768	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Tungstênio	$\text{W}$	3.422	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Diamante	$\text{C}$	>1700	Não	Não	Átomo	Rede covalente gigante	Direcional e localizada
Dióxido de silício	$\text{SiO}_2$	1.650	Não	Não	Unidades de $\text{SiO}_4$	Rede covalente gigante	Direcional e localizada

\* N. D.: Não Direcional. Direcional: com direção fixa no espaço. Onidirecional: igual em todas as direções, dependendo apenas da distância que separa as entidades. Localizada: entre duas entidades adjacentes na estrutura. Deslocalizada: que pode se deslocar por toda a estrutura.

Fonte dos dados de ponto de fusão: Lide (2009).

Quadro elaborado pelos autores do texto.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 4

### Ligação covalente em entidades isoladas

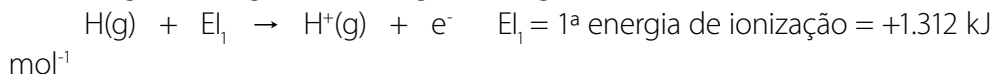
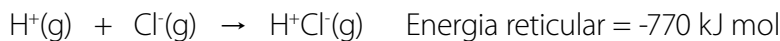
Vamos agora abordar algumas questões sobre ligação covalente em entidades isoladas.

#### 4.1 Ligação covalente *versus* iônica – o caso do NaCl e do HCl

Quando a formação do sólido iônico NaCl(s) a partir de  $\text{Na}^+(\text{g})$  e  $\text{Cl}^-(\text{g})$  foi discutida em termos energéticos no item 2.1, ficou evidente que a estabilidade da substância se deve principalmente à energia reticular resultante das interações eletrostáticas entre os íons de cargas opostas no retículo iônico. Para o caso específico do NaCl, sua energia reticular é igual a  $-770 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Suponhamos por um momento que, ao substituírmos o cátion  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$ , seria formada a substância iônica HCl no estado sólido. Se isto ocorrer, é razoável supor que a energia reticular do suposto sólido iônico HCl que seria formado fosse aproximadamente igual à do NaCl, pois teríamos uma interação entre íons de cargas  $+1$  e  $-1$  em ambos os retículos, com raios iônicos aproximadamente iguais. Como no caso do NaCl, vamos fazer o balanço energético para o suposto processo de formação do HCl(s), segundo a equação:

### Balço energético da formação do suposto composto iônico $\text{H}^+\text{Cl}^-$

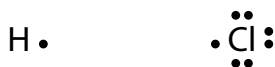


$$\text{Balço energético global} = -770 + 1312 - 349 = +193 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Neste caso, apesar do valor grande da energia reticular que seria envolvida no suposto processo de formação do sólido iônico, a primeira energia de ionização de  $\text{H}(\text{g})$  é tão elevada que o balanço energético é desfavorável à formação da substância  $\text{HCl}$ , que seria estabilizada pelo retículo iônico formado por íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . *A conclusão óbvia é que a formação de  $\text{HCl}$  não pode ser explicada em termos de interação iônica entre  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$ .*

Como então se justifica a estabilidade da substância  $\text{HCl}$ ? A resposta é que a formação da substância ocorre pelo **compartilhamento de um par de elétrons** entre os átomos  $\text{H}$  e  $\text{Cl}$ , formando uma **ligação covalente**, segundo o esquema que se segue.

Camadas de valências dos átomos isolados



Compartilhamento de um par de elétrons, formando a molécula  $\text{HCl}$



Diagramas de Lewis dos átomos  $\text{H}$  e  $\text{Cl}$  e da molécula  $\text{HCl}$

Com a formação do par de elétrons, tanto H como Cl atingem suas capacidades máximas de elétrons permitidas pelos períodos da Tabela Periódica em que se situam, 2 e 8, respectivamente. As razões para a estabilização da interação através do compartilhamento de um par de elétrons pelos átomos de H e Cl serão discutidas no próximo capítulo (item 5.1), assim como a contribuição de componente iônica na ligação originalmente considerada como puramente covalente, em virtude dos diferentes valores das [ref. 4] eletronegatividades desses elementos.

## 4.2. Geometria de moléculas isoladas: Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (TRPECV)

Uma vez que se sabe que uma substância é formada por ligações predominantemente covalentes, e que existe como entidade isolada, constituindo uma [ref. 16] molécula, é possível fazer previsões sobre a geometria ao redor do átomo central da molécula através da aplicação de um conjunto de regras empíricas simples. Esse conjunto de regras é conhecido pelo nome de **Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (TRPECV)**. Embora não constituam uma teoria no verdadeiro sentido da palavra, essas regras permitem fazer previsões surpreendentes sobre a geometria aproximada de moléculas isoladas a partir de ideias intuitivas simples! A sequência se inicia com a montagem dos diagramas de pontos de Lewis para a molécula, e a aplicação da ideia intuitiva de que os pares de elétrons ao redor do átomo central da molécula, como centros de cargas negativas que são, tendem a se repelir e se orientar no espaço de modo a minimizar as repulsões eletrostáticas entre eles.

As regras para determinar a geometria de uma molécula pela TRPECV envolvem as seguintes etapas, que ficam mais fáceis de serem compreendidas aplicando para um caso concreto, como, por exemplo, a molécula isolada  $\text{PCl}_3$ . Este não é um dos casos mais simples, mas tem a vantagem de envolver a aplicação da maior parte das regras envolvidas no procedimento.

### Montagem do diagrama de Lewis da molécula:

(1) Determine o número de elétrons na camada de valência de cada átomo que forma a molécula. Esse número pode ser determinado através da aplicação das regras para se obter as configurações eletrônicas dos átomos em seu estado fundamental, ou através de suas posições na Tabela Periódica. No caso em questão, cada átomo de P e Cl, ambos do terceiro período da Tabela Periódica, tem 5 e 7 elétrons em suas camadas de valência, respectivamente.

(2) Some os elétrons presentes contidos nas camadas de valência de todos os átomos que compõem a molécula. Para o  $\text{PCl}_3$  teremos um total de 26 elétrons, 5 do único átomo de P, e 21 dos 3 átomos de Cl ( $3 \times 7 = 21$ ).

(3) Como não vamos nos restringir a aplicar as regras dadas somente às moléculas que obedecem à Regra do Octeto, usaremos a ideia de *capacidade máxima de elétrons que um elemento pode acomodar em sua camada de valência, em vez da Regra do Octeto*. Esse número é determinado pela relação empírica proposta por Niels Bohr,  $2(n)^2$ , em que  $n$  é o número do grupo da Tabela Periódica a que pertence um átomo. No caso específico dos átomos que formam a molécula  $\text{PCl}_3$  temos:

- para P e Cl,  $n = 3 \Rightarrow$  número máximo de elétrons que podem ser acomodados ao redor de cada átomo  $\Rightarrow 2(3)^2 = 18$ .

(4) Quando a molécula for formada por mais de um tipo de átomo, se houver um átomo que seja o único de sua espécie, ele será colocado no centro da estrutura. No caso presente, esse átomo é o de P. Os átomos restantes serão colocados ao redor do átomo central.

*Observação:* como o átomo de H só pode formar um único par de elétrons e, portanto, só uma ligação, ele **jamais** poderá ocupar a posição central numa molécula em que ele apareça.

Para o caso do  $\text{PCl}_3$ , o resultado seria



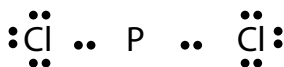
Primeira etapa da aplicação dos procedimentos da TRPECV para a molécula  $\text{PCl}_3$  – Arranjo do átomo central P e os átomos periféricos Cl

(5) Distribua os elétrons das camadas de valências dos átomos aos pares, um entre cada par de átomos adjacentes. No caso do  $\text{PCl}_3$  teríamos a seguinte situação:



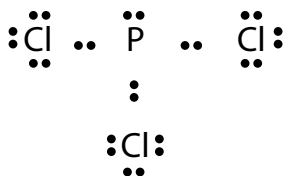
Segunda etapa da aplicação dos procedimentos da TRPECV para a molécula  $\text{PCl}_3$  – Atribuição de um par de elétrons entre cada par de átomos adjacentes P – Cl

(6) Distribua os elétrons restantes, aos pares, ao redor de cada átomo periférico (no caso, os átomos de Cl) até completar seus octetos. A situação para o  $\text{PCl}_3$  é representada a seguir.



Terceira etapa da aplicação dos procedimentos da TRPECV para a molécula  $\text{PCl}_3$  – Atribuição de pares de elétrons para cada átomo de Cl periférico, até completar seus octetos

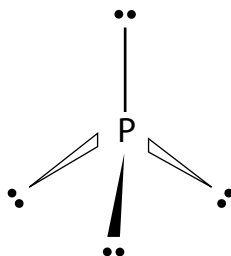
(7) Some todos os elétrons colocados na estrutura. Caso ainda sobre elétrons do total existente nas camadas de valências dos átomos da molécula eles devem ser colocados aos pares ao redor do átomo central. Nesse estágio, no caso da molécula de  $\text{PCl}_3$ , já foram utilizados 24 elétrons, sobrando ainda 2 não utilizados. Esses elétrons são colocados como um par, ao redor do átomo central de P, resultando no diagrama de pontos de Lewis representado a seguir.



Quarta etapa da aplicação dos procedimentos da TRPECV para a molécula  $\text{PCl}_3$  – Atribuição de par de elétrons ao átomo central P, caso a soma dos elétrons da etapa anterior tenha sido inferior ao número total de elétrons das camadas de valência dos átomos que formam a molécula

(8) Conte todos os pares de elétrons existentes ao redor do átomo de P central, tanto os que estão compartilhados entre dois átomos adjacentes, denominados **pares compartilhados**, como os eventualmente presentes ao redor do átomo central, não compartilhados com outros átomos, denominados **pares isolados**. O total obtido na soma é denominado de **número de pares de elétrons estericamente ativos (npea)**, significando o número total de pares eletrônicos ao redor do átomo central, que tenderão a adotar a geometria espacial que proporcione o maior afastamento possível entre os pares eletrônicos de modo a minimizar a repulsão entre eles.

No caso do  $\text{PCl}_3$ , há 3 pares eletrônicos compartilhados ao redor do átomo de P, cada um correspondente a uma ligação covalente  $\text{P} - \text{Cl}$ , e 1 par isolado ao redor do átomo central de P, com um  $\text{npea} = 4$ . A geometria dos pares eletrônicos ao redor do átomo central que garante o máximo afastamento de 4 pares de elétrons é a de um **tetraedro**, com o átomo de fósforo em seu centro e os 4 pares eletrônicos ocupando os vértices de um tetraedro, representado a seguir.



- Par eletrônico no plano da folha
- ▴ Par eletrônico saindo do plano da folha
- ▮ Par eletrônico atrás do plano da folha

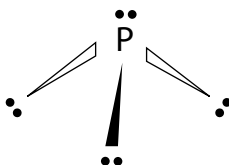
Quinta etapa da aplicação dos procedimentos da TRPECV para a molécula  $\text{PCl}_3$  – Determinação do número total de pares de elétrons estericamente ativos ao redor do átomo central P, e proposição da estrutura geométrica regular formada pelos pares eletrônicos ao redor do átomo central P

O tetraedro é um sólido geométrico altamente simétrico, com todas as faces e as arestas iguais, com ângulos  $\text{H} - \text{C} - \text{H}$  também todos iguais, com valor de  $109^\circ 28'$ . Essa previsão, obtida pela aplicação de regras tão simples, é verificada para todos os compostos de carbono unidos por uma única ligação, constituindo o que se conhece como carbono tetraédrico.

(9) Determine a geometria molecular a partir da geometria dos pares de elétrons. Se todos os pares eletrônicos ao redor do átomo central forem compartilhados, a geometria molecular será a mesma que a dos pares eletrônicos. Caso haja a presença de pares isolados ao redor do átomo central, obviamente a geometria molecular será diferente da geometria dos pares de elétrons. No caso de  $\text{PCl}_3$ , embora a geometria molecular seja derivada da geometria dos pares, deve ser analisado o número de pares de elétrons isolados presentes.

Apliquemos a regra 9 para a molécula  $\text{PCl}_3$ . A geometria molecular resultante será a de uma pirâmide de base triangular (forma de pirâmide trigonal), com o átomo de P em um de seus vértices, o par isolado sobre o átomo central de P ocupando um dos vértices do tetraedro formados pelos pares eletrônicos, e os outros 3 vértices do tetraedro original ocupados por átomos de Cl. A geometria resultante é mostrada a seguir. Para maior clareza, foram representados apenas os pares eletrônicos ao redor do átomo central de P.





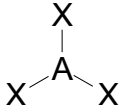
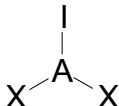
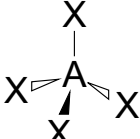
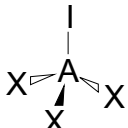
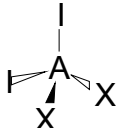
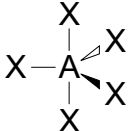
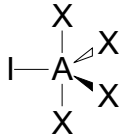
### Geometria de pirâmide trigonal

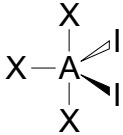
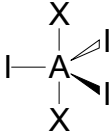
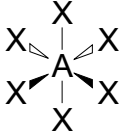

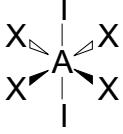
Sexta etapa da aplicação dos procedimentos da TRPECV para a molécula  $\text{PCl}_3$  – Proposição da estrutura molecular para a molécula de  $\text{PCl}_3$ . No presente caso, a geometria molecular, embora derivada do tetraedro proposto para os pares eletrônicos ao redor do átomo central P, será de uma pirâmide trigonal, pois um dos pares eletrônicos é isolado

E quanto aos ângulos  $\text{Cl} - \text{P} - \text{Cl}$ , sendo derivados do tetraedro, serão iguais a  $109^\circ 28'$ , o valor previsto para o tetraedro regular, do qual a pirâmide trigonal é derivada? A resposta é **não**, pois a direção ocupada pelo par isolado é diferente das outras ocupadas pelos pares compartilhados. Como o par isolado se projeta mais no espaço que o par compartilhado, espera-se que o efeito de repulsão do isolado seja maior que o dos pares compartilhados. Se isto for verdade, essa maior repulsão deve forçar um maior afastamento dos pares compartilhados, fazendo com que sejam previstos valores **menores** que  $109^\circ 28'$  para os ângulos  $\text{Cl} - \text{P} - \text{Cl}$ . Medidas experimentais no estado gasoso pelas técnicas adequadas indicam um valor de  $100^\circ$  para os ângulos  $\text{Cl} - \text{P} - \text{Cl}$ , em excelente concordância com as previsões qualitativas feitas pela TRPECV. Outra medida experimental que apoia fortemente a geometria prevista pela teoria é que a molécula  $\text{PCl}_3$  apresenta polaridade, devido às diferenças de eletronegatividades entre P e Cl e à geometria de pirâmide trigonal. Caso a molécula fosse triangular plana, geometria que muito frequentemente é erroneamente proposta pelos alunos, por ignorarem o efeito do par isolado, a molécula seria apolar, o que está em discordância com os resultados experimentais.

Com base na aplicação das regras da TRPECV foi montado quadro que se segue com as geometrias das moléculas de fórmula geral  $\text{AX}_n\text{I}_m$ , onde **A** é o átomo central da molécula, **X** representa um átomo ligados ao átomo central por pares de elétrons compartilhados, **n** sendo o seu número, **I** representa os pares isolados de elétrons, com **m** sendo seu número.

Geometrias moleculares possíveis para espécies com até seis pares de elétrons estericamente ativos (npea)(X + I, onde X representa os pares eletrônicos compartilhados e I os pares isolados) ao redor de um átomo central A

Tipo da molécula	Geometria dos pares eletrônicos	Ângulo X – A – X	Geometria molecular	Exemplo
AX <sub>2</sub>	X – A – X	180°	Linear	O = C = O
AX <sub>3</sub>		120°	Trigonal plana	BF <sub>3</sub> , COCl <sub>2</sub>
AX <sub>2</sub> I		<120°	Forma de V	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>
AX <sub>4</sub>		109° 28'	Tetraedro	CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl
AX <sub>3</sub> I		<109° 28'	Pirâmide trigonal	NH <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub>
AX <sub>2</sub> I <sub>2</sub>		<109° 28'	Forma de V	H <sub>2</sub> O
AX <sub>5</sub>		90° entre o eixo e o plano; 120° no plano	Bipirâmide trigonal (duas pirâmides trigonais opostas pelas bases)	PCl <sub>5</sub>
AX <sub>4</sub> I		No eixo <180°; no plano <120°	Forma de gangorra distorcida	SF <sub>4</sub>

$AX_3I_2$		$<90^\circ$	Forma de T distorcido	$ClF_3$
$AX_2I_3$		$180^\circ$	Linear	$I_3^-$ ; $XeF_2$
$AX_6$		$90^\circ$	Octaedro (bipirâmide de base quadrada, opostas pelas bases)	$SF_6$
$AX_5I$		$90^\circ$	Pirâmide de base quadrada	$IF_5$
$AX_4I_2$		$90^\circ$	Quadrado planar	$XeF_4$

Fonte: Elaborado pelos autores.

*Observação:* as formas geométricas perfeitas, para as geometrias  $AX_2$ ,  $AX_3$ ,  $AX_4$ ,  $AX_5$  e  $AX_6$ , podem ser facilmente visualizadas utilizando-se balões de borracha cheios de ar, todos de mesmo tamanho. Para facilitar a tarefa, amarre os balões cheios usando os próprios bicos, formando pares. O procedimento está detalhado no box a seguir.

## *Como representar a geometria das moléculas usando os balões de festa*

*Luiz Antonio Andrade de Oliveira*

*Camila Silveira da Silva*

*Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira*

Apresentamos a seguir um esquema passo a passo de como representar a geometria octaédrica utilizando balões de festa. O procedimento pode ser repetido para qualquer outra geometria, adequando apenas o número de balões.

- **Primeiro passo:** encha as bexigas. A quantidade de bexigas depende do tipo de geometria que você quer apresentar a seus alunos. Por exemplo, se for apresentar a geometria linear, duas bexigas são suficientes, se for apresentar a geometria trigonal, três bexigas devem ser utilizadas e assim por diante.
- **Segundo passo:** coloque uma bexiga de frente para a outra, conforme mostra a imagem.



- Terceiro passo: amarre um balão no outro.



- **Quarto passo:** repita o procedimento para mais dois pares de balões.



- **Quinto passo:** coloque um par de balões sobre o outro, de modo a formar uma cruz.



- **Sexto passo:** gire um par de bexigas até ele ficar bem preso sobre o outro par.

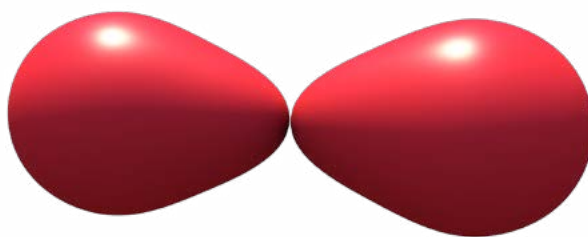


- **Sétimo passo:** repita o procedimento com mais dois pares de balões. O resultado deve ser como as imagens apresentadas a seguir.



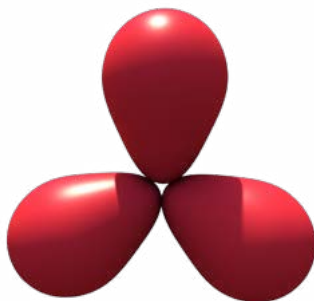


As geometrias mais comuns, e o efeito de um par de elétrons isolados usando o procedimento descrito, são mostrados nas imagens a seguir.



Geometria linear

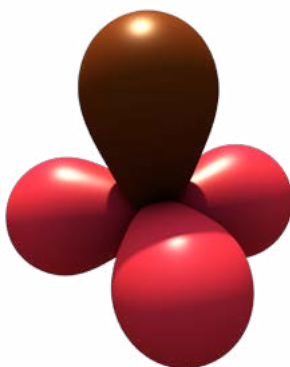




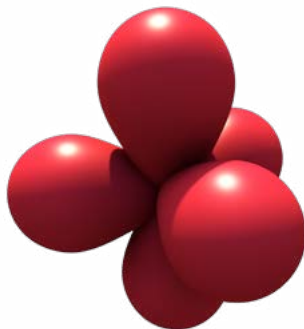
Geometria trigonal plana



Geometria tetraédrica



Tetraedro com par isolado



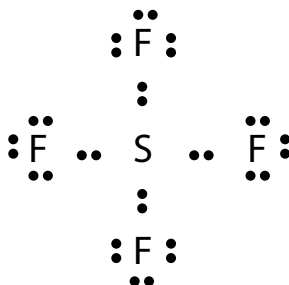
Bipirâmide trigonal

### 4.3. Outros exemplos de aplicação da TRPECV

Tomemos o caso da molécula  $\text{SF}_4$ . S é um elemento do 3º período da Tabela Periódica, com 6 elétrons na camada de valência, e número máximo de elétrons que pode acomodar igual a 18 [ $2 \times (3)^2 = 18$ ]. F é um elemento do 2º período, com 7 elétrons na camada de valência, e número máximo de elétrons que pode acomodar igual a 8 [ $2 \times (2)^2 = 8$ ].

- Átomo central da molécula – S
- Nº total de elétrons nas camadas de valência dos átomos que formam a molécula =  $4 \times 7 + 1 \times 6 = 34$  elétrons.

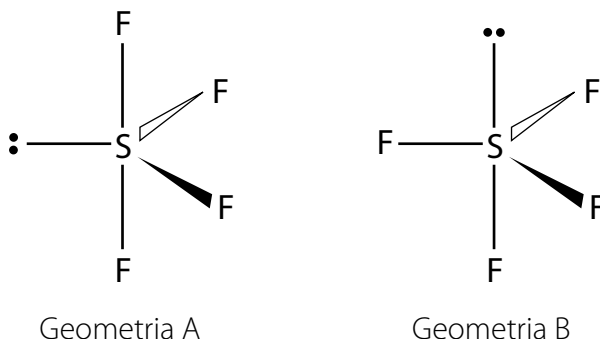
Indo diretamente até a etapa em que os elétrons foram colocados aos pares entre o átomo de S central e cada átomo de F periférico, e a seguir adicionados pares de elétrons até completar os octetos de cada átomo de F, obtemos a representação a seguir.



Aplicação dos procedimentos da TRPECV à molécula  $\text{SF}_4$

Contando os elétrons, encontramos um total de 32 contabilizados até agora. Os dois elétrons faltantes devem ser então atribuídos ao átomo central de S, que fica assim com 4 pares compartilhados e um par isolado, num total de 5 pares de elétrons estericamente ativos, com fórmula geral  $\text{AX}_4\text{I}$ . Como se vê, o átomo central de S tem 5 pares de elétrons e, portanto, um total de 10 elétrons. Este é um caso de uma **molécula hipervalente estável!**

Para uma molécula com um número total de 5 pares de elétrons ao redor do átomo central está prevista uma geometria de bipirâmide trigonal para a geometria dos pares. Como um par de elétrons é isolado, a geometria da molécula será derivada, mas não igual à dos pares eletrônicos. Neste caso são possíveis duas situações distintas, apresentadas a seguir. Por simplicidade, e uma vez que todos os átomos de F periféricos tiveram seus octetos satisfeitos, estamos representando apenas os pares de elétrons estereoativos ao redor do átomo central nas fórmulas.



Possibilidades de colocação do par isolado presente na molécula  $\text{SF}_4$

Na representação **A** o par eletrônico isolado está colocado no plano horizontal da molécula, enquanto que na **B** está colocado na posição axial (direção vertical, a  $90^\circ$  do plano horizontal). Qual das duas representações é a que melhor representa a geometria da molécula?

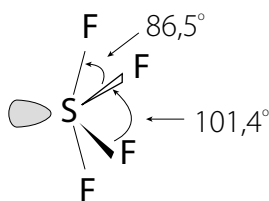
Para responder essa questão, é necessário tecer-se considerações sobre as intensidades das repulsões envolvendo pares isolados e compartilhados, e os ângulos entre eles. Como o efeito de repulsão dos pares isolados é maior que o dos compartilhados, é razoável propor que a intensidade de repulsão será: par isolado – par isolado > par isolado – par compartilhado >> par compartilhado – par compartilhado. Quanto ao ângulo entre os pares eletrônicos, com base em observações empíricas, a ordem esperada de repulsão deve ser:  $90^\circ >> 120^\circ > 180^\circ$ .

Aplicaremos essas regras às representações **A** e **B**. Como só há um par isolado, só precisamos considerar as interações mais importantes, par isolado – par compartilhado. Logo, só precisamos considerar os ângulos entre os pares isolados e compartilhados, especialmente as interações a  $90^\circ$ .

Para a representação **A**, temos o seguinte balanço: duas interações do par isolado situado no plano horizontal, com os dois pares compartilhados a  $90^\circ$  nas posições axiais (perpendiculares ao plano horizontal). Para a representação **B**, onde o par isolado foi colocado numa das posições axiais, haverá 3 interações par isolado – par ligado a  $90^\circ$ .

Logo, com base nas regras simples propostas, a geometria da molécula será dada pela representação **A**, com o par isolado no plano horizontal, e a molécula tendo a forma aproximada de uma gangorra.

E quanto aos ângulos  $F - S - F$  da molécula na geometria favorecida pela menor repulsão, o que podemos dizer? Se todos os pares fossem compartilhados, os ângulos previstos para o arranjo regular seriam de  $120^\circ$  para os pares situados no plano horizontal, e de  $180^\circ$  entre os pares axiais. Com a presença do par isolado ocupando uma das posições do plano horizontal, o seu efeito de repulsão fará com que os ângulos finais sejam menores que os  $120^\circ$  e  $180^\circ$  previstos para a geometria perfeita. Valores medidos experimentalmente são aproximadamente iguais a  $173^\circ$  e  $101^\circ$  para os pares axiais e do plano horizontal, respectivamente. A geometria da molécula  $SF_4$ , com os valores dos ângulos determinados experimentalmente é esquematizada a seguir.



Geometria molecular e ângulos das ligações  $F - S - F$

Como se vê, são surpreendentes as previsões feitas por uma abordagem tão simples como a TRPCEV, baseada apenas nos diagramas de Lewis das moléculas, e regras surgidas da ideia lógica de pares de elétrons tenderem a manter a máxima separação no espaço para minimizar as repulsões. No entanto, mais uma vez se faz a advertência de que um conjunto de regras simples como este é uma visão simplificada do problema das ligações. O surgimento de interações que se afastem das puramente covalentes – por exemplo, aumento do caráter iônico devido às diferenças de eletronegatividades dos átomos que interagem – pode introduzir outros fatores que não têm condições de serem levados em conta por uma abordagem tão simples. A TRPCEV, em conjunto com a Regra do Octeto, deve ser encarada como instrumento útil para fornecer uma visão inicial

de um problema complexo representado pelas ligações químicas, e como tal não pode ser considerada de uma maneira dogmática como sendo infalível.

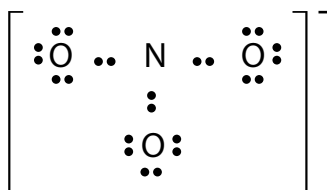
Tomemos como nosso último exemplo o íon molecular  $\text{NO}_3^-$  (sim, íons moleculares também podem facilmente ser abordados pela TRPECV!). Ambos os átomos formadores do íon molecular pertencem ao 2º período da Tabela Periódica, e cada um pode acomodar até 8 elétrons em sua camada de valência.

- Número de elétrons na camada de valência de N = 5.
- Número de elétrons na camada de valência de O = 6.
- Contabilização do número total de elétrons disponíveis nas camadas de valência do íon  $\text{NO}_3^-$ :

$$1 \text{ N} = 1 \times 5 = 5$$

$$3 \text{ O} = 3 \times 6 = 18$$

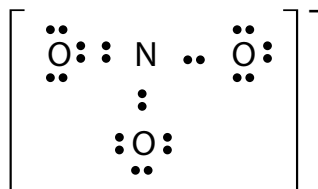
- Carga negativa = + 1 elétron.
- Número total de elétrons no íon  $\text{NO}_3^- = 24$ .
- Montando a estrutura com o N como átomo central, e distribuindo os elétrons entre cada par de átomos e nos átomos periféricos, inicialmente obtemos o seguinte diagrama de Lewis.



Atribuição inicial dos elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos que formam o íon molecular  $\text{NO}_3^-$

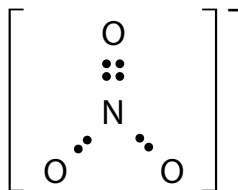
Contando os elétrons no diagrama, verifica-se que os átomos periféricos de O já atingiram sua capacidade máxima de acomodar elétrons (no caso, o octeto), e que os 24 elétrons já foram utilizados. A contagem dos elétrons ao redor do átomo central de N revela que há apenas 6 elétrons, não tendo sido satisfeita a capacidade máxima de acomodar elétrons de N. Como fazer para que o átomo central de N também tenha seu octeto preenchido? A solução é propor a formação de uma ligação dupla entre um dos átomos de hidrogênio

periférico e o átomo central de N, que deste modo ficaria também com sua capacidade máxima de acomodar elétrons satisfeita. Isto é representado no esquema a seguir.



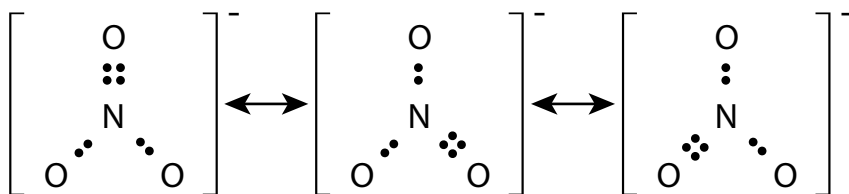
Redistribuição dos pares de elétrons ao redor do átomo central de N, de modo que este tivesse também sua capacidade máxima de acomodar elétrons ( 8 ) completada

Nesse diagrama de Lewis, todos os átomos tiveram seus octetos satisfeitos! Agora resta a pergunta: qual é a geometria do íon molecular  $\text{NO}_3^-$ ? A resposta é dada facilmente pela TRPECV, considerando o número de pares de elétrons estericamente ativos ao redor do átomo central de N. Relembrando, por estericamente ativos queremos dizer pares de elétrons que ocupam uma direção fixa do espaço. *Para esse efeito, uma ligação simples, dupla ou tripla, envolvendo os mesmos pares de átomos ( no caso, N e O ), representa uma única direção do espaço, sendo todas elas contadas como contribuindo com um único par estereoativo.* Com isto, ao redor do átomo central de N temos 3 pares de elétrons estereoativos (1 relativo à dupla ligação, e dois relativos a duas ligações simples). Deste modo, o íon molecular se enquadra na classificação  $\text{AX}_3$ , com todos os pares eletrônicos compartilhados, e a geometria da molécula será a trigonal plana, com ângulos O – N – O todos iguais, e com valor de  $120^\circ$ , como mostrado a seguir, representando, por questão de simplicidade, apenas os pares de elétrons ao redor do átomo central de N.



Representação simplificada dos pares de elétrons ao redor do átomo central de N, para a determinação do número de pares de elétrons estericamente ativos (npea)

A partir dessa representação da geometria da molécula, surge um problema: uma ligação dupla é mais forte do que uma ligação simples, de modo que se as ligações forem localizadas como representadas no esquema, a ligação dupla deveria ser mais curta que as ligações simples. No entanto, isto não é verificado experimentalmente por nenhuma das técnicas disponíveis que, ao contrário, mostram que as três ligações são iguais, todas tendo o mesmo comprimento de ligação! Para compensar essa inadequação decorrente de associarmos as ligações com pares eletrônicos localizados entre os pares de átomos que as formam, é proposto o conceito de **ressonância**. Segundo esse conceito, a dupla ligação estaria deslocalizada pela molécula, sendo igualmente provável de ser formada entre cada um dos pares N – O que compõem a molécula. Como resultado, cada ligação teria 1/3 de caráter de dupla, e a molécula seria formada pela contribuição de três formas de ressonância de igual importância, representadas no esquema a seguir.



Fórmulas de Lewis representando as três estruturas de ressonância mais prováveis existentes no íon molecular  $\text{NO}_3^-$





VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

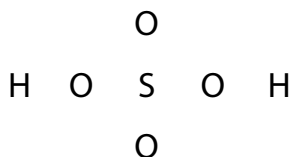
## Capítulo 5

### Obedecer, ou não, à Regra do Octeto?

Há casos em que é possível escrever várias fórmulas de Lewis, com todas elas obedecendo às regras discutidas até aqui. Dessas fórmulas, algumas obedecem à Regra do Octeto, e outras não. Propomos agora uma reflexão: dentre essas fórmulas de Lewis possíveis de serem escritas, a que obedece a Regra do Octeto será sempre a mais provável? Propomos abordar esse tópico através do exemplo que se segue.

#### 5.1. O caso do $\text{H}_2\text{SO}_4$ e do ânion $\text{SO}_4^{2-}$

Começemos com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Como há apenas um átomo de S, ele será o átomo central da molécula. A seguir, ligados diretamente ao átomo central irão os átomos de O (lembre-se que os átomos de H só podem compartilhar um par de elétrons cada um e, portanto, não poderiam estar nos lugares ocupados pelos átomos de O). O esquema inicial resultante, representado no plano por questão de facilidade, é dado no esquema a seguir.



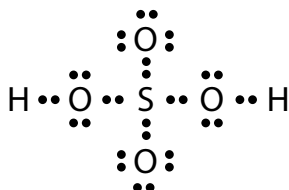
Etapa inicial da aplicação das regras da TRPECV para a espécie molecular  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
Proposição da distribuição inicial dos átomos

Agora vamos fazer a contabilidade dos elétrons das camadas de valência (CV) dos átomos que formam a molécula:

Contabilização do número máximo de elétrons e do número de elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos que formam a molécula  $\text{H}_2\text{SO}_4$

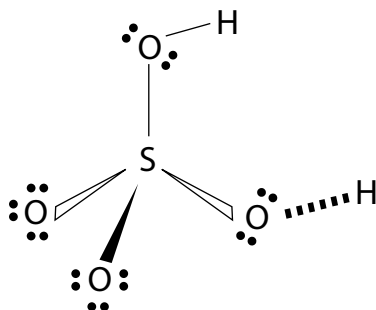
Átomo	Período (n)	Nº máximo de elétrons ( $2n^2$ )	Nº de elétrons na CV	Contribuição total do átomo
S	3	18	6	6
O	2	8	6	24
H	1	2	1	2
Número total de elétrons nas camadas de valência dos átomos				32

Distribuindo os 32 elétrons das camadas de valências de acordo com as regras discutidas anteriormente, chega-se facilmente ao diagrama de pontos representado a seguir.



Distribuição dos pares de elétrons das camadas de valência ao redor dos átomos que formam a molécula

Nesse diagrama de pontos, todos os átomos de S e O têm seus octetos preenchidos, e cada um dos átomos de H periféricos atinge sua capacidade máxima de elétrons em sua camada de valência, ao compartilhar 2 elétrons com o átomo de O vizinho. A partir desse diagrama de Lewis, e do número de pares de elétrons estereoativos ao redor do átomo central de O (igual a 4), todos compartilhados (a molécula é do tipo  $\text{AX}_4$ ), pode-se prever que a geometria dos pares eletrônicos e molecular será tetraédrica regular, com ângulos O – S – O iguais a  $109^\circ 28'$ . A geometria resultante é:



Geometria molecular proposta para a espécie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , com base nos pares eletrônicos ao redor do átomo central S

Se considerarmos o ânion molecular  $\text{SO}_4^{2-}$ , formado pela ionização das duas ligações O – H ao se dissolver ácido sulfúrico em água, o problema de escrever o diagrama de pontos é semelhante. A única diferença é que, no lugar das ligações O – H agora há uma carga negativa em cada átomo de O da molécula original. Do ponto de vista do número total de elétrons presente nas camadas de valência dos átomos não há nenhuma mudança, pois os dois elétrons que eram provenientes dos átomos de H agora são procedentes das cargas do ânion, que equivale a dois elétrons a mais. Portanto, tanto a espécie neutra quanto a iônica terá a mesma geometria tetraédrica regular ao redor do átomo central de S. Essas previsões são verificadas experimentalmente através dos métodos de estudos adequados a cada caso, tanto no tocante aos valores dos ângulos O – S – O, quanto ao comprimento das distâncias S – O, todas iguais no ânion  $\text{SO}_4^{2-}$ !

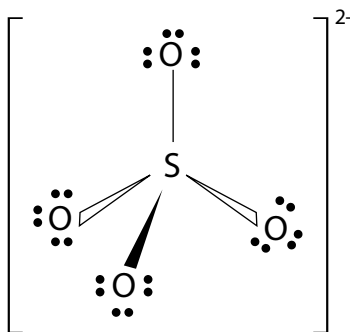
No entanto, apesar da Regra do Octeto para os átomos de S e O estar sendo obedecida, e das previsões feitas com base na geometria determinada pela TRPECV, os diagramas de ponto encontrados em textos didáticos e científicos são ligeiramente diferentes do que o que montamos. Qual é razão para essa aparente divergência? O problema é que a geometria proposta deve estar de acordo também com outras propriedades dos átomos, tais como suas eletronegatividades, distribuições de cargas etc. Para levar em conta essas propriedades, um procedimento útil é o da determinação das **cargas formais** dos átomos que formam a molécula, ou íon molecular, em estudo. A determinação de cargas formais envolve uma comparação entre os elétrons que cada átomo que forma

a molécula tinha quando estava isolado em relação aos elétrons que possui ao seu redor após a formação da molécula.

As regras para a determinação das *cargas formais* são simples, sendo definidas e exemplificadas a seguir. Depois de formada a molécula, os pares de elétrons isolados ao redor de cada átomo são contados *integralmente* para o átomo, pois esses elétrons continuam a pertencer integralmente ao átomo, não tendo havido mudança em relação à situação em que o átomo tinha quando isolado. Já quanto aos pares de elétrons compartilhados, exatamente por serem compartilhados por dois átomos, é contado um elétron para cada átomo. Desas considerações surge a fórmula geral que permite calcular a **carga formal de um átomo na molécula** (CF), dada a seguir, que representa a **primeira regra do procedimento**.

$$\text{CF} = \text{número de elétrons na camada de valência do átomo isolado} - \text{número de elétrons em pares isolados ao redor do átomo na molécula} - \frac{1}{2} \text{número de elétrons em pares compartilhados ao redor do átomo na molécula}.$$

Tomemos o caso da geometria proposta para o ânion molecular  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , mostrada a seguir, para determinar as cargas formais dos átomos na molécula e apresentar as outras regras relativas à determinação das cargas formais durante o procedimento.



Geometria molecular proposta para a espécie molecular  $\text{SO}_4^{2-}$

- Carga formal do átomo de S nesse diagrama =  $CF_S = 6 - 0 - 8/2 = 6 - 0 - 4 = +2$
- Carga formal de cada átomo de O nesse diagrama =  $CF_O = 6 - 6 - 2/2 = 6 - 6 - 1 = -1$

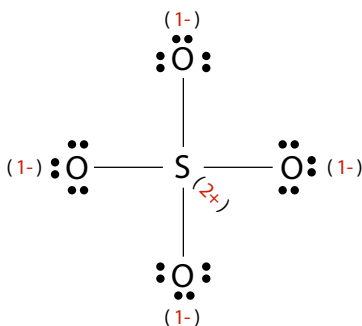
Primeiramente, nota-se que todos os átomos de O são equivalentes no diagrama, bastando um único cálculo de carga formal para esses átomos.

A **segunda regra** do procedimento é que a soma de todas as cargas formais dos átomos que compõe a molécula neutra, ou a espécie iônica molecular, deve ser igual a zero ou à carga do íon, respectivamente. Aplicando essa regra para o presente caso temos:

Somatória de todas as cargas formais dos átomos que compõem a espécie molecular =  $\Sigma_{CF}$

$$(\Sigma_{CF}) \text{ de } SO_4^{2-} = 1 \times (+2) + 4 \times (-1) = +2 - 4 = -2$$

As cargas formais calculadas estão resumidas no esquema genérico a seguir, no qual foi usada a forma plana e simplificada. As cargas formais calculadas estão representadas em vermelho, colocadas entre parênteses, próximas dos átomos a que estão associadas.



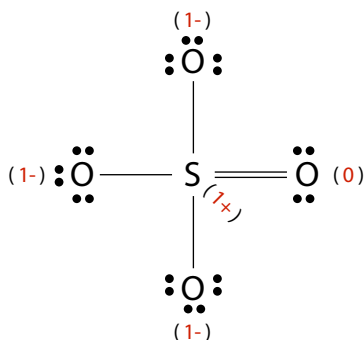
Distribuição das cargas formais dos átomos, calculadas com base na estrutura proposta em que todos os átomos têm seus octetos preenchidos

A aplicação da segunda regra é um meio seguro de testar se os cálculos efetuados estão corretos. No presente caso, verifica-se que a segunda regra é obedecida, pois a  $\Sigma_{CF} = -2$ , exatamente a carga do íon  $\text{SO}_4^{2-}$ .

A **terceira regra** relativa ao procedimento é a que diz que se várias distribuições eletrônicas forem possíveis para uma mesma espécie molecular, as que tiverem cargas formais de sinais opostos em átomos adjacentes são as mais prováveis. No caso de existirem cargas formais de apenas um sinal, as cargas devem estar localizadas em átomos não adjacentes. Essas regras só permitem propor distribuições eletrônicas que resultem na máxima atração e a mínima repulsão entre as cargas formais. A partir do esquema anterior, verifica-se que a terceira regra também é obedecida pela distribuição eletrônica proposta para o íon  $\text{SO}_4^{2-}$ .

A **quarta regra** do procedimento diz que, caso que seja possível propor distribuições eletrônicas diferentes da determinada inicialmente, que sem alterar o número total de elétrons da espécie molecular minimizem as cargas formais ao redor de cada átomo da espécie, a distribuição que resultar nas *menores cargas formais* para cada um dos átomos, será a mais provável.

Aplicando a quarta regra ao último esquema apresentado, verifica-se que é possível construir outra distribuição eletrônica através do deslocamento de um dos pares eletrônicos inicialmente localizados em qualquer um dos átomos de O periféricos, para a região entre o átomo de O e o átomo de S central. Dessa mudança resulta a formação de uma ligação  $\text{S}=\text{O}$ , nessa direção específica. Os valores das cargas formais recalculados para o átomo central S e o átomo de O que forma  $\text{S}=\text{O}$ , são representados da seguinte maneira:



Recálculo das cargas formais para a espécie hipervalente, com 10 elétrons ao redor do átomo de S central

Como se vê facilmente pelo esquema, agora há dois átomos que sofreram modificações de suas distribuições eletrônicas, o átomo de S central e o átomo de O ligado por dupla ligação ao átomo central de S. As outras três ligações S – O permaneceram com as mesmas distribuições eletrônicas, e com as mesmas cargas formais que possuíam anteriormente.

Os cálculos das cargas formais dos átomos envolvidos na ligação S = O, e o atendimento da segunda regra, são mostrados a seguir.

Carga formal do átomo de S central =  $CF_S$

$$CF_S = 6 - 0 - \frac{1}{2}(2 \times 5) = 6 - 0 - 5 = +1$$

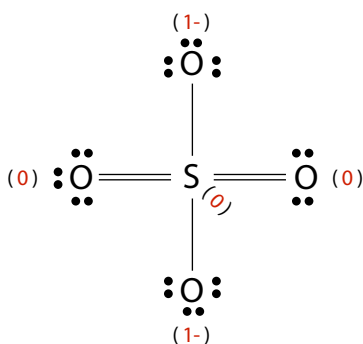
Carga formal do átomo de O ligado por dupla ao S =  $CF_{O=}$

$$CF_{O=} = 6 - 4 - \frac{1}{2}(2 \times 2) = 6 - 4 - 2 = 0$$

$$\Sigma_{CF} = 1 \times (+1) + 3 \times (-1) + 1 \times (0) = 1 + (-3) + 0 = -2$$

A terceira e quarta regras também são obedecidas, pois os 3 átomos de O ligados ao átomo de S por ligações simples têm cargas formais de sinais diferentes, e a carga formal de S foi reduzida de uma unidade. É importante notar que agora o átomo de S central tem 10 elétrons em sua camada de valência, não mais obedecendo à Regra do Octeto, formando um “**composto hipervalente**”, através da expansão da camada de valência do átomo central de S. Como o número máximo de elétrons que pode ser atingido pelo átomo central de S é 18, por ser um elemento do terceiro período, o S pode sofrer expansão de sua camada de valência sem maiores problemas. Caso um elemento do segundo período estivesse como átomo central de uma espécie análoga, tal expansão não seria possível, pois o número máximo de um elemento do segundo período é 8, suficiente para formar apenas 4 ligações.

Pode-se verificar facilmente que é possível abaixar ainda mais a carga formal positiva existente ao redor do átomo central de S pela repetição do procedimento anterior com mais um átomo de O inicialmente ligado por ligação simples. O resultado é mostrado no esquema a seguir, junto com o recálculo da carga formal do átomo de S central.



Recálculo das cargas formais para a espécie hipervalente em que o átomo de S central tem 12 elétrons ao seu redor na espécie molecular  $\text{SO}_4^{2-}$

Os cálculos relativos aos dois tipos de átomos de oxigênio presentes no diagrama são os mesmos do caso anterior. Por isso, apenas o recálculo da carga formal do átomo central de S é apresentado a seguir.

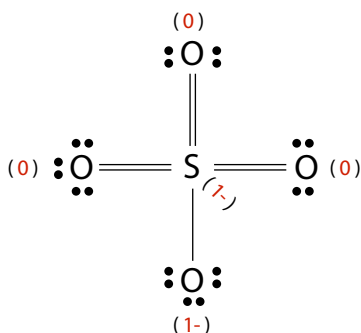


Carga formal do átomo de S central =  $CF_S$

$$CF_S = 6 - 0 - \frac{1}{2}(2 \times 6) = 6 - 0 - 6 = 0$$

Pela análise dos resultados apresentados no diagrama que representa a situação, pode-se verificar facilmente que todas as regras referentes às cargas formais são obedecidas ( $\Sigma_{CF} = 2$ ), as cargas formais de mesma carga estão localizadas em átomos não adjacentes e ocorreu diminuição da carga formal do átomo de S central e de mais um átomo de O periférico. Mais uma vez, no entanto, pode-se verificar que o átomo de S central passa a ter 12 elétrons em sua camada de valência, mas ainda dentro de sua capacidade máxima de acomodar elétrons (18 elétrons).

A pergunta que se faz agora é: o procedimento pode continuar ocorrendo até que todas as ligações entre o átomo central S e os átomos de O periféricos sejam transformadas em duplas, ocasião em que o átomo central de S ficaria com 16 elétrons ao seu redor, número de elétrons mais próximo da configuração eletrônica do gás nobre seguinte, com 18 elétrons? A resposta é facilmente dada se repetirmos mais uma vez o procedimento anterior, chegando à distribuição eletrônica esquematizada a seguir.



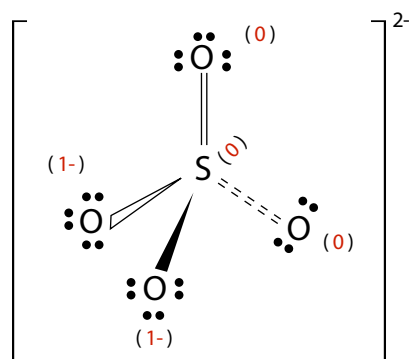
Recálculo das cargas formais para a espécie hipervalente em que o átomo de S central tem 14 elétrons ao seu redor na espécie molecular  $SO_4^{2-}$

A análise dessa distribuição mostra que a segunda e a terceira regras são obedecidas, mas não a quarta, pois a carga formal de S passou de zero na es-

estrutura anterior para -1 na atual. Logo, a distribuição eletrônica mais provável, de acordo com as regras simples de cargas formais, seria a anterior, onde a carga formal de S é igual a zero.

É importante destacar que a geometria obtida continua sendo de um tetraedro regular, pois embora haja duas ligações  $S = O$  e duas  $S - O$ , do ponto de vista estérico, ligações duplas ou simples ocupam uma única direção do espaço, sendo equivalentes para a determinação da geometria. Aliás, baseado nisto, vale salientar que todas as distribuições eletrônicas tratadas no exemplo levam sempre à proposição da mesma geometria, a de um tetraedro perfeito em todos os casos!

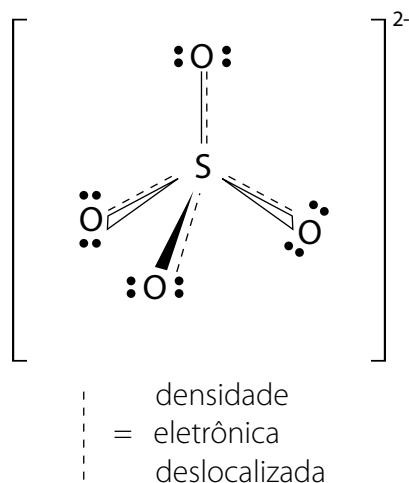
A geometria e distribuição eletrônica mais provável para o ânion molecular, assim como as cargas formais de seus átomos, estão representadas a seguir.



Geometria molecular e distribuição eletrônica mais provável para a espécie molecular  $SO_4^{2-}$

A análise da distribuição eletrônica final proposta como a mais provável pela aplicação das regras de cargas formais também se mostra compatível com as eletronegatividades dos átomos que formam a molécula. Na escala de Pauling, os valores de H, S e O são iguais a 2,20, 2,58 e 3,44, respectivamente. De acordo com esses valores, as cargas negativas do íon molecular devem estar localizadas sobre os átomos de O. Os valores de cargas formais calculados são compatíveis com essas informações, indicando que a distribuição eletrônica proposta é plausível.

Experimentalmente, sabe-se que as quatro ligações entre o átomo central de S e os átomos de O periféricos são todas iguais, apresentando comprimentos iguais. Na distribuição eletrônica proposta, aparentemente haveria duas distâncias de ligação diferentes, pois duas ligações são representadas como ligações S – O e duas como ligações duplas S = O. Como as ligações duplas são previstas serem mais fortes, elas deveriam ser mais curtas que as ligações simples. Na realidade, essa situação é decorrência da inadequação do modelo, que supõe que os pares de elétrons estão localizados entre átomos adjacentes específicos. Como a formação das duas duplas ligações S = O é provável de ocorrer com as mesmas chances entre qualquer dos quatro pares de átomos adjacentes, a situação é resolvida pela aplicação do conceito de **ressonância**, já introduzido anteriormente. Segundo esse conceito, a distribuição eletrônica do íon molecular  $\text{SO}_4^{2-}$  seria a formada por todas as estruturas de ressonância possíveis, resultando numa situação em que as duas duplas ligações estariam igualmente distribuídas pelas quatro ligações S – O, de modo que cada ligação tivesse uma [ref. 21] ordem de ligação total igual a uma ligação simples e  $\frac{1}{2}$  de ligação dupla (duas ligações distribuídas entre quatro pares de átomos), todas equivalentes. O resultado é mostrado a seguir.



Geometria molecular e estrutura eletrônica na espécie molecular  $\text{SO}_4^{2-}$ , levando em conta a deslocalização de dois pares eletrônico entre as ligações S – O através da ressonância

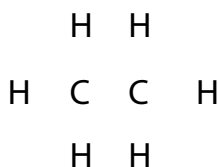
Embora não se pretenda prolongar mais este assunto, as regras de cargas formais também podem ser aplicadas no estudo de casos em que várias sequências de átomos podem ser acomodadas para uma dada fórmula molecular. Por exemplo, a simples aplicação das regras ao ânion de carga -1, formado por 1N, 1C e 1S, permite propor a sequência de átomos mais plausível,  $\text{NCS}^-$ , que coincide com a determinada experimentalmente.

## 5.2. O caso em que não há átomo central na molécula

Este será o último caso abordado, devido à utilidade que pode assumir, por permitir uma primeira abordagem de moléculas orgânicas, sem envolver orbitais atômicos, utilizando apenas as regras da TRPECV.

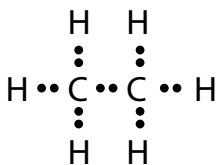
Iniciemos com a molécula estável com composição  $\text{C}_2\text{H}_6$ , o etano. Os átomos de H e C presentes na molécula apresentam 1 e 4 elétrons em suas camadas de valência, respectivamente. Um balanço do número total de elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos que a compõe é igual a 14 (átomo de H =  $6 \times 1 = 6$ ) + (átomos de C =  $2 \times 4 = 8$ ).

Como os átomos de H só podem ser periféricos, pois só são capazes de formar uma ligação cada, a única possibilidade que resta é os 2 átomos de C ocuparem a porção central da molécula, com os 6 átomos de H ao redor deles, 3 átomos de H por átomo de C.



Aplicação das regras da TRPECV à molécula  $\text{C}_2\text{H}_6$  – Primeira etapa

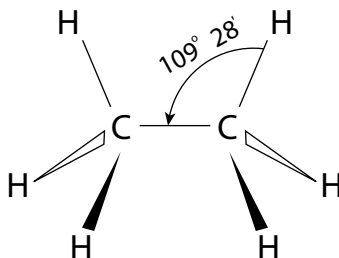
Os 14 elétrons contabilizados formam 7 pares, que são distribuídos inicialmente de modo a haver um par de elétrons entre todos os átomos adjacentes. O esquema resultante é:



Aplicação das regras da TRPECV à molécula  $C_2H_6$  – Segunda etapa

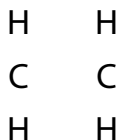
Contando os elétrons nesse esquema, vê-se que todos os 14 elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos foram utilizados. Contando-se os elétrons ao redor de cada um dos átomos que compõe a molécula, verifica-se que cada átomo de carbono, um elemento do segundo período, atingiu sua capacidade máxima de acomodar elétrons em sua camada de valência, que é igual a 8. Quanto aos átomos de H, todos eles completaram suas capacidades de acomodar elétrons, que é igual a 2 para um elemento do primeiro período.

Agora, como a molécula não tem um átomo central, devemos considerar os pares de elétrons em torno de cada um dos átomos de carbono. A partir do diagrama é fácil ver que há 4 pares de elétrons compartilhados em torno de cada átomo de C. Assim, para cada átomo de C está prevista uma geometria tetraédrica perfeita para os pares eletrônicos ao seu redor. Como não há par de elétrons isolados, a geometria molecular será a mesma da dos pares eletrônicos, apresentando cada átomo de C a geometria tetraédrica ao seu redor, com ângulos H – C – H iguais a  $109^\circ 28'$ . A geometria da molécula é apresentada a seguir.



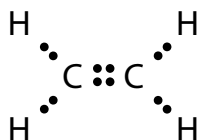
Aplicação das regras da TRPECV à molécula  $C_2H_6$  – Geometria proposta

Consideremos agora a molécula estável de fórmula molecular  $C_2H_4$ . Por razões idênticas às do caso anterior, a única distribuição possível dos átomos é a dada no esquema a seguir.



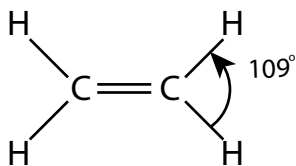
Aplicação das regras da TRPECV à molécula  $C_2H_4$  – Primeira etapa

A contagem dos elétrons presentes nas camadas de valência dos 2 átomos de C e 4 de H que compõe a molécula é igual a 12, pois há dois átomos de H a menos que no caso anterior. Ao se distribuir esses 12 elétrons, que formam 6 pares entre cada par de átomos adjacentes, verifica-se que há somente 5 pares distintos de átomos, sobrando 1 par de elétrons. O único meio de utilizá-lo é colocando-o entre os dois átomos de C, formando uma dupla ligação, já que cada átomo de H comporta apenas 1 par de elétrons. O esquema resultante é:



Aplicação das regras da TRPECV à molécula  $C_2H_4$  – Segunda etapa

A análise dos pares de elétrons ao redor de cada átomo que compõe a molécula mostra que tantos os átomos de H quanto os de C atingiram suas capacidades máximas de acomodar elétrons em suas camadas de valência. Agora, em torno de cada átomo de C há três pares de elétrons estereooativos (uma ligação dupla e duas simples). Para um átomo com 3 pares de elétrons compartilhados ao seu redor, está prevista uma geometria trigonal plana regular, com ângulos  $H - C - H$  iguais a  $120^\circ$ . A representação da geometria da molécula no plano horizontal é mostrada a seguir.



Aplicação das regras da TRPECV à molécula  $C_2H_4$  – Geometria proposta

Como se vê, o emprego de uma abordagem inicial desse tipo para os compostos orgânicos permite introduzir as geometrias usuais desses compostos sem o emprego da hibridação de orbitais atômicos do átomo de carbono. Posteriormente, as mesmas geometrias podem ser discutidas com os alunos, introduzindo-se a abordagem em termos da hibridação dos orbitais do átomo de carbono, num desenvolvimento em espiral do currículo.

## Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2001.

JAPIASSU, H.; MARCONDES, D. *Dicionário básico de Filosofia*. 3.ed. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2001.

KOTZ, J. C.; TREACHEL, P. M.; WEAVER, G. C. *Química geral e reações químicas*. v.1. São Paulo: Cengage Learning, 2010 (Trad. da 6. ed. estadunidense).

LEWIS, G. N. The Atom and the Molecule. *Journal of the American Chemical Society*, v.38, n.4, p.762-785, abr. 1916.

PAULING, L. *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press, 1939.

PERUZZO, T. M.; CANTO, E. *Química na abordagem do cotidiano*. v.1. 4.ed. São Paulo: Moderna, 2006.

MORTIMER, E. F.; MACHADO, A. H. *Química para o ensino médio*. São Paulo: Scipione, 2008. (Série Parâmetros).

QUÍMICA NOVA NA ESCOLA. São Paulo: Instituto de Química – USP, maio 2001. Cadernos temáticos n. 4. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/04/>>. Acesso em: 15 jan. 2011.





VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Tomo 2 Parte II

# Os tipos de ligações químicas do ponto de vista energético e estrutural

*LUIZ ANTONIO ANDRADE DE OLIVEIRA*

Livre-docente em Química. Professor adjunto do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp – Araraquara

*CAMILA SILVEIRA DA SILVA*

Doutora em Educação para a Ciência pela Faculdade de Ciências da Unesp – Bauru. Professora bolsista do Instituto de Química da Unesp – Araraquara

*OLGA MARIA MASCARENHAS DE FARIA OLIVEIRA*

Livre-docente em Bioquímica. Professora adjunta do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química do Instituto de Química da Unesp – Araraquara



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 6

### Aspectos básicos da descrição probabilística do átomo

**A**ntes de abordarmos as várias formas sob as quais a ligação química se apresenta, precisamos fazer uma rápida incursão pelo modelo de átomo adotado aproximadamente desde a década de 1920.

Após a proposição do modelo nuclear de átomo por Ernst Rutherford, em 1908, tendo um núcleo positivo pequeno (raio de  $\sim 10^{-15}\text{m}$ ) e os elétrons localizados a uma distância grande (o raio médio do átomo é de  $\sim 10^{-12}\text{m}$ ), um dos desafios para a [ref. 10] Física Clássica era o de explicar a estabilidade do átomo. Se houver a suposição de as partículas positivas estarem inicialmente paradas, a atração eletrostática entre as partículas de cargas opostas levará ao aniquilamento das mesmas, com a liberação de energia, e o átomo será instável. Para tentar evitar esse problema, foi proposto o Modelo Planetário do Átomo, por Jean Baptiste Perrin, (1870-1942, físico francês), semelhante ao que explica a estabilidade do sistema Sol-Terra. No modelo de Perrin, os prótons ocupariam uma posição central semelhante a do Sol, e os elétrons, como a Terra em torno do Sol, estariam descrevendo um movimento circular uniforme ao redor do núcleo. Novamente, esse sistema não é estável, como preconizado pelos princípios da Física clássica. Segunda a Eletrodinâmica, uma partícula acelerada num campo elétrico emite energia continuamente (lembre-se que um objeto descrevendo um movimento circular uniforme com raio fixo  $r$  e velocidade de módulo constante, como o suposto para o elétron negativo em torno do nú-

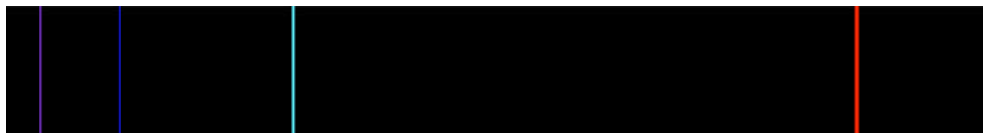
cleo positivo, está acelerado; embora o módulo da velocidade não mude, seu sentido e direção variam continuamente). Logo, assim que o elétron iniciasse um movimento circular uniforme ao redor do núcleo, com raio inicial  $r$ , ele estaria emitindo energia, e o raio da sua órbita diminuiria constantemente, até colidir com o núcleo, levando novamente à aniquilação do átomo. Isto é o que hoje se conhece como a [ref. 5] “espiral da morte do elétron”.

Para resolver essa incapacidade da Física clássica para descrever e explicar a estabilidade de sistemas subatômicos, como o elétron ligado ao núcleo do átomo, foi preciso ocorrer uma quebra dos [ref. 22] paradigmas reinantes na época. Os princípios da Física clássica que permitem descrever com sucesso o movimento dos planetas, os fenômenos elétricos, as radiações eletromagnéticas, dentre outros, não eram capazes de explicar a estabilidade do átomo! Na Física clássica, um dos paradigmas principais é o do contínuo associado à energia. Assim, todos os valores de energia são permitidos, e as variações de energia de um estado para outro são contínuas, passando por todos os valores intermediários possíveis.

Para resolver o problema da estabilidade do átomo, foi necessário incorporar o conceito de quantização, proposto inicialmente por Max Planck em 1900, no modelo que o descreve. Para explicar a estabilidade do átomo de hidrogênio (H), Niels Bohr propôs, em 1913, que os raios  $r$  das órbitas ocupadas pelos elétrons seriam quantizados. Essa quantização foi introduzida por Bohr através do momento angular  $L$  do elétron, com  $L = m v r$ , onde  $m$  e  $v$  são a massa e a velocidade do elétron, respectivamente, duas constantes. As órbitas de raios  $r$  permitidas seriam aquelas para as quais seus momentos angulares são dados pela relação  $L = mvr = n \frac{h}{2\pi}$ , onde: (i)  $h/2\pi$  é o [ref. 25] *quantum*

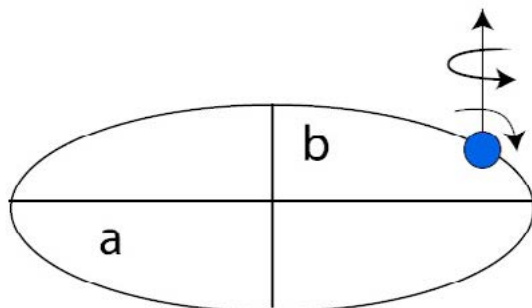
de energia, e  $h$  é a constante de ação de Planck, tendo valor igual a  $6,6 \times 10^{-34}$  J.s. e; (ii)  $n$  é um número quântico, que só pode assumir valores inteiros e não nulo,  $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$ . Nas órbitas permitidas, o elétron não emitiria ou absorveria energia, o que explicaria a estabilidade do átomo. Para passar de uma órbita permitida para outra, estaria envolvida a emissão ou absorção de uma quantidade de energia, exatamente igual à diferença de energia entre as duas órbitas. Com esses postulados, além da estabilidade do átomo de H, Bohr foi capaz de

explicar o espectro de emissão do átomo de H, cuja principal característica é se apresentar na forma de raias discretas.



Apesar do sucesso do seu modelo atômico, ele apresentava várias inconsistências, tais como: (i) o átomo postulado é plano, num mundo que é nitidamente tridimensional e; (ii) principalmente, o fato da condição de quantização do raio das órbitas permitidas ter sido introduzida de modo inteiramente arbitrário (mas lógico, e que reproduzia os valores das grandezas físicas medidas experimentalmente!) por Bohr.

Por isto, seu modelo sofreu várias modificações, como a proposta pelo físico alemão Arnold Sommerfeld (1868-1951) de que o elétron se moveria em órbitas elípticas ao redor do núcleo, e a introdução dos conceitos de momentos magnéticos associados ao movimento do elétron em sua órbita e ao redor de seu próprio eixo.



Modelo atômico de Bohr - Sommerfeld

● elétron

a - semieixo maior da elipse

b - semieixo menor da elipse

Com esse quadro, e com a associação de um número quântico a cada uma das coordenadas do sistema [semieixo maior da elipse (a) e semieixo menor da elipse (b), momento magnético orbital e momento magnético de spin], chegou-se ao quadro clássico para a descrição do átomo em termos de quatro números quânticos:  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$  e  $m_s$ . Os valores permitidos desses números quânticos e suas relações são mostrados no quadro a seguir.

Número Quântico	Nome do número quântico	Valores permitidos	Relação entre os números quânticos	Grandeza quantizada pelo número quântico
$n$	número quântico principal	$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$	independente	energia da órbita = $-\text{constante}/n^2$
$\ell$	número quântico secundário	$0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$	$\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$	momento magnético orbital $L = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar$

$m_\ell$		$m_\ell = +\ell, \dots, +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3, -4, \dots, -\ell$	$+\ell$ a $-\ell$ , passando por zero, e com valores consecutivos diferindo de uma unidade	Projeção do momento magnético orbital L na direção z, Lz, com valores dados $m_\ell \hbar$
s	número quântico de spin	$1/2$	independente	momento magnético de spin S = $\sqrt{s(s+1)} \hbar$
$m_s$		$+1/2, -1/2$	de $+s$ a $-s$ , com valores consecutivos diferindo pela unidade	Projeção do momento magnético de spin S na direção z, Sz, com valores dados por $m_s \hbar$

Esse quadro é o que se conhece como Física Quântica clássica, em que todas as equações clássicas para expressar as grandezas físicas são mantidas (velocidade, momento angular, forças elétrica e magnética etc.), com a única diferença que são introduzidas condições de quantização a cada grandeza física. No entanto, as condições de quantização são introduzidas de um modo inteiramente arbitrário, com base no ajuste empírico com os valores medidos experimentalmente. Apesar do seu relativo sucesso para explicar várias propriedades determinadas experimentalmente, o modelo era filosoficamente insatisfatório, justamente devido ao modo arbitrário que as condições de quantização foram introduzidas!

Duas descobertas mudaram o panorama do modelo atômico: (i) a [ref. 2] dualidade partícula-onda proposta em 1924 pelo físico francês Louis De Broglie (1892-1987), e verificado experimentalmente pelo famoso [ref. 9] experimento de Davisson e Germer em 1927 (Clinton Davisson, 1881-1958 e Lester Halbert Germer, 1896-1971, físicos estadunidenses) e; (ii) o [ref. 24] princípio da incerteza, proposto em 1927 pelo físico alemão Werner Karl Heisenberg (1901-1976).

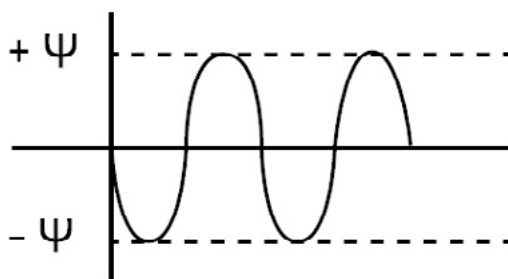
Em 1905, o físico alemão Albert Einstein (1879-1955), para explicar o [ref. 3] efeito fotoelétrico, postulou que a [ref. 27] radiação eletromagnética ("luz") é quantizada, sendo composto de um número inteiro de quanta de luz, denominado fóton. Essa descrição é conhecida como a "natureza corpuscular da luz". Por analogia, De Broglie propôs que partículas em movimento deveriam

também ter comportamento de onda associado. Os experimentos de Davisson e Germer, utilizando feixes de elétrons (partículas típicas) com energia conhecida, provaram que as ideias de De Broglie estavam corretas! Aliás, é importante destacar que a utilização do princípio da dualidade partícula-onda permitiu a construção dos atuais microscópios eletrônicos, que ao invés da luz visível utilizada nos microscópios óticos para a formação de imagens, utilizam feixes de elétrons como meio de visualização dos objetos. Como os comprimentos de onda associados ao feixe de elétrons podem ser modulados, e serem de comprimentos de onda muito menores que a da luz visível, um microscópio eletrônico permite a visualização de objetos inacessíveis ao microscópio comum, como por exemplo, um vírus.

O princípio da incerteza, postulado por Heisenberg, diz que a determinação de duas grandezas associadas, como, por exemplo, a posição e a velocidade de uma partícula, não podem ser determinadas simultaneamente com precisão absoluta. No nosso mundo macroscópico, envolvendo massas grandes e velocidades baixas, o princípio da incerteza não tem qualquer consequência prática. Assim, mesmo um satélite se deslocando a 36.000 km/h, devido à sua massa elevada e baixa velocidade, pode ter sua posição e velocidade determinadas simultaneamente com precisão absoluta, limitadas apenas pela precisão dos instrumentos utilizados para medi-las. Já no mundo submicroscópico (mundo dos átomos e moléculas), em função das pequenas massas envolvidas (um elétron tem massa de aproximadamente  $9,1 \times 10^{-31}$  kg) e das altas velocidades (na faixa da velocidade da luz,  $10^6$ - $10^8$  m/s, uma fração da velocidade da luz), a determinação simultânea das duas grandezas com precisão absoluta é impossível. Se a posição de um elétron for determinada com precisão absoluta num dado instante, nada se pode dizer sobre sua velocidade. Deste modo, na descrição dos elétrons ligados a um núcleo, formando um átomo, só podem ser descritos em termos de probabilidade (se uma medida for repetida um número muito grande de vezes, poderá ser determinada qual a probabilidade de encontrar o elétron em cada ponto do espaço).

Tendo em vista o princípio da incerteza, e como o [\[ref. 1\]](#) comportamento ondulatório detectado para partículas pelos físicos estadunidenses Davisson e Germer tem um caráter probabilístico associado (lembre-se que um sistema

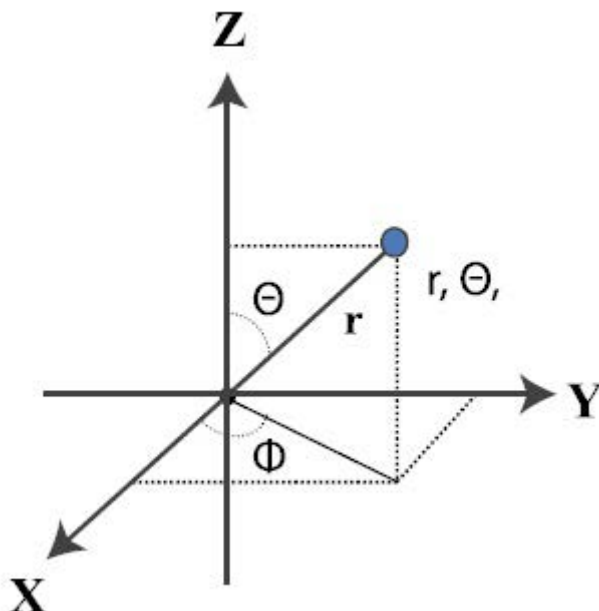
descrito por uma onda de amplitude máxima  $\Psi$  – ver esquema a seguir – pode se encontrar em qualquer ponto entre  $+\Psi$  e  $-\Psi$ , com probabilidades diferentes de ser encontrado em cada um desses pontos), o elétron num átomo passou a ser descrito pela onda associada a ele em cada ponto do espaço, representada pela letra grega  $\Psi$  (psi), denominada “função de onda associada ao elétron”.



O significado físico atribuído a  $\Psi$ , por analogia com uma onda clássica, é que  $\Psi^2$  é proporcional à probabilidade de se encontrar um elétron num dado ponto do espaço entre o núcleo do átomo e o infinito.

Agora, o elétron ligado ao núcleo num átomo de Hidrogênio é descrito em termos probabilísticos por uma onda associada  $\Psi$ , com  $\Psi^2$  expressando a probabilidade de o elétron ser encontrado em cada ponto do espaço entre o núcleo do átomo e o infinito. Há mais de uma abordagem equivalente para resolver o sistema, mas iremos apenas mencionar de modo geral a solução em termos de equações diferenciais desenvolvidas pelo físico austríaco Erwin Schrödinger (1901-1976). O átomo de H é representado por um sistema de coordenadas tridimensional, esquematizado a seguir, com o núcleo do átomo ocupando o ponto central do sistema de coordenadas e o elétron num ponto geral do espaço, com coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$ , ou coordenadas polares  $(r, \theta, \phi)$ .





A única suposição feita sobre a natureza do elétron ligado ao núcleo do átomo de H é ele ser descrito por um comportamento ondulatório, com onda associada  $\Psi$  dada pela equação de De Broglie. A partir dessa única suposição e das restrições puramente matemáticas referentes às funções matemáticas  $\Psi$ , que são solução do sistema, de modo a garantir que as soluções matemáticas tenham também significado físico – isto é, que sejam contínuas, finitas e unívocas (cada ponto do espaço tem um único valor) –, são obtidos os mesmos números quânticos e as mesmas equações que governam as grandezas físicas para o átomo de hidrogênio, já obtidas anteriormente pelo modelo quântico clássico.

Assim, no modelo que descreve os sistemas subatômicos em termos de probabilidades, descrições quânticas clássicas como o modelo planetário do elétron partícula descrevendo órbitas circulares fechadas ao redor do núcleo, órbitas planas, raios das órbitas etc., perdem completamente o significado. Agora o nosso átomo é um sistema tridimensional (como o mundo em que

vivemos!), no qual o elétron ligado ao núcleo é descrito em termos de probabilidades, e o antigo raio da órbita do elétron no átomo de Bohr agora representa a distância do núcleo onde é mais provável encontrar o elétron, quando um número grande de medidas é feito.

A esta altura, alguém poderia perguntar: se os resultados são os mesmos obtidos anteriormente, por que complicar a descrição do átomo – que anteriormente era feito através de um modelo mais palpável, que descrevia o elétron como uma partícula – e substituí-lo por um modelo mais abstrato e matematicamente mais complexo, que é o da descrição probabilística do elétron?

A resposta é óbvia: no modelo quântico clássico, todas as restrições quânticas são impostas *arbitrariamente*, para que haja concordância com os valores determinados experimentalmente para as grandezas físicas, enquanto que no modelo probabilístico a única suposição feita sobre o comportamento do elétron é que ele é descrito pela função de onda associada,  $\Psi$ . Na abordagem probabilística, os números quânticos surgem naturalmente das restrições matemáticas sobre cada coordenada –  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$  –, dando origem aos números quânticos  $n$ ,  $\ell$  e  $m_\ell$ , com os mesmos valores e relações entre si obtidos anteriormente na abordagem quântica clássica.

Se voltarmos à tabela fornecida anteriormente para os números quânticos determinados pelo modelo quântico clássico, veremos que há um quarto número quântico, o número quântico de spin, que não surge da descrição do átomo de H feita por Schrödinger. O quarto número quântico surgiu pela consideração de que, no seu movimento ao redor do núcleo o elétron tem velocidades variáveis, conforme está numa posição mais próxima ou mais afastada do núcleo. Segundo a Teoria da Relatividade de Einstein, a massa de uma partícula que se desloca com velocidades  $\mathbf{v}$  da ordem de grandeza da velocidade da luz  $\mathbf{c}$  ( $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ), tem sua massa  $m_v$  diferente da que tem em repouso,  $m_0$ . A relação é dada pela equação que se segue.

$$m_v = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

Desse modo, a massa variável do elétron passou a ser a quarta variável que, como as outras três, está associada a um número quântico, que controla os valores permitidos da grandeza física a ele associada. Essa abordagem foi desenvolvida pelo físico inglês Paul Adrian Dirac (1902-1984), que determinou uma propriedade fundamental do elétron, o seu *spin*. Segundo tal perspectiva, o spin do elétron tem o número quântico de spin,  $s = \frac{1}{2}$ , associado a ele. O número quântico  $s$  quantiza o momento magnético de spin, cuja equação obtida teoricamente por Dirac é exatamente igual à postulada arbitrariamente pela Teoria Quântica Clássica. Esse momento magnético pode assumir duas orientações possíveis, associadas aos números quânticos  $m_s = +\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ . Embora as relações numéricas e equações encontradas por Dirac para exprimir o spin sejam as mesmas estabelecidas arbitrariamente no modelo quântico clássico, o spin não tem o significado físico atribuído anteriormente no modelo do elétron como partícula (energia associada ao elétron no giro ao redor de seu próprio eixo)! Posteriormente, mostrou-se que o spin é uma propriedade física fundamental associada a todas as partículas do mundo submicroscópico.

Com isto, temos agora um modelo filosoficamente satisfatório, pois nenhuma relação foi estabelecida arbitrariamente e, ao mesmo tempo, cuja solução para o átomo de hidrogênio é matematicamente correta. Infelizmente, a extensão desse modelo aos átomos polieletrônicos não permite a obtenção de soluções exatas, pois a presença de mais de um elétron ao redor do núcleo do átomo dá origem a interações de repulsão elétron-elétron não existente no átomo de H, repulsões estas que impossibilitam a obtenção de soluções matematicamente exatas.

Apesar disto, há vários métodos aproximados de se determinar soluções aproximadas para os átomos polieletrônicos, que fornecem concordância muito boa entre as previsões teóricas e os valores medidos de grandezas físicas de átomos polieletrônicos. A abordagem desses métodos está para além dos

objetivos de um curso deste tipo, e será tratado apenas um dos modelos que é útil ao químico, que é a **abordagem orbital**. Primeiramente, vamos abordar o conceito de orbital, utilizando soluções exatas obtidas para o átomo de hidrogênio para exemplificar.

### 6.1. Conceito de orbital atômico para o átomo de hidrogênio

A resolução da equação de ondas associada ao elétron num átomo de hidrogênio embora não seja uma tarefa fácil, envolve técnicas matemáticas usuais, e vamos apenas analisar uma das soluções obtidas pelos matemáticos.

Quando  $n = 1$ , o único valor possível para  $\ell$  e  $m_\ell$  é igual a zero [ $\ell$  varia de 0 até  $(n - 1) = 1 - 1 = 0$ ; e  $m_\ell$  de  $+\ell$  a  $-\ell = 0$ ]. A solução da equação de onda para esta solução particular para o átomo de H é dada pela equação que se segue.

Analisando a solução, fica evidente a vantagem de se usar coordenadas polares: é possível desmembrar a equação em duas partes independentes, uma dependente só de  $r$ , e outra só dependente de  $\theta$  e  $\phi$ , como se vê a seguir.

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

**$R(r)$  = parte radial da função de onda  $\Psi$  =**  
 **$Y(\theta, \phi)$  = parte angular da função de onda**  
 **$\Psi$**

$$\text{Assim, } R(r) = e^{-\frac{r}{a_o}} \quad Y(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_o} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Analisando a parte angular da função de onda associada ao elétron,  $Y(\theta, \phi)$ , verifica-se facilmente que ela não depende de  $\theta$  e  $\phi$ , isto é, ela é uma *constante* para qualquer valor que  $\theta$  e  $\phi$  assumam. Consideremos um ângulo  $\phi = \text{constante}$ , que coloque o elétron no plano YZ (ver sistema de coordenada fornecido anteriormente). Se agora o ângulo  $\theta$  for variado, de modo que o elétron descreva uma volta completa no plano YZ, como o valor de  $Y(\theta, \phi)$  é constante, isto dará origem a um círculo no plano em questão, com raio igual

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_o} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Agora, se o ângulo  $\phi$ , que se localiza no plano XY, for variado de modo a completar um giro de  $360^\circ$ , o círculo gerado anteriormente no plano YZ dará origem a uma esfera. Esta é a representação da parte angular da função de onda  $\Psi$ , e está associada ao número quântico  $\ell = 0$ , que é esquematizada a seguir.



Representação do diagrama de contorno do orbital 1s

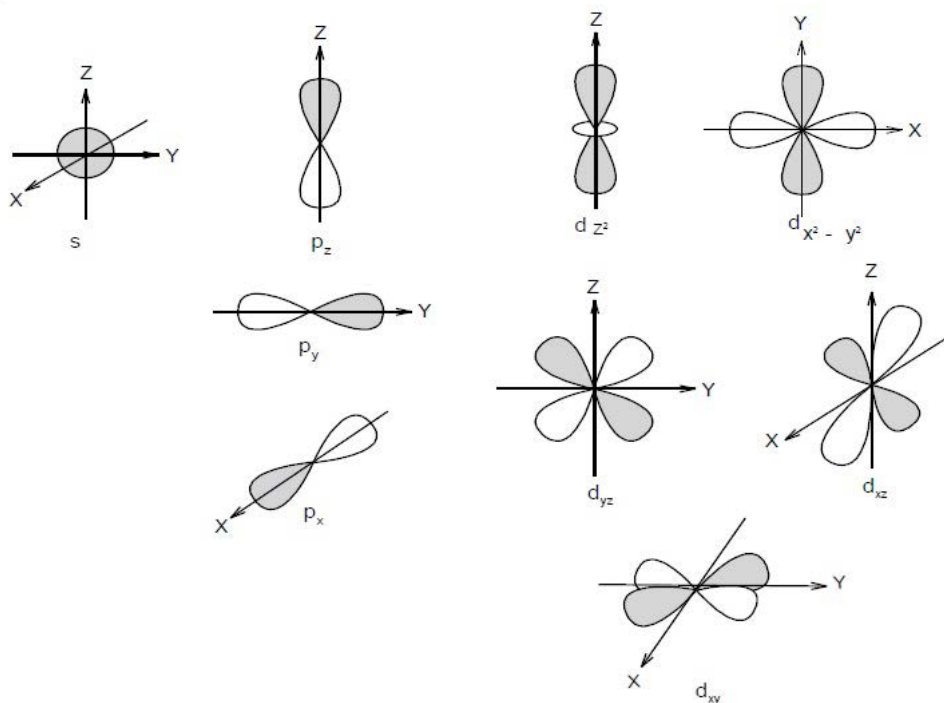
Note que a equação de onda global tem também uma parte radial, que não estamos levando em consideração em nossa análise simplificada, de modo que a superfície gerada não é simplesmente uma casca esférica oca! No entanto, para a maior parte das abordagens teóricas de fenômenos associados à química, esses **diagramas de contorno**, e o conceito derivado de **orbital**, são suficientes.

Orbital atômico agora é definido como sendo a porção delimitada do espaço ao redor do núcleo do átomo, dentro da qual a probabilidade de encontrar o elétron é elevada (probabilidade  $\geq 95\%$ )! No caso específico que abordamos em que  $\ell = 0$ , denominamos a superfície de contorno que caracteriza esse orbital atômico de **orbital s**.

Estendendo o mesmo tipo de análise feito para funções de ondas de níveis superiores, embora as equações matemáticas que representam as partes angulares das funções sejam mais complexas que a tomada como exemplo, pode-se determinar com relativa facilidade as formas das superfícies de contorno geradas pelas funções angulares nos casos em que  $\ell = 1, 2 \text{ e } 3$ , que dão origem aos subníveis atômicos **p**, **d** e **f**, respectivamente. Para cada subnível caracterizado por um número quântico secundário  $\ell$  pode haver uma, ou mais orientações possíveis, governadas pelos números quânticos magnéticos orbitais,  $m_\ell$ , cujos valores podem variar de  $[+\ell, +(\ell - 1), +(\ell - 2), \dots, 0, -1, -2, \dots, -\ell]$ , num total de  $(2\ell + 1)$  orientações possíveis. Essas orientações caracterizam exatamente os **orbitais atômicos** associados a cada tipo de subnível do átomo. Esses dados são resumidos no quadro a seguir.

Nº quântico principal $n$	Nos quânticos secundários $\ell$	Nos. quânticos magnéticos orbitais $m_\ell$	Nº de orbitais associados $(2\ell + 1)$	Orbitais atômicos
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
	1	1, 0, -1	3	2p <sub>x'</sub> , 2p <sub>y'</sub> , 2p <sub>z</sub>
3	0	0	1	3s
	1	1, 0, -1	3	3p <sub>x'</sub> , 3p <sub>y'</sub> , 3p <sub>z</sub>
	2	2, 1, 0, -1, -2	5	3d <sub>z<sup>2</sup></sub> , 3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , 3d <sub>xy'</sub> , 3d <sub>xz'</sub> , 3d <sub>yz</sub>
4	0	0	1	4s
	1	1, 0, -1	3	4p <sub>x'</sub> , 4p <sub>y'</sub> , 4p <sub>z</sub>
	2	2, 1, 0, -1, -2	5	4d <sub>z<sup>2</sup></sub> , 4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , 4d <sub>xy'</sub> , 4d <sub>xz'</sub> , 4d <sub>yz</sub>
	3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7	4f <sub>z<sup>3</sup></sub> , 4f <sub>xz<sup>2</sup></sub> , 4f <sub>yz<sup>2</sup></sub> , 4f <sub>xyz'</sub> , 4f <sub>z(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)'</sub> , 4f <sub>x(x<sup>2</sup>-3y<sup>2</sup>)'</sub> , 4f <sub>y(3x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)'</sub>

Para os números quânticos principais maiores que 4, poderiam, em princípio, existir outros subníveis, correspondentes a  $\ell = 4, 5, \text{ e } 6$ . No entanto, como veremos posteriormente para o caso dos átomos polieletrônicos, só são necessários os subníveis **s**, **p**, **d** e **f** para representar as configurações eletrônicas de todos os elementos naturais e artificiais conhecidos. Os formatos dos orbitais **s**, **p** e **d** são representados a seguir.



orbital s  
 $\ell = 0$

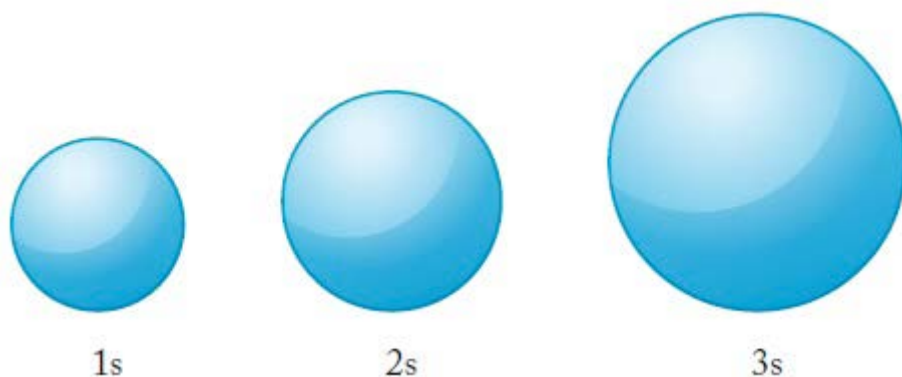
orbital p  
 $\ell = 1$

orbital d  
 $\ell = 2$

Se analisarmos os diagramas de contorno de um mesmo tipo de orbital em diferentes níveis quânticos principais – por exemplo, os do tipo **ns** –, o que se pode notar é que todos os orbitais do tipo **s** têm o mesmo diagrama de contorno. Isto é explicado pelo fato de que as soluções das partes angulares dos orbitais **ns** são sempre iguais a uma constante, embora os valores das constantes para cada valor de **n** sejam diferentes. Os diagramas de contorno são função apenas do valor de  $\ell$ , e independem do valor de **n**. Ao se ir de 1s para 2s, de 2s para 3s, e assim sucessivamente, observa-se que as superfícies externas são todas esféricas, diferindo apenas no tamanho, que cresce com o aumento do



número quântico principal  $n$ , pois a função radial associada varia com  $n$ , fazendo com que os diagramas de contorno esféricos tenham raios médios maiores, à medida que  $n$  cresce. Os orbitais do tipo  $ns$  são esquematizados a seguir, sem respeito às proporções.



No entanto, os interiores de cada uma dessas superfícies esféricas de contorno não são idênticos, pois as partes radiais das funções de onda variam com  $n$ . Detalhamentos maiores sobre esse assunto não fazem parte de nossos objetivos, uma vez que podemos discutir teoricamente a maior parte dos fenômenos químicos usando apenas o conceito de orbital e suas superfícies de contorno. Conclusões semelhantes são obtidas sobre os outros tipos de orbitais,  $np$ ,  $nd$  e  $nf$ , isto é, os diagramas de contorno de cada um desses tipos de orbitais independem do valor de  $n$ .

Uma das dificuldades de se representar os formatos dos orbitais no plano é que eles são formas geométricas tridimensionais, que sofrem a limitação de terem de ser representados em apenas duas dimensões. É importante destacar que as cores empregadas nos lobos dos orbitais representam fases da onda associada ao elétron. Em alguns textos, ao invés de cores são empregados os sinais  $+$  e  $-$ , simbolizando fases diferentes, que não devem ser associados a cargas elétricas; **a carga elétrica do elétron é sempre negativa!** Assim, os orbitais  $s$  têm apenas uma fase em toda a superfície esférica que o representa; os orbitais  $p$  têm um lobo do orbital com uma fase e o outro lobo com fase oposta; os or-

bitais **d** têm um grupo de dois lobos opostos com a mesma fase, por exemplo, **fase +**, e outro grupo de dois lobos opostos, alternado com o primeiro grupo, em que seus lobos têm agora sinais de **fase -**.

Os orbitais são as representações gráficas das componentes angulares das funções de onda do átomo monoelétrônico de hidrogênio, e nesse caso, como já dito anteriormente, são soluções exatas do sistema. O passo seguinte seria o de estender o tratamento teórico empregado ao átomo de hidrogênio para átomos polieletrônicos. No entanto, agora surge uma dificuldade que não existia no átomo de hidrogênio, em que a única interação existente é a atração eletrostática entre o núcleo positivo e o elétron negativo: já no átomo seguinte, o de hélio, com dois elétrons na camada de valência, além da atração entre cada elétron e o núcleo, surge agora a **repulsão intereletrônica** entre os dois elétrons! Essa complicação já é suficiente para tornar impossível obter soluções exatas para o sistema. Portanto, todos os resultados teóricos obtidos para átomos polieletrônicos são baseados nas soluções exatas das funções de onda do átomo de hidrogênio, nas quais se introduzem correções para levar em conta as repulsões elétron-elétron. Há vários métodos para fazer esses cálculos aproximados, todos fora do nosso alcance e objetivo, que nas últimas décadas têm se beneficiado enormemente do aumento da velocidade de processamento dos computadores. Embora todos os resultados obtidos para átomos polieletrônicos sejam aproximados, a excelente concordância entre previsões teóricas e medidas experimentais fez com que esses métodos sejam aceitos e intensamente utilizados pela comunidade científica. Pode-se dizer que a descrição probabilística da matéria é responsável por todo o entendimento que se tem atualmente sobre sistemas submicroscópicos envolvendo átomos e moléculas, sendo um dos grandes fatores do grande desenvolvimento científico que se iniciou na Física e na Química no século XX, a partir aproximadamente de 1930.

## 6.2. Configurações eletrônicas de átomos polieletrônicos

Como dito anteriormente, o tratamento teórico dos átomos polieletrônicos fornece resultados apenas aproximados. O tratamento teórico é baseado nas funções de ondas monoelétrônicas do átomo de H, sobre as quais se introduz correções para incluir as repulsões intereletrônicas existentes nos átomos polieletrônicos, mas inexistente no átomo de H.

Como consequência desse tratamento, há semelhanças e diferenças entre os resultados obtidos para o átomo de H e os átomos polieletrônicos, que são apontadas a seguir:

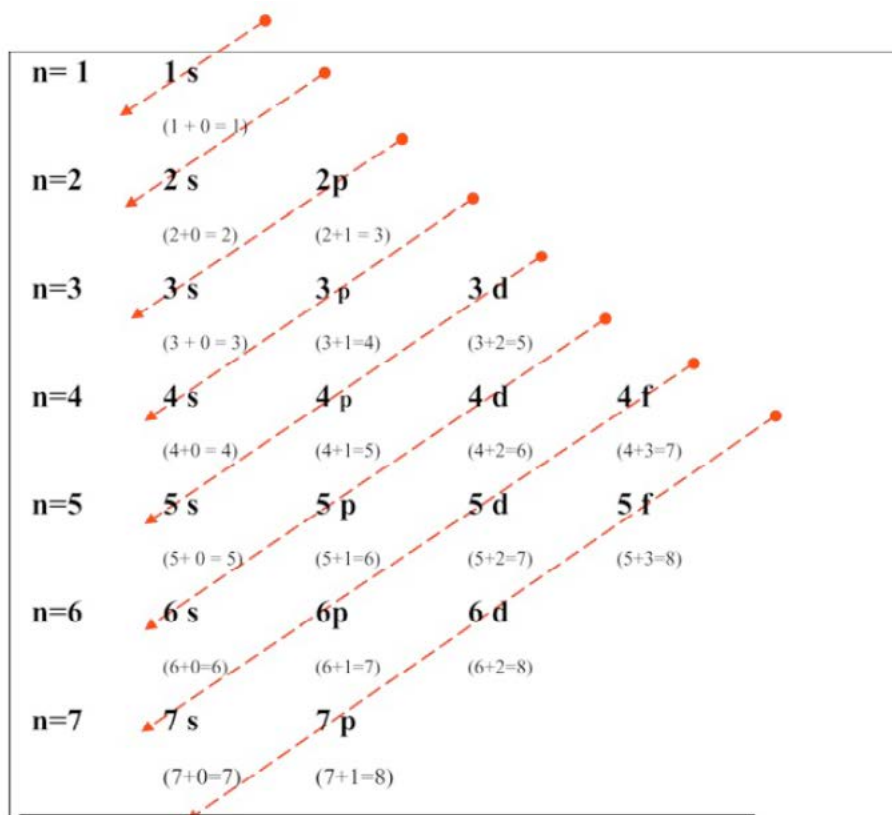
1. Os orbitais do átomo de H e dos átomos polieletrônicos têm os mesmos diagramas de contorno. A diferença é que para os átomos polieletrônicos, por eles terem carga nuclear maior que a do átomo de H, os seus orbitais atômicos estão mais próximos ao núcleo que no átomo de H.
2. As energias dos níveis energéticos, que no átomo de H é regida apenas pelo número quântico principal  $n$ , por meio da equação  $E = -\text{constante}/n^2$ , no caso dos átomos polieletrônicos segue aproximadamente a relação  $(n + \ell)$ .
3. Outra diferença refere-se à ordem de energia dos subníveis possíveis de existir em cada nível quântico principal  $n$ . Como consequência dos níveis energéticos do átomo de H dependerem apenas do valor de  $n$ , quando num nível quântico principal  $n$  houver a possibilidade de existir vários subníveis, todos os subníveis terão as mesmas energias (diz-se que os subníveis são **degenerados!**). Por exemplo, quando um elétron do átomo de H ocupa o nível  $n = 4$  (obviamente este não é o nível fundamental de menor energia do átomo, e o elétron só poderá ocupar momentaneamente esse nível se for fornecida a energia necessária para promovê-lo do nível fundamental  $n = 1$  para o nível excitado  $n = 4$ ), estão disponíveis os subníveis **4s, 4p, 4d e 4f** para alojar o elétron promovido, correspondendo aos valores permitidos de  $\ell = 0, 1, 2 \text{ e } 3$ , respectivamente. Neste caso, é indiferente qual dos subníveis degenerados será ocupado pelo elétron promovido, pois todos terão a mesma energia principal.

Se estivermos tratando de um átomo polieletrônico em que um elétron ocupa o nível  $n=4$ , os subníveis **4s**, **4p**, **4d** e **4f**, disponíveis para alojar o elétron, não mais têm a mesma energia, pois a ordem de suas energias agora é dada pela relação  $(n + \ell)$ . Com isto, a ordem de energia dos subníveis do nível 4 é governada pelo valor de  $\ell$ , sendo  $4s < 4p < 4d < 4f$ . Assim, neste caso, o elétron ocupará o subnível 4s, de menor energia.

Com base na relação  $(n + \ell)$  é montado o que normalmente se apresenta como o **Diagrama de Pauling**, apresentado a seguir, utilizado para a determinação das configurações eletrônicas dos níveis fundamentais de energia de átomos polieletrônicos. Nesse diagrama estão colocados na horizontal os números quânticos principais  $n$ , com seus respectivos subníveis, destacado em negrito, e abaixo do símbolo de cada subnível está a soma  $(n + \ell)$  para cada um deles. A ordem de energia dos subníveis segue a ordem crescente de  $(n + \ell)$ . Quando dois subníveis com diferentes números quânticos principais  $n$  têm a mesma soma para  $(n + \ell)$ , prevalece aquele subnível que tem o menor valor de  $n$ . É o que acontece, por exemplo, entre os subníveis **3p** e **4s**, ambos com  $(n + \ell = 3 + 1 = 4; \text{ e } n + \ell = 4 + 0 = 4)$ . Neste caso o subnível **3p** precede o **4s**, pelo fato de **3s** ter  $n=3$ , menor que  $n=4$  em **4s**!

Um meio prático de aplicar o diagrama é seguir as linhas paralelas que cruzam diagonalmente a listagem dos subníveis, iniciando pelo ponto vermelho da seta antes de **1s**, e seguindo a direção da seta até sua ponta. Ao chegar na ponta da primeira seta, retorne à parte superior da seta paralela seguinte, marcado por novo ponto vermelho, e siga até sua ponta, listando os subníveis que estão sob a seta, e assim sucessivamente. Pode-se notar facilmente que a ordem de subníveis resultantes segue exatamente a ordem de  $(n + \ell)$  crescente e da precedência do valor de  $n$  quando a soma é igual para diferentes subníveis. A ordem crescente de energia dos subníveis é:

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



Para se atribuir elétrons a cada um dos orbitais permitidos em cada sub-nível, e assim obter as configurações eletrônicas dos estados fundamentais dos átomos, resta ainda a observação de outro princípio quântico, o Princípio de Exclusão de Pauli, postulado pelo físico austríaco Wolfgang Ernst Pauli (1900-1958). A discussão da origem desse princípio, um dos postulados fundamentais da teoria quântica da matéria, está fora do alcance e dos objetivos de nosso curso. Expresso da maneira mais simples possível, o Princípio de Exclusão de Pauli diz que um elétron num orbital atômico não pode ter os quatro números quânticos iguais. Consideremos, por exemplo, o subnível **1s**, que só comporta um orbital, o **1s**. Se colocarmos um elétron no orbital **1s**, ele terá os seguintes números quânticos:  $n = 1$ ,  $\ell = 0$ ,  $m_\ell = 0$  e  $m_s = +\frac{1}{2}$  (atribuído arbitrariamente).

te). Se um segundo elétron for adicionado ao orbital **1s**, a única maneira de obedecer ao Princípio da Exclusão de Pauli é ter o valor de  $m_s = -\frac{1}{2}$ ! Supondo que fosse possível adicionar um terceiro elétron ao orbital, qualquer que fosse o valor de  $m_s$  que lhe fosse atribuído, haveria dois elétrons com o mesmo conjunto dos quatro números quânticos, violando assim o Princípio de Exclusão de Pauli. Logo, como consequência desse princípio, cada orbital atômico só pode acomodar 2 elétrons, um tendo  $m_s = \frac{1}{2}$ , e outro  $m_s = -\frac{1}{2}$ .

Conhecendo as relações entre cada tipo de subnível e os orbitais associados a cada um deles, podemos facilmente determinar a capacidade máxima de elétrons que podem ser acomodados em cada um deles. Os resultados estão expressos na tabela a seguir.

No. quântico secundário $\ell$	Nº de orbitais associados $(2\ell + 1)$	Tipo de orbital atômico	Número máximo de elétrons no orbital
0	1	s	2
1	3	p	6
2	5	d	10
3	7	f	14

Agora já temos todas as informações para distribuímos os elétrons de um átomo nos orbitais, em ordem crescente de energia, determinando assim as configurações eletrônicas dos estados fundamentais de energia dos átomos. A sequência de preenchimento é a prevista pelo Diagrama de Pauli, resultando na seguinte sequência:



Analisando essa sequência de preenchimento de orbitais atômicos, podemos fazer algumas generalizações:

1. Os orbitais **nd** são preenchidos com um período de atraso, só após estar completo o orbital  $(n + 1)s^2$ . Por exemplo, na sequência de preenchimento

- dada acima se pode ver que, quando aparece pela primeira vez o orbital  $d$  em  $n = 3$ , ele só começa a ser preenchido após estar completo o orbital  $4s^2$ .
2. Os orbitais  $nf$  são preenchidos com dois períodos de atraso, só após estar completo o orbital  $(n + 2)s^2$ . Isto pode ser verificado quando aparece pela primeira vez o orbital  $f$  ( $\ell = 3$ ) quando  $n = 4$ . Pela sequência de preenchimento,  $4f$  só começa a ser preenchido quando foi preenchido o orbital  $6s^2$ .

Apliquemos agora as regras para a determinação das configurações eletrônicas do estado fundamental de alguns átomos neutros. Começemos pelo átomo mais simples, o de hidrogênio, com um próton no núcleo e um elétron na eletrosfera. Para acomodar o único elétron do átomo de  $H$ , o orbital  $1s$  é suficiente, e sua configuração eletrônica é representada como  $1s^1$ . Passando para o átomo seguinte, o  ${}_2He$ , com dois prótons no núcleo e dois elétrons na camada de valência, o orbital  $1s$  ainda pode acomodar um segundo elétron, com spin oposto ao do primeiro adicionado, levando à configuração  $1s^2$ . Esse processo hipotético de construção de átomos a partir do átomo anterior, pela adição de um próton ao seu núcleo e um elétron à sua camada de valência, recebe o nome de “Aufbau” (construção, em alemão). A configuração eletrônica do novo átomo formado nesse processo é determinada pela aplicação das regras de preenchimento de orbitais.

Consideremos, a seguir, a adição de mais um próton ao núcleo de hélio, e um elétron à sua eletrosfera, formando o átomo de  ${}_3Li$ . Ao determinar a configuração eletrônica do novo átomo, não será possível acomodar o terceiro elétron no nível  $n = 1$ , pois ele só tem o orbital  $1s$ , que só comporta 2 elétrons. Logo, a configuração de  ${}_3Li$  será  $1s^2 2s^1$ .

Passemos agora para a determinação da configuração eletrônica do gás nobre  ${}_{10}Ne$ . Aplicando as regras de preenchimento teremos a seguinte configuração eletrônica para seu estado fundamental de energia:  $1s^2 2s^2 2p^6$ .

O elemento seguinte, o sódio  ${}_{11}Na$ , terá a configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . Se compararmos a configuração do sódio com a de  ${}_3Li$ , veremos que ambos os elementos têm configuração eletrônica da camada de valência do tipo  $ns^1$ , apresentando propriedades comuns (como a de reagir com a água, desprendendo hidrogênio e gerando o hidróxido correspondente). Os dois

elementos pertencem ao grupo dos metais alcalinos, caracterizados por terem configuração do tipo  $(ns)^1$ , o que lhes assegura propriedades químicas semelhantes.

Consideremos agora o elemento cálcio, de número atômico 20,  ${}_{20}\text{Ca}$ . Aplicando as regras de preenchimento de orbitais, podemos obter a configuração  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ . Em princípio, o nível 3 tem disponível os orbitais **3s**, **3p** e **3d** ( $\ell = 0, 1$  e  $2$ ), e poderia acomodar até 18 elétrons. No entanto, segundo as regras de preenchimento, para que **3d** comece a ser preenchido, o orbital **4s** deve estar preenchido. Deste modo, embora o terceiro período pudesse em princípio acomodar 18 elétrons, ele só acomoda 8 elétrons, e a partir daí começa o preenchimento do 4º período. O orbital **3d** só começará a ser preenchido no 4º período (1 período atrasado!), após ter sido preenchido **4s**<sup>2</sup>. Isto ocorre com o elemento seguinte da Tabela Periódica, com número atômico 21, o escândio,  ${}_{21}\text{Sc}$ . Sua configuração eletrônica será  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ .

A Tabela Periódica montada inicialmente por Mendeleev, tendo a massa atômica como fator de periodicidade dos elementos e a reunião dos elementos em função de apresentarem propriedades químicas semelhantes, atualmente foi reinterpretada em termos da configuração eletrônica das camadas de valência dos elementos. A posição de um elemento em um grupo da Tabela Periódica está associada ao fato de apresentarem configurações eletrônicas do mesmo tipo. Alguns grupos de elementos e as configurações eletrônicas que os caracterizam são listados a seguir.

Número do grupo na Tabela Periódica; ( ) – convenções antigas	Nome do grupo	Configuração eletrônica da camada de valência	Elementos
1 (I, IA)	metais alcalinos	$ns^1$	Li, Na, K, Rb e Cs
2 (II, IIA)	metais alcalinos terrosos	$ns^2$	Be, Mg, Ca, Sr, Ba
13 (III, IIIA)		$ns^2 np^1$	B, Al,
14 (IV, IVA)		$ns^2 np^2$	C, Si





VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 7

### Os tipos de ligações químicas do ponto de vista energético e estrutural

#### Introdução

Numa substância real geralmente há uma forma de ligação química predominante, como, por exemplo, a ligação covalente existente numa molécula isolada de  $H_2$ , molécula formada por dois átomos de hidrogênio (H) idênticos. Quando em baixa pressão e temperatura elevada, cada molécula de  $H_2$  está praticamente isolada, não sofrendo interações significativas com as moléculas vizinhas, muito distantes umas das outras. Neste caso, a energia de estabilização da molécula isolada em relação aos seus átomos constituintes é essencialmente de origem covalente, proveniente das interações dos dois elétrons do par eletrônico com os núcleos atômicos da molécula.

Para a molécula isolada HCl no estado gasoso, embora a energia de estabilização global da substância em relação aos seus átomos constituintes ainda seja de caráter predominantemente covalente, há uma contribuição significativa (cerca de 16% do total) devido às formas de caráter iônico existentes na

molécula e às diferenças de eletronegatividades existente entre os átomos de hidrogênio e cloro que formam a molécula.

A descrição dos tipos de ligações química a partir de um caso real, em que a energia de estabilização global geralmente envolve contribuições de diferentes tipos, é um assunto complexo. Caso fosse abordado um sistema real para introduzir o assunto, essa escolha o tornaria muito complicado para uma abordagem inicial. Assim, por motivos puramente didáticos vamos iniciar nossa descrição dos tipos de ligações químicas a partir de modelos ideais, cujas características gerais já foram descritas na parte I. Nesses sistemas ideais, as interações que estabilizam uma substância numa determinada condição são praticamente de um só tipo – ou covalente, ou iônica, ou metálica, ou intermolecular –, seguindo as características gerais já vistas anteriormente para cada uma delas.

### 7.1. Teorias da ligação covalente em moléculas isoladas: Teoria da Ligação de Valência (TLV) e Teoria do Orbital Molecular (TOM)

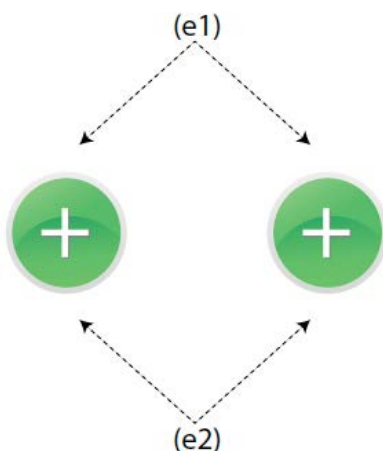
Como já visto anteriormente na parte II, as formas geométricas ao redor do átomo central de moléculas isoladas (ou ao redor de átomos de carbono em uma cadeia carbônica de um composto orgânico) podem ser previstas com relativa facilidade e razoável aproximação em relação aos dados obtidos experimentalmente, através da aplicação das regras da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência (TRPECV) às fórmulas de Lewis do compostos.

Resta, então, entender porque o compartilhamento de pares eletrônicos entre os átomos que formam a molécula leva à estabilização da molécula em relação aos átomos isolados que a formam. Como em todo processo espontâneo que ocorre na natureza, a formação da molécula estável deve ser acompanhada de um abaixamento de energia da molécula formada em relação aos seus átomos constituintes isolados.

Na tentativa de entender o que ocorre quando uma molécula é formada, consideremos a formação da molécula mais simples que existe, a molécula de  $H_2$ , a partir de dois átomos de H isolados. Cada átomo de H tem um único próton no núcleo, e um único elétron em sua eletrosfera, que em seu estado

fundamental de energia está localizado num orbital atômico  $1s$ , de geometria esférica. Por simplicidade de representação, ao invés de usar uma esfera para representar os orbitais  $s$ , vamos utilizar a projeção de um corte da esfera ao longo de seu diâmetro no plano, o que resulta num círculo.

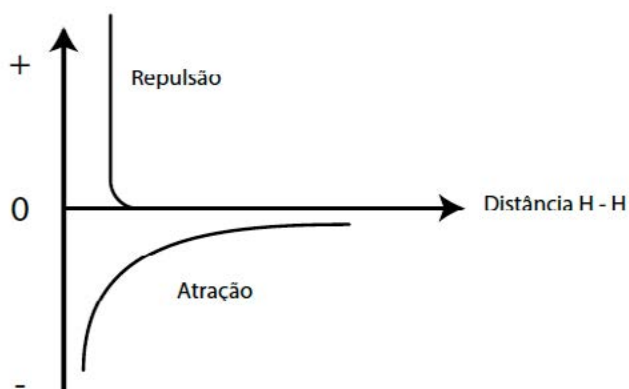
Consideremos que inicialmente os dois átomos de H, designados arbitrariamente como 1 e 2, estão separados por uma distância infinita entre seus núcleos, de modo que o elétron do átomo 1 ( $e_1$ ) só sofre atração do núcleo 1, e o elétron 2 ( $e_2$ ) só é atraído pelo núcleo 2. A energia dessa situação de separação é tomada arbitrariamente como sendo o zero de energia. Agora, num processo mental, imaginemos que os dois núcleos se aproximam por uma distância menor que a inicial, de modo que cada elétron passe a sofrer a atração simultânea dos dois núcleos. Essa situação é esquematizada a seguir.



Atração simultânea dos elétrons pelos dois núcleos dos átomos de H na molécula  $H_2$

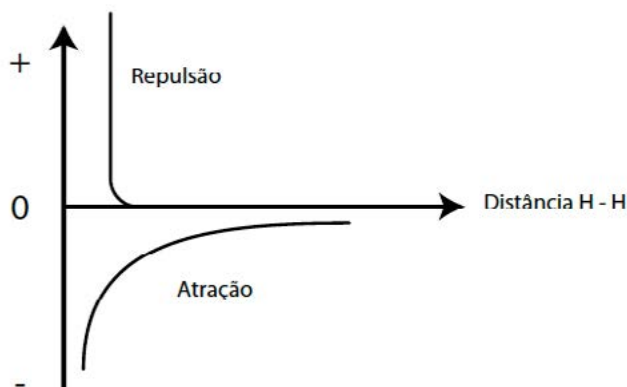
Como consequência da atração simultânea de cada elétron pelos dois núcleos, deve haver um abaixamento da energia potencial do sistema em relação ao zero arbitrário estabelecido para o sistema (separação infinita entre os núcleos dos átomos de H). Para a Química, na descrição de um sistema sob estudo, o que interessa é sua energia interna. Por convenção, sempre que, como

resultado de uma interação, a energia interna do sistema abaixa, desprendendo energia para o ambiente, a esta energia é atribuído sinal negativo. Se o processo hipotético for continuado, espera-se que haja um decréscimo contínuo da energia interna do sistema devido à interação entre os elétrons e os núcleos à medida que diminui a separação entre os núcleos dos átomos que formam a molécula de  $H_2$ . Será que essa estabilização aumenta indefinidamente, à medida que a distância de separação entre os núcleos dos átomos de H diminui? Obviamente que não, pois os átomos de H ocupam volume no espaço, e quando as distâncias entre os núcleos se tornam pequenas, as interações de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo começam a aumentar rapidamente. Pela convenção adotada, as interações de repulsão, por resultarem em aumento da energia interna do sistema, têm sinal positivo. Representando essas contribuições – atração elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo num gráfico de energia vs distância de separação entre os núcleos dos átomos de H, temos a situação esquematizada a seguir.



Interações de atração e repulsão na molécula de  $H_2$

Como resultado global das interações de atração e repulsão existentes na molécula de  $H_2$  obtém-se a curva de potencial esquematizada a seguir.



Curva representando a interação energética total na molécula  $H_2$

Nessa curva de energia total nota-se que há um ponto de energia mínima, com valor de  $-458,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a molécula  $H_2$ , que é exatamente a distância entre os núcleos dos átomos de H em uma molécula de  $H_2$ , a distância de ligação H – H, igual a 74,2 pm.

A curva resultante descreve a situação quando os dois orbitais **1s** dos átomos de H se aproximam, com os elétrons tendo spins opostos, obedecendo assim ao Princípio de Exclusão de Pauli. Nessa situação, as densidades eletrônicas associadas aos dois átomos de H interagem e se somam, resultando no aumento da densidade eletrônica na região entre os seus núcleos. Esse reforço da densidade eletrônica na região internuclear corresponde exatamente à formação da ligação química, na qual a densidade eletrônica localizada nessa região é atraída simultaneamente pelos dois núcleos.

Há outra possibilidade de aproximação dos dois átomos de H, que é a dos elétrons terem os mesmos spins. Nessa situação, o Princípio de Exclusão de Pauli não é obedecido, não há aumento de densidade eletrônica na região entre os núcleos, e não há estabilização energética do sistema em relação aos átomos inicialmente isolados.

A descrição da formação da ligação química pelo recobrimento das densidades eletrônicas dos elétrons contidos nos orbitais das camadas de valência dos átomos que formam a molécula, geralmente é descrita por duas aborda-

gens, que levam a resultados praticamente equivalentes em seus aspectos gerais: a Teoria da Ligação de Valência (TLV) e a Teoria do Orbital Molecular (TOM).

As duas teorias descrevem o processo que ocorre na formação da molécula a partir dos átomos isolados, com base em seus postulados básicos, alguns coincidentes e outros não, envolvendo aspectos qualitativos e quantitativos. Os aspectos qualitativos do processo envolvem tópicos como a determinação de quais são os orbitais atômicos das camadas de valência dos átomos que reúnem condições de interagirem dentro da geometria molecular, resultando em aumento da densidade eletrônica total na região compreendida entre os núcleos, estabilizando assim a molécula em relação aos seus átomos separados. Os aspectos quantitativos envolvem cálculos das densidades eletrônicas em cada ponto da molécula, da energia de ligação da molécula, de propriedades físico-químicas como energias de ionização, espectros de emissão e absorção, e a validação do modelo pela comparação entre as previsões teóricas e os dados experimentais medidos para cada grandeza.

Dos dois aspectos envolvidos na descrição das moléculas, devido à complexidade matemática existente na abordagem quantitativa, fora dos objetivos de nossa disciplina, abordaremos apenas os aspectos qualitativos do problema. Felizmente, a abordagem qualitativa, mesmo sendo mais simples, permite-nos ter uma visão surpreendente sobre a formação da ligação química, permitindo prever estabilidades, formas geométricas, propriedades magnéticas e elétricas, tendências e explicação de propriedades, dentre outros aspectos.

Na abordagem qualitativa que se segue sobre essas teorias de ligação e seus modelos, pretende-se mostrar os princípios gerais em que se baseiam cada uma delas, suas semelhanças e diferenças, suas aplicações e sua comparação entre as previsões teóricas e dados experimentais, suas vantagens e desvantagens, assim como os limites de suas aplicações.

## 7.2. Alguns comentários sobre modelos científicos e seus usos

Nessa altura, antes de começarmos a utilizar modelos científicos, é importante destacar que eles diferem fundamentalmente de modelos filosóficos, como os empregados pelos antigos filósofos gregos para explicar as propriedades da matéria e do cosmo, em vários aspectos. Um modelo filosófico é baseado apenas na lógica e na razão.

Um modelo científico só tem validade, e é aceito e utilizado pela comunidade científica, quando preenche uma série de requisitos, dentre os quais podemos citar: (i) capacidade de explicar os dados disponíveis na época em que foi proposto; (ii) capacidade de prever dados novos, e explicar dados não previstos e não disponíveis na época de sua proposição; e, (iii) principalmente, que suas previsões teóricas sejam comprovadas por medidas experimentais. Quando um modelo não consegue explicar observações novas que surgiram, inicialmente seus postulados básicos são revistos e adaptados. Se com essas modificações o modelo consegue se adaptar à nova realidade existente, ele continua a ser aceito e utilizado pela comunidade científica, constituindo o que na terminologia de Thomas Kuhn (2009) é denominado [ref. 22] paradigma. Caso haja uma incompatibilidade fundamental que não possa ser conciliada com os novos dados por pequenas revisões, o modelo é eventualmente abandonado por outro, ou, ao menos, são delimitados os limites de sua aplicação. Quando o modelo é abandonado por outro, baseado em postulados divergentes dos anteriores, temos o que Kuhn (2009) denominou de quebra de paradigma. Um exemplo típico de quebra de paradigma é o do início da [ref. 15] Física Quântica, no começo do século XX, quando se verificou que o princípio da energia contínua da [ref. 10] Física Clássica não conseguia explicar fenômenos relacionados com o mundo submicroscópico dos átomos, sendo substituído pela energia quantizada e descontínua proposta por Planck para explicar propriedades do átomo. Após a proposição da Física Quântica, a Física Clássica foi abandonada? Neste caso, é óbvio que não! A Física Clássica continua prevendo com precisão o movimento de planetas e naves espaciais, descrevendo o movimento de mísseis e grãos de poeira, calculando a relação entre eletricidade e magnetismo, e outros conhecimentos científicos envolvidos no nosso cotidiano, todos relacionados

com o mundo macroscópico. No entanto, sabe-se hoje que seus princípios falham na descrição do mundo atômico, tendo de ser substituído neste limite pelos princípios da Física Quântica.





VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 8

### A descrição da ligação covalente pela Teoria da Ligação de Valência (TLV)

A Teoria da Ligação de Valência (TLV) explica a formação da ligação pelo aumento da densidade eletrônica na região entre os núcleos que compartilham, no mínimo, um par de elétrons. Por isto, ela se preocupa apenas com a situação em que o Princípio de Exclusão de Pauli é obedecido, com os elétrons das nuvens eletrônicas que interagem tendo spins opostos. Obviamente, a TLV também tem uma descrição matemática relacionada com o cálculo do recobrimento dos orbitais das camadas de valência dos átomos que formam a molécula e da energia de estabilização resultante dos processos. No entanto, como já dito anteriormente, serão abordados apenas seus aspectos qualitativos.

Resumindo, os princípios básicos da TLV são os seguintes:

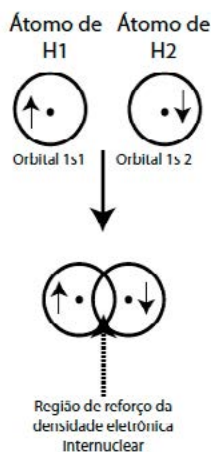
- 1) A formação da ligação covalente ocorre pela interação entre os orbitais atômicos das camadas de valência dos átomos que compõem a molécula, que apresentem energias próximas e condições de simetria adequadas para a interação.

2) A ligação química é associada à formação de pares de elétrons compartilhados entre átomos adjacentes que formam a molécula.

3) Os elétrons que compõem o par compartilhado entre átomos adjacentes obedecem ao Princípio de Exclusão de Pauli, isto é, estão emparelhados, tendo spins opostos.

4) A formação da ligação química ocorre como consequência do recobrimento dos orbitais atômicos das camadas de valências dos átomos que compõem a molécula, resultando em aumento da densidade eletrônica na região entre os núcleos.

Talvez seja mais fácil entender os princípios anteriores estudando a formação da molécula de  $H_2$ , a partir da interpenetração dos orbitais esféricos **1s** de dois átomos de H, cada orbital contendo um elétron. A situação é esquematizada a seguir, com os círculos representando os orbitais **1s** dos átomos de H, os pontos centrais representando a posição dos núcleos dos átomos de H, e as setas os spins de cada elétron.



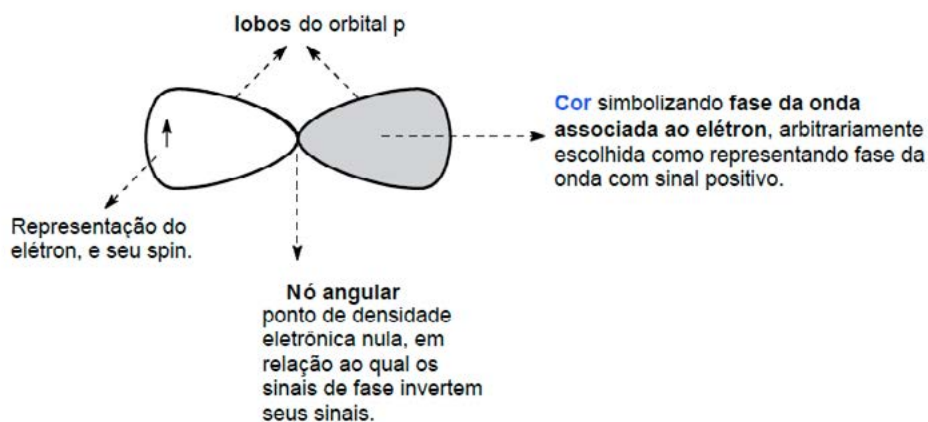
Recobrimento dos orbitais 1s dos átomos de H na região internuclear da molécula de  $H_2$ , formando uma ligação sigma

A molécula é estabilizada pelo reforço da densidade eletrônica na região internuclear, reforço este que ocorre devido à soma das densidades eletrônicas originais de cada átomo de H, que agora fazem parte da molécula. Um conceito da TLV, derivado da associação da formação da ligação covalente a pares de elétrons, é o de [ref. 21] ordem de ligação. Para o caso da formação da molécula de  $H_2$ , com um par de elétrons compartilhados, a ordem de ligação é igual a 1. Isto significa que ocorre a formação de uma ligação simples entre os átomos de H. Com a formação da ligação por compartilhamento de par eletrônico pelos dois átomos de H, cada um deles tem completada sua capacidade máxima de acomodar elétrons, igual a 2 ( $2 \times 1^2 = 2$ , previsto para um elemento do primeiro período).

Consideremos outro exemplo, agora envolvendo um elemento do segundo período da Tabela Periódica, o flúor, com número atômico 9, e a molécula diatômica estável  $F_2$ , que ele pode formar. Começamos com a determinação da configuração eletrônica do átomo de flúor. A partir das regras já conhecidas, sabemos que sua configuração eletrônica é  $1s^2 2s^2 2p^5$ , que também pode ser representada pela notação **He]**  $2s^2 2p^5$ , com o símbolo **He]** representando a configuração de camada cheia do gás nobre anterior. O passo seguinte é encontrar, dentre os subníveis da camada de valência dos átomos, se há algum orbital que ainda não esteja preenchido e, portanto, disponível para formar uma ligação covalente por compartilhamento de elétron com outro átomo. A análise do caso do flúor, com configuração da camada de valência  $2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$  mostra facilmente que apenas o seu orbital  $2p_z$  ainda não está completo, e pode formar ligação com outro átomo. (*Observação:* a escolha dos rótulos dos orbitais **p** preenchidos e vazios é totalmente arbitrária; normalmente se escolhe o orbital na direção z como sendo o semipreenchido, porque é usual considerar-se o eixo z como o de formação da ligação química numa molécula diatômica.)

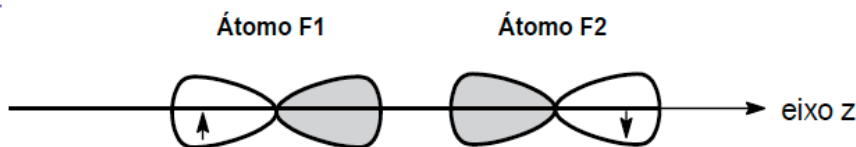
Antes de analisar o processo hipotético de formação da molécula  $F_2$ , vamos recordar algumas características fundamentais de cada um dos três orbitais presentes num subnível **p**. Cumpre lembrar que os contornos dos orbitais **p**, assim como o de todos os outros orbitais, são na realidade superfícies tridimensionais. Nos casos dos orbitais **p**, suas funções angulares são parecidas com

a forma que se obtém unindo duas berinjelas pelos seus lados menores. Por facilidade de representação, as superfícies de rotação são representadas pelas projeções no plano do papel do corte realizado na direção do eixo z. Em relação aos orbitais **s**, as funções angulares dos orbitais **p** têm diferenças marcantes, apresentando em suas funções de onda um [ref. 17] nó angular (um plano nodal, para ser exato), não presente nos orbitais **s**. A presença de um plano nodal angular significa que as superfícies que representam a parte angular da função de onda têm sinais de fase opostos em relação a cada um dos lados do plano nodal. Nas representações empregadas, as fases diferentes são representadas por cores de preenchimentos diferentes. (*Lembre-se: os sinais empregados nos diagramas que representam os orbitais simbolizam apenas fases das ondas associadas ao elétron, e não cargas elétricas; a função de onda como um todo representa o elétron ligado ao núcleo, que tem sempre carga elétrica negativa.*) O nó angular encontra-se no ponto em que as duas superfícies se tocam, com densidade eletrônica nula, ponto em relação ao qual os sinais das fases de ondas se invertem. O núcleo de cada átomo de flúor está localizado exatamente sobre o nó angular. Essas características dos orbitais **p** e seus significados são detalhados no esquema que se segue.



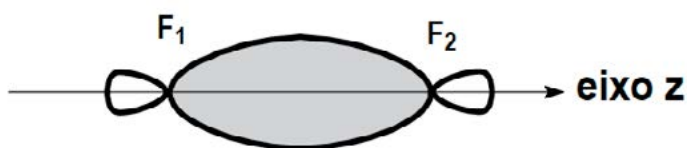
Características de um orbital p. Representação no plano

A situação inicial do processo hipotético de formação da ligação covalente para formar a ligação F-F pela interação dos orbitais  $2p_z$  de cada átomo de flúor, adotando arbitrariamente o eixo z como sendo o de formação da ligação covalente, é esquematizada a seguir.



Orbitais  $p_z$  de flúor, antes de interagirem, para formar a molécula  $F_2$

Consideremos a aproximação dos núcleos dos átomos de F na direção z, até que os lobos dos seus orbitais se interpenetrem. Como as funções de ondas associadas aos dois elétrons contidos nos dois orbitais têm o mesmo sinal de fase, ocorre aumento da densidade eletrônica na região dos núcleos, resultando na formação da ligação simples que estabiliza a molécula  $F_2$ . A situação está esquematizada a seguir, onde F1 e F2 simbolizam as posições dos núcleos dos átomos de flúor que formam a molécula  $F_2$ .



Formação de ligação simples entre dois átomos de flúor, pela interação de dois orbitais  $p_z$

Analisando o esquema de orbitais resultantes, observamos que:

1) Com o compartilhamento de um par de elétrons pelos dois átomos de F, cada átomo de flúor completa sua capacidade máxima de acomodar elétrons em sua camada de valência, igual a 8 ( $2 \times 2^2 = 8$ , máximo para um elemento do segundo período).

2) Há aumento da densidade eletrônica na região internuclear, devido à sobreposição e reforço das densidades eletrônicas dos orbitais dos átomos de F, à custa da diminuição da densidade eletrônica fora da região internuclear.

3) A molécula  $F_2$  é estabilizada em relação aos átomos de F isolados que a formam por uma ligação simples, tendo uma ordem de ligação igual a 1.

4) No diagrama resultante, que representa o orbital molecular formado no processo, a função de onda resultante tem simetria de rotação em torno do eixo z, o eixo de ligação. Isto significa que não ocorre alteração de forma e sinal da função ao se efetuar rotação por qualquer ângulo em torno do eixo z. Quando isto ocorre, diz-se que a ligação formada é do tipo *sigma*, representada pela letra grega correspondente,  $\sigma$ . Uma ligação simples é sempre do tipo sigma.

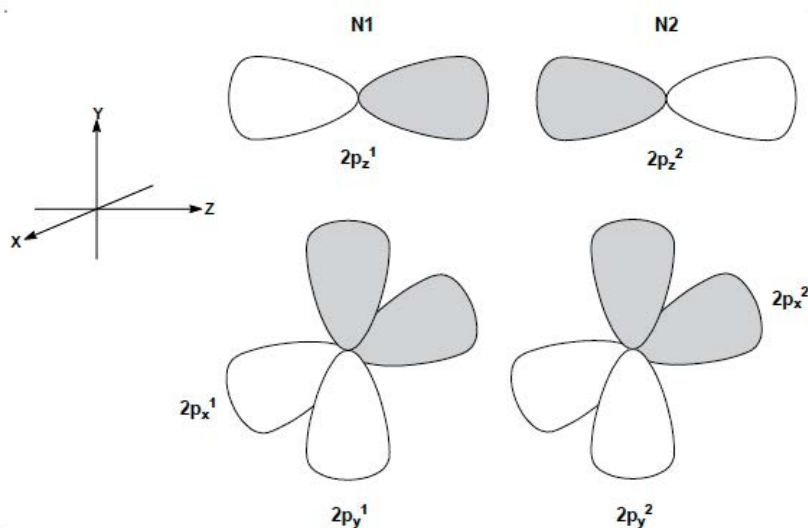
Vamos analisar agora outro caso, para apresentar outro aspecto da descrição da formação da ligação covalente pela abordagem da TLV, o da formação da molécula estável  $N_2$  a partir da interação entre os orbitais da camada de valência de dois átomos de nitrogênio, número atômico 7. Como já discutimos o processo com detalhes nos casos anteriores, vamos nos deter apenas no que houver de diferente no presente caso, e ir diretamente ao diagrama que representa a situação final.

Configuração eletrônica do átomo:  ${}_7N - 1s^2 2s^2 2p^3$

Configuração eletrônica da camada de valência:  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

A diferença em relação ao caso da molécula  $F_2$  é que nessa molécula cada átomo de F possui apenas um orbital atômico semipreenchido em sua camada de valência. Com isso, só há condições de ocorrer a formação de uma única ligação química, por compartilhamento de um par eletrônico na direção

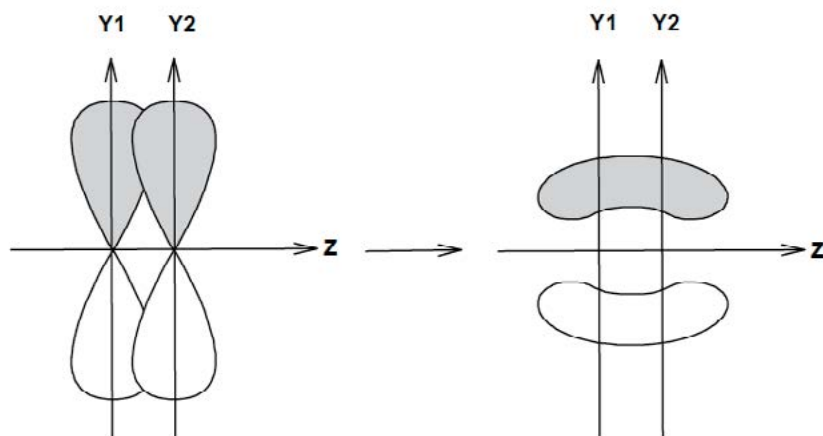
que une os núcleos dos átomos, arbitrariamente convencionado como z. No presente caso, cada átomo de N, com 5 elétrons na camada de valência, pode formar três ligações a partir de seus orbitais **2p** semipreenchidos, completando assim a capacidade máxima de acomodar elétrons para um elemento do segundo período. A situação dos orbitais atômicos **2p** das camadas de valência dos átomos de nitrogênio, e o sistema de coordenada adotada para os orbitais atômicos que se combinarão para formar a molécula diatômica  $N_2$  são apresentados no esquema a seguir. Para evitar dificuldades de visualização, os orbitais, todos pertencentes aos mesmos átomos de N, foram separados em dois conjuntos, um na direção z, e o outro nas direções x e y.



Orientação dos orbitais atômicos dos átomos de N que formarão a molécula  $N_2$

Adotada essa orientação, na direção z será formada uma ligação do tipo sigma, exatamente como no caso de  $F_2$ , razão pela qual não repetiremos o procedimento aqui. As diferenças no presente caso surgem nas direções x e y. Se considerarmos, por exemplo, a situação na direção y, os orbitais  $2p_y^1$  e  $2p_y^2$  só

podem interagir lateralmente, resultando no aumento das densidades eletrônicas na região internuclear, conforme mostrado no esquema a seguir.



Interação lateral entre os orbitais  $p_y$  dos átomos de N, originando uma ligação do tipo  $\pi$

Como se pode visualizar facilmente, se a combinação resultante for girada  $180^\circ$  em torno do eixo  $z$ , não há mais simetria de rotação em torno do eixo da ligação F – F, pois as fases das nuvens eletrônicas acima e abaixo do plano  $xz$  têm sinais opostos. Diz-se que o plano  $xz$  é um [ref. 23] plano nodal da combinação molecular resultante. Quando isto ocorre, diz-se que a ligação formada é do tipo  **$\pi$** , representada pela letra grega correspondente,  **$\pi$** . Como a interação entre os orbitais atômicos ocorre na direção  $y$ , mais especificamente no plano  $yz$  (o plano da folha), o orbital que resulta nessa combinação de orbitais atômicos é denominado  **$\pi_y$** .

A análise da interação que ocorre nas direções  $X1$  e  $X2$  mostra que uma situação semelhante ocorre também no plano  $xz$ , a direção perpendicular ao plano da página. A combinação resultante tem um lobo resultante com a fase da onda com um sinal na frente do plano do papel, e um lobo atrás do plano da folha, com o sinal de fase oposto em relação ao primeiro. Novamente, a combinação resultante é também do tipo  **$\pi$** , e o orbital resultante é denominado  **$\pi_x$** .



Um balanço global das interações que ocorrem na formação da molécula de  $N_2$  a partir da combinação dos orbitais semipreenchidos dos átomos de N que a formam, mostra a formação de três tipos de interações, uma  $\sigma$  e duas  $\pi$ , cada uma contendo um par de elétrons compartilhado. Uma das interações ocorre na direção z, a direção do eixo internuclear, sendo uma de natureza  $\sigma$ , e as outras duas nos plano xz e yz, de natureza  $\pi$ , denominadas  $\pi_x$  e  $\pi_y$ , respectivamente. Deste modo, a formação da molécula de  $N_2$  envolve a formação de três pares eletrônicos, resultando numa ordem de ligação igual a 3, uma **ligação covalente tripla**. A configuração eletrônica da molécula de  $N_2$  pode também ser representada de forma mais simples, sem especificar a combinação dos orbitais que a originam, através do emprego da estrutura de Lewis correspondente.



Como dito anteriormente, a concordância das previsões feitas por uma teoria com os dados experimentais obtidos para os sistemas sob estudo é o critério empregado para testar a validade de uma teoria. Embora apenas do ponto de vista qualitativo, vamos testar se a descrição da formação de ligação em moléculas diatômicas discutidas até o momento pela abordagem da TLV para as moléculas de  $F_2$  e  $N_2$  estão de acordo com algum dado medido experimentalmente, por exemplo, suas distâncias de ligação. Pela descrição da TLV, as moléculas diatômicas  $F_2$  e  $N_2$  têm ordens de ligação iguais a 1 e 3, correspondendo a ligações simples e tripla, respectivamente. Desse modo, com base nesses resultados, espera-se que a ligação N – N seja mais forte que a ligação F – F; com base nos resultados obtidos pela TLV, pode-se prever que a distância de ligação N – N < F – F, uma vez que espera-se que uma ligação tripla seja mais forte que uma ligação simples. Uma consulta rápida às tabelas de distâncias de ligação medidas experimentalmente para as moléculas  $N_2$  e  $F_2$ , facilmente encontradas na literatura, mostra que essas distâncias são iguais a 110 e 142 pm (1 pm = 1 picômetro =  $10^{-12}$  m), para N – N e F – F, respectivamente. Essa ordem

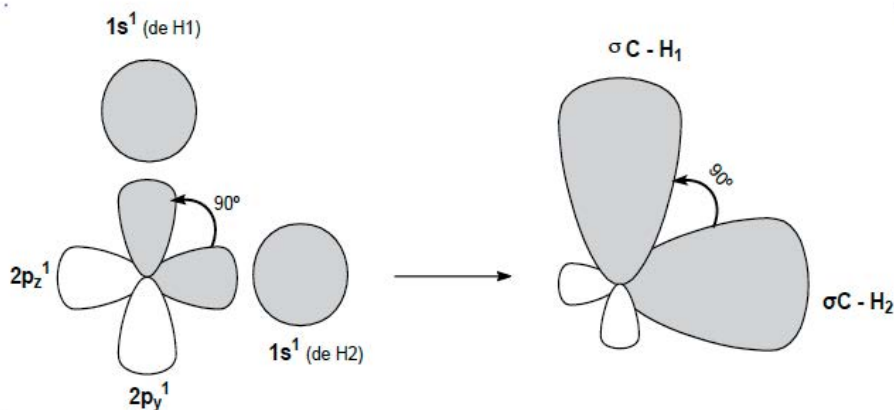
é exatamente a prevista a partir dos resultados das ordens de ligação obtidos pela TLV! Embora num nível bastante qualitativo, essa concordância entre a teoria e a prática é uma evidência que dá suporte aos princípios empregados pela TLV na descrição da formação das duas moléculas abordadas, pelo menos com base nos dados considerados até o momento.

### 8.1. A descrição da formação da molécula de $\text{CH}_4$ pela Teoria da Ligação de Valência

As estruturas eletrônicas das camadas de valência dos átomos de C e H que formam a molécula de  $\text{CH}_4$ , são: átomo de  ${}_6\text{C} - \text{He}] 2s^2 2p_z^1 2p_y^1$  – e átomo de  ${}_1\text{H} - 1s^1$ .

Aplicando as regras simples da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência (TRPCEV) à molécula  $\text{CH}_4$ , pode-se facilmente determinar que a molécula, com um número total de 8 elétrons nas camadas de valência dos átomos que a formam, terá 4 quatro pares de elétrons compartilhados. A partir do número de pares de elétrons igual a 4, pode-se prever a geometria molecular de um tetraedro regular para a molécula  $\text{CH}_4$ . Para essa geometria molecular está previsto que todas as distâncias de ligação C – H são iguais, o mesmo devendo ocorrer com os ângulos H – C – H, que devem apresentar o valor de  $109^\circ 28'$ , esperado para um tetraedro regular. Essas previsões são totalmente comprovadas por medidas experimentais dessas grandezas.

Com base nessas informações, vamos agora aplicar os princípios da TLV empregados até agora para discutir a formação da molécula estável  $\text{CH}_4$ , de geometria tetraédrica regular. Partindo da configuração eletrônica da camada de valência do átomo de carbono central em seu estado fundamental,  $2s^2 2p_z^1 2p_y^1$ , verifica-se facilmente que há apenas dois orbitais atômicos semipreenchidos, cujos lobos estão a  $90^\circ$  um do outro. Se a configuração da camada de valência do átomo de C central no seu estado fundamental de energia for utilizada para justificar a formação da molécula entre o C e H, estaria prevista a formação de uma molécula com composição  $\text{CH}_2$ , e ângulo H – C – H igual a  $90^\circ$ , como esquematizado a seguir.



Esquema de interações que ocorreriam entre C e H, caso fosse utilizado o estado fundamental do átomo de C na formação das ligações]

Obviamente, essas previsões estão em total desacordo com os dados experimentais, e mesmo com previsões corretas feitas por abordagens mais simples, como a da TRPECV! O que está ocorrendo? Esse é um exemplo típico de uma inadequação de um modelo simples e restritivo como a TLV para explicar uma situação que está longe de ser simples, que é o da formação da ligação química.

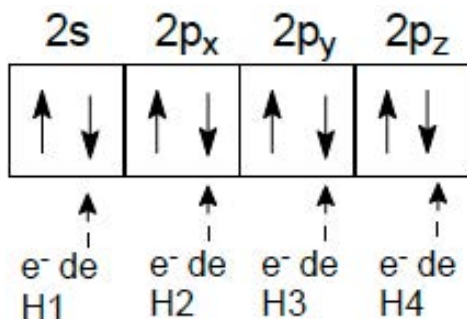
Para harmonizar suas previsões com os dados experimentais, a TLV postula que no caso do átomo de carbono envolvido na formação da molécula  $\text{CH}_4$ , não é o seu estado fundamental da camada de valência que participa do processo, mas sim um “estado excitado virtual” (um estado que é postulado, mas que não pode ser isolado e estudado independentemente) de maior energia. A formação desse estado excitado envolve a promoção de um elétron originalmente presente no orbital  $2s$  para o orbital  $2p$  vazio. Esse estado tem a configuração  $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ , ou, pela representação alternativa na forma de “casinhas” representando os orbitais, mostrada a seguir.



Camada de valência do  
átomo de C central em  $\text{CH}_4$

Representação do suposto estado excitado do átomo de carbono, utilizado na formação de  $\text{CH}_4$

Usando o estado excitado do átomo central de carbono, pode-se justificar a formação das 4 ligações C – H, pois agora cada átomo de H pode emparelhar seus elétrons com os provenientes do átomo de C, que semipreenchem os orbitais do estado excitado. A interação é esquematizada a seguir.



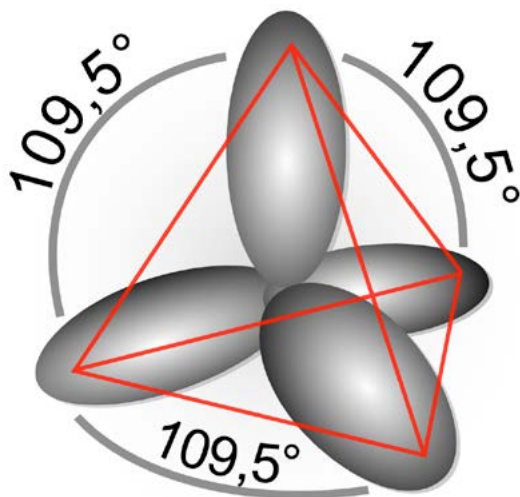
Representação da formação das ligações C – H em  $\text{CH}_4$ , através do compartilhamento de pares de elétrons entre C e H, utilizando o estado excitado de C

Se a suposição de que o estado excitado do átomo de carbono que atua na formação da molécula  $\text{CH}_4$  é capaz de justificar a formação de 4 ligações C – H não consegue explicar a equivalência dessas ligações, e nem os ângulos de ligação H – C – H. A razão dessas discrepâncias são facilmente entendidas como decorrentes de se ter dois tipos de orbitais diferentes envolvidos no estado excitado virtual postulado: um orbital **s** de simetria esférica, e três orbitais **p**, cujos lobos formam ângulos de  $90^\circ$  entre eles.

Para tornar todas as ligações equivalentes, a TLV postula que os orbitais do estado excitado virtual se misturam através de um processo denominado [ref. 12] hibridação de orbitais atômicos. A hibridação de orbitais atômicos é, na realidade, a combinação dos orbitais atômicos de um mesmo átomo, gerando igual número de orbitais híbridos. Os orbitais híbridos formados no processo de combinação são todos iguais, e cada um deles tem a mesma contribuição percentual dos orbitais atômicos cuja mistura o originou. Eles tendem a manter o máximo afastamento possível, de modo a minimizar as repulsões entre os pares de elétrons que os ocupam. Outra característica deles é que só podem formar ligações do tipo sigma, ao longo de cada direção do espaço ocupado pelos orbitais.

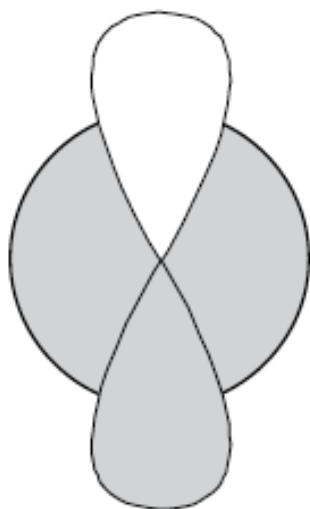
Uma pergunta que costuma aparecer a essa altura sobre o processo de hibridação é: se a formação do “estado excitado virtual” implica na promoção de um elétron, envolvendo gasto de energia, que vantagem há no processo de hibridação? A resposta é que com a hibridação do átomo de C central, ele pode formar quatro ligações CH, em vez de somente duas caso a interação ocorresse em sua camada de valência no estado fundamental. A formação das duas ligações CH adicionais compensa plenamente, do ponto de vista energético, o eventual gasto inicial de energia para formar o “estado excitado virtual”.

Vamos ver o significado de cada um dos termos empregado até agora, usando o caso concreto da formação dos 4 orbitais híbridos obtidos pela mistura dos 4 orbitais atômicos do estado excitado do átomo de carbono na formação da molécula  $\text{CH}_4$ . Os 4 orbitais híbridos obtidos nessa mistura são representados pela sigla  $\text{sp}^3$ , que significa que foram formados pela mistura de um orbital **s** e 3 orbitais **p**, todos do átomo de carbono central. Como foram misturados um total de 4 orbitais atômicos, diz-se que cada híbrido  $\text{sp}^3$  tem 25% de caráter **s** [1 orbital de um total de 4 orbitais misturados =  $(1/4) \times 100 = 25\%$ ], e 75% de caráter **p** [3 orbitais de um total de 4 orbitais misturados =  $(3/4) \times 100 = 75\%$ ]. Os 4 orbitais híbridos equivalentes do tipo  $\text{sp}^3$ , com os respectivos ângulos, são mostrados no esquema que se segue.



Orbitais híbridos  $sp^3$  do átomo de carbono

Como o processo de combinação de 4 orbitais atômicos para formar os 4 orbitais híbridos  $sp^3$  é difícil de representar espacialmente, escolhemos utilizar o processo mais simples de mistura de apenas dois orbitais, um **s** e um **p**, para ilustrar o processo de formação de 2 orbitais híbridos do tipo **sp**. A situação escolhida é representada a seguir.



Representação da combinação de um orbital s e um orbital p do átomo de carbono

Consideremos a situação representada no esquema no tocante às fases das funções de onda que representam os orbitais atômicos que se combinam, ambos provenientes do mesmo átomo central. Devido às interações entre as fases das ondas associadas aos orbitais, ocorre reforço da densidade eletrônica em um dos lobos do orbital **p** e a diminuição do lobo oposto, como mostrado no esquema a seguir.



Representação de um orbital híbrido sp de um átomo de carbono

Considerando que as fases da função de onda **p** sejam mantidas, e a fase da função de onda **s** seja invertida, situação que tem a mesma probabilidade de ocorrer que a anterior, haverá a formação de um orbital híbrido exatamente idêntico ao anterior, só que com orientação oposta.

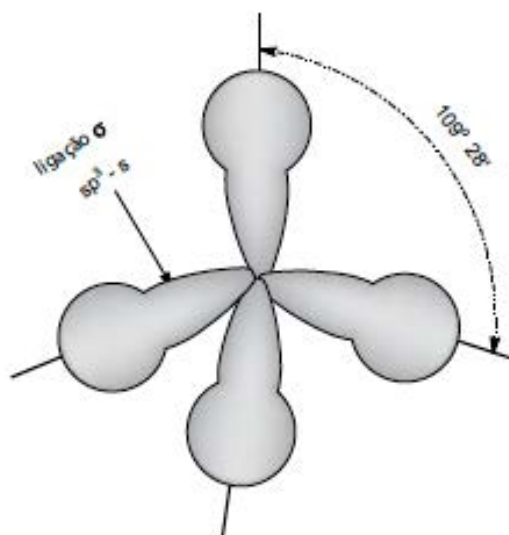
Como misturamos dois orbitais atômicos, são gerados dois orbitais híbridos idênticos, no caso denominados de orbitais híbridos **sp**, exatamente por estarem envolvidos um orbital **s** e um orbital **p** no processo de mistura. Como os orbitais híbridos **sp** formados se orientam no espaço? A resposta é: adotando a orientação linear, minimizando desse modo as repulsões intereletrônicas entre os elétrons que os ocuparão! Essa situação é representada no esquema a seguir. Devido às dificuldades de representação do lobo menor existente em cada orbital híbrido, que pode ser visualizado na situação I do esquema, geralmente eles são omitidos na representação gráfica, como mostrado na situação II.



Modos de representação dos dois orbitais híbridos **sp** de um átomo de carbono

Usando a representação espacial simplificada para a hibridação **sp<sup>3</sup>** do átomo de C central, a formação das ligações do átomo central de C com os átomos de H periféricos em CH4 é mostrada no esquema que se segue.



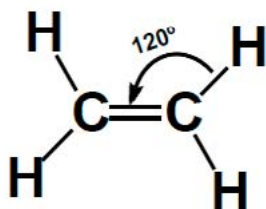


Representação da formação das ligações na molécula  $\text{CH}_4$ , a partir das interações entre os orbitais híbridos  $\text{sp}^3$  do átomo de carbono central e os orbitais  $s$  dos átomos de H periféricos

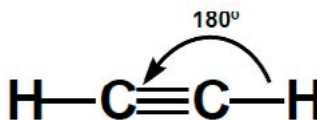
Embora agora a molécula não possua apenas um único eixo internuclear, como nos casos tratados anteriormente, cada ligação C – H tem uma simetria do tipo  $\sigma$  em relação à rotação em torno do eixo que une os núcleos de cada um desses pares de átomos. Assim, cada ligação C – H é do tipo  $\sigma \text{ sp}^3 - s$ , formada pela interação de um orbital híbrido  $\text{sp}^3$  do átomo de carbono central e o orbital  $1s$  de um dos átomos de H periféricos.

## 8.2. A descrição da formação das moléculas de $\text{C}_2\text{H}_4$ e $\text{C}_2\text{H}_2$ pela Teoria da Ligação de Valência

Os métodos experimentais de determinação de estruturas moleculares, ou a aplicação das regras simples da TRPECV, indicam que as moléculas em questão têm as geometrias moleculares, as fórmulas de Lewis e os ângulos de ligação representados no esquema que se segue.



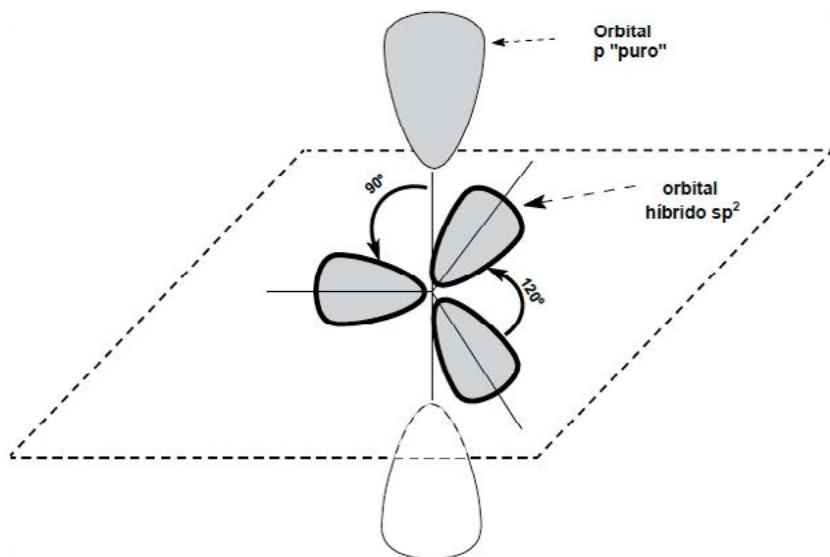
Eteno



Etino

[inserir fórmula 185: Geometria e ligações nas moléculas de eteno e etino]

Começamos pelo caso do eteno. Como já vimos anteriormente, ao redor de cada átomo de carbono há três direções de ligação equivalentes no plano, e que fazem ângulos  $\text{H} - \text{C} - \text{H}$  todos iguais a  $120^\circ$ . Portanto, vê-se facilmente que não é possível explicar o número de ligações e a geometria da molécula com base na camada de valência do estado fundamental do átomo de carbono central. Para descrever adequadamente a geometria da molécula é necessária a utilização de três orbitais híbridos equivalentes, formados pela combinação de um orbital **s** e dois orbitais **p**, dando origem a três orbitais híbridos equivalentes denominados **sp<sup>2</sup>**. Esses três orbitais híbridos se distribuem uniformemente no espaço, de modo a minimizar a repulsão intereletrônica quando ocupados. Para garantir isto, os orbitais híbridos se distribuem num plano, assumindo a geometria trigonal plana, formando ângulos adjacentes de  $120^\circ$ . Resta agora um orbital **p** que não participa da hibridação, denominado orbital **p** puro, que se localiza no plano perpendicular ao ocupado pelos três orbitais híbridos equivalentes. É interessante destacar que, para garantir a equivalência dos três orbitais híbridos formados, a única possibilidade para a localização do “orbital **p** puro” é na direção perpendicular ao plano ocupado pelos híbridos. A situação do átomo de carbono com hibridação **sp<sup>2</sup>** é mostrada no esquema que se segue.

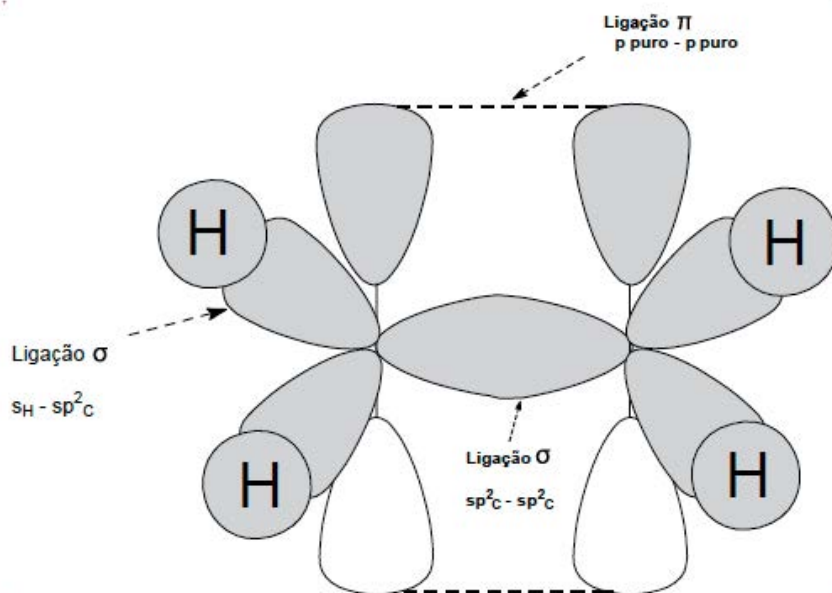


Representação espacial dos três orbitais híbridos  $sp^2$  e um  $p$  "puro" de um átomo de carbono

**Observações:** Os 3 orbitais híbridos tiveram seu contornos reforçados, para destacá-los dos demais, e facilitar a visualização. Para mostrar a situação do orbital " $p$  puro" em relação ao plano formado pelos orbitais híbridos  $sp^2$ , ele está representado deslocado em relação ao plano que contem os orbitais híbridos. Outro detalhe que merece destaque é que os lobos dos orbitais híbridos têm todos os mesmos sinais da fase associado ao elétron, o que é representado pelos preenchimentos de mesma cor. Em contraste, o orbital  $p$  puro tem duas fases diferentes em relação ao plano da molécula, característica típica de uma função  $p$ , o que é representado pelos preenchimentos diferentes dos seus lobos, acima e abaixo do referido plano.

Na formação da molécula de eteno, dois átomos de carbono no estado de hibridação  $sp^2$  interagem frontalmente, formando uma ligação  $\sigma$  ( $sp^2 - sp^2$ ) na direção da reta que une os núcleos dos átomos de C. Cada um dos dois orbitais híbridos  $sp^2$  restantes em cada átomo de carbono interage com um orbital  $1s$  de um átomo de H, formando uma ligação  $\sigma$  ( $sp^2_C - s_H$ ). Os dois orbitais  $p$  puros, perpendiculares ao plano ocupado pela molécula, interagem lateralmente,

formando uma ligação do tipo  $\pi$ . A situação final das ligações na molécula  $C_2H_4$  é esquematizada a seguir.

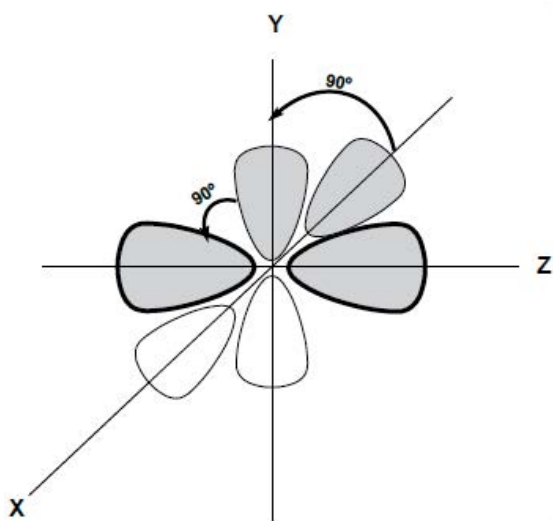


Esquema de ligações envolvidas na formação da molécula de eteno

No esquema resultante, vê-se que ocorre a formação de uma ligação dupla, constituída por uma ligação  $\sigma$ , localizada no mesmo plano que os orbitais híbridos dos dois átomos de carbono, e uma ligação  $\pi$ , perpendicular ao plano em que se localiza a molécula.

Vamos considerar agora o caso da descrição das ligações químicas existentes na molécula de etino (nome comum, acetileno), segundo o modelo da TLV. Em torno de cada átomo de carbono há duas direções equivalentes, uma correspondente à direção da ligação  $C - H$ , e uma referente à direção da ligação  $C - C$ , formando um ângulo de  $180^\circ$  entre elas. Para explicar a formação das duas ligações equivalentes, a geometria e o ângulo formado, são necessários dois orbitais híbridos equivalentes ao redor de cada átomo de carbono da molécula. Para se obter a formação de dois orbitais híbridos equivalentes, é necessário combinar um orbital atômico  $s$  e um orbital atômico  $p$  de cada átomo de

carbono, dando origem a dois orbitais híbridos rotulados como orbitais híbridos **sp**. Do mesmo modo e pelas mesmas razões já discutidas, os dois orbitais híbridos se distribuem no espaço de modo a minimizar as repulsões intereletrônicas, distribuindo-se ao longo de uma linha. Outra conclusão que se pode tirar da situação é que na formação dos orbitais híbridos **sp**, dois orbitais **p** do átomo permanecem como **p puros**, ambos perpendiculares ao eixo formado pelos orbitais híbridos, e perpendiculares entre si. A situação é esquematizada a seguir.

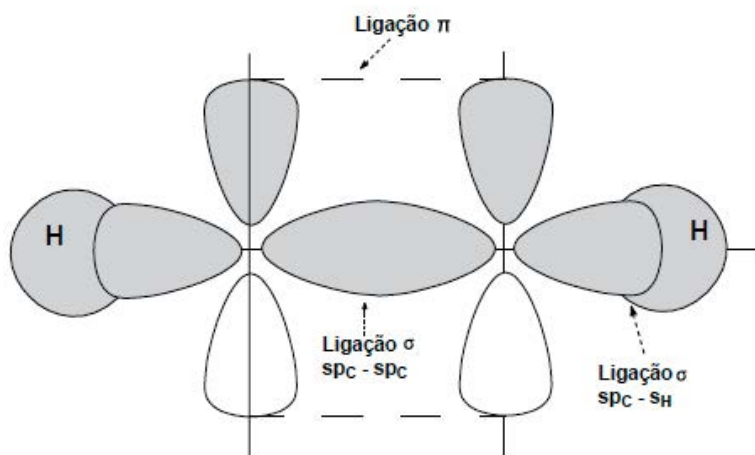


Esquema de um átomo de carbono no estado de hibridação **sp**, mostrando os dois orbitais híbridos **sp** e os dois orbitais **p** puros

**Observação:** Como no exemplo anterior, os contornos dos orbitais híbridos foram destacados em relação aos dos **p puros**, numa tentativa de facilitar a visualização espacial.

Quando os dois átomos de carbono em estado de hibridação **sp** se aproximam, ocorre a formação de uma ligação  $\sigma$  do tipo  $\text{sp}_\text{C} - \text{sp}_\text{C}$ , ao longo do eixo que une os núcleos dos dois átomos, utilizando um orbital híbrido de cada átomo. Resta um orbital híbrido em cada átomo de carbono. Cada um deles interage com orbitais **s** de dois átomos de H periféricos, formando duas ligações do tipo  $\text{sp}_\text{C} - \text{s}_\text{H}$ . Os dois orbitais **p puros** sobre cada átomo de C interagem late-

almente aos pares, formando duas ligações do tipo  $\pi$  perpendiculares ao eixo internuclear, e perpendiculares entre si. A situação é esquematizada a seguir, representando-se apenas os orbitais  $p$  no plano da folha de papel, para evitar sobreposição e dificuldade de visualização. Na molécula real, ocorre interação semelhante à anterior no plano perpendicular à folha do papel, que não está representada aqui para maior clareza de visualização.



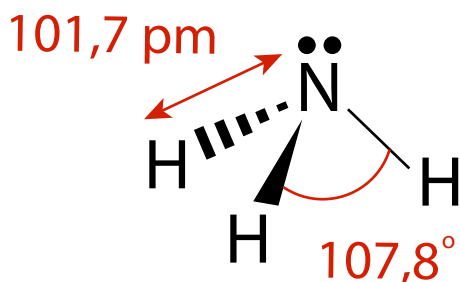
Esquema de ligações envolvidas na formação da molécula de etino

**Observação:** Há mais uma ligação do tipo  $\pi$ , perpendicular ao plano do papel, com um lobo de uma dada fase localizado na frente do plano, e o lobo de fase oposta atrás dele, não mostrada no esquema de ligações em  $C_2H_4$ .

### 8.3. A descrição da formação de moléculas inorgânicas pela Teoria da Ligação de Valência

Os formalismos da TLV podem também ser empregados para descrever a ligação química em espécies inorgânicas neutras como amônia, íons moleculares como  $NO_3^-$ , compostos de coordenação como  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  etc. Como exemplo, consideraremos a descrição da formação das ligações químicas existentes na molécula de amônia, de fórmula  $NH_3$ .

Como previsto pela TRPECV, e confirmado por medidas experimentais, a geometria da molécula de  $\text{NH}_3$  é de pirâmide trigonal, com ângulos de  $107,8^\circ$  e distância de ligação N – H de 101,7 pm ( $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ), como representado a seguir.



Geometria e esquema de ligações envolvidas na formação da molécula de  $\text{NH}_3$

Na estrutura da molécula pode-se verificar o efeito do par isolado sobre o átomo de nitrogênio, que faz com que os ângulos H – N – H da molécula  $\text{NH}_3$  sejam menores que o que seria esperado para um arranjo regular com quatro pares de elétrons estereoativos, que teria ângulos iguais a  $109^\circ 28'$ .

Agora vamos descrever a formação das ligações químicas na molécula de  $\text{NH}_3$  pela abordagem da TLV.

Configuração eletrônica do átomo de  ${}_7\text{N}$  central em seu estado fundamental:  
 $\text{He}] 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

Configuração eletrônica de cada um dos átomos de H em seu estado fundamental:  $1s^1$

Como podemos verificar pela configuração eletrônica do átomo central de N, há três orbitais **p** semipreenchidos, que por si já são suficientes para explicar a formação das três ligações N – H da molécula de amônia. No entanto, se forem utilizados os três orbitais **p** do estado fundamental da camada de valência do átomo de N para formar as três ligações N – H, a geometria final obtida seria a de três ligações N – H formando ângulos H – N – H iguais a  $90^\circ$ . Essa previsão seria consequência do fato dos orbitais **p** formarem ângulos de  $90^\circ$  entre eles. Esse resultado não está de acordo com a previsão da TRPECV e as medidas experimentais!

Como resolver o problema? Para resolver o problema, mais uma vez a TLV utiliza o conceito de hibridação dos orbitais do átomo central, desta vez um átomo de nitrogênio, supondo que há formação do estado excitado virtual, representado a seguir.



**Configuração eletrônica do  
"estado excitado virtual" da  
camada de valência do  
átomo de N em  $\text{NH}_3$**

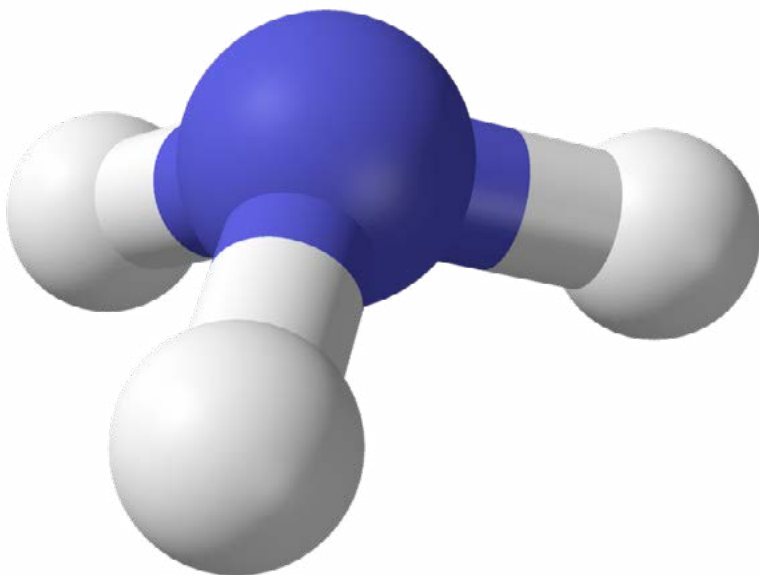
Estado excitado virtual do átomo central de N em  $\text{NH}_3$

Supõe-se então que seja esse "estado excitado virtual" que forma as ligações da molécula, após a hibridação dos orbitais que o formam. Como anteriormente, para tornar os orbitais geometricamente equivalentes, eles são combinados, formando 4 orbitais híbridos **sp<sup>3</sup>**. A diferença no presente caso



é que um dos orbitais híbridos é ocupado por um par de elétrons do próprio átomo de N central. Com isto, embora a geometria dos pares de elétrons seja a de um tetraedro, a geometria molecular prevista para a molécula de amônia será inferior à geometria dos pares. Como uma das direções do tetraedro é ocupada por um par de elétrons isolados proveniente do átomo de N, nessa direção é impossível ser formada uma ligação com um átomo de H.

Nessa direção da molécula está localizado o par de elétrons isolados da molécula. A geometria molecular prevista para a molécula é então a de uma pirâmide trigonal, com ângulo  $\text{H} - \text{N} - \text{H} < 109^\circ 28'$ , em consequência do efeito de repulsão do par isolado sobre os pares compartilhados, como mostrado a seguir, usando um modelo de bolas.



Representação espacial da molécula de  $\text{NH}_3$ . N = bola azul; H = bola branca

As hibridações abordadas até aqui envolveram apenas orbitais **s** e **p**, mas que são úteis e suficientes para o estudo de praticamente toda a Química Orgânica. Um número muito maior de hibridações surge no caso de átomos que

têm orbitais **d**, formando híbridos como **dsp<sup>3</sup>**, **d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>**, capazes de formar 5 e 6 ligações, respectivamente. Esses orbitais híbridos são utilizados na discussão das ligações e geometrias que ocorrem em compostos inorgânicos. No entanto, por limitação de tempo e espaço, esse assunto não será abordado no presente livro!

#### 8.4. Vantagens, desvantagens e limitações no uso da Teoria da Ligação de Valência na descrição da ligação química

A TLV tem como uma de suas grandes vantagens a sua relativa simplicidade. Ela associa a formação da ligação química à formação de par de elétrons compartilhado entre os átomos adjacentes que formam a molécula. A formação do par de elétrons é descrita pela TLV como consequência do recobrimento dos orbitais atômicos das camadas de valência dos átomos que formam a molécula. Usada em conjunto com a TRPECV – que não é parte integrante da TLV –, permite descrever as geometrias e ligações formadas pelas moléculas orgânicas e inorgânicas mais simples.

Como desvantagens da TLV podem-se listar suas limitações:

- 1) Para descrever a formação da molécula, ela se preocupa somente com a região internuclear dos pares de átomos que formam uma ligação. As outras regiões da molécula são consideradas essencialmente idênticas às dos átomos de origem, anteriormente à formação da ligação química.
- 2) Por se preocupar apenas em justificar a estabilidade do estado fundamental de uma molécula, ela é incapaz de descrever fenômenos associados com estados excitados (de energia maior que a do estado fundamental), não conseguindo explicar satisfatoriamente fenômenos como os espectros de absorção e emissão de energia eletrônica por uma molécula.
- 3) Por associar a formação da ligação à formação de pares de elétrons, ela tem grandes dificuldades em explicar convenientemente a estabilidade e formação de moléculas com números ímpar de elétrons, como, por

exemplo, NO ( $7 + 8 = 15$  elétrons no total) e  $\text{NO}_2$  ( $7 + 2 \cdot 8 = 23$  elétrons), ambas estáveis.

4) Como já vimos anteriormente, ela precisa utilizar conceitos como hibridação para explicar, por exemplo, o número de ligações e as geometrias formadas em moléculas que têm o átomo de carbono como o átomo central da molécula.

5) Para justificar a equivalência das ligações em espécies como  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , e outras espécies, ela precisa apelar para o conceito de ressonância.

6) Ela prevê incorretamente que a molécula  $\text{O}_2$ , com um número total de 16 elétrons, deveria apresentá-los todos emparelhados, e ser diamagnética (propriedade que apresenta uma substância que tem todos os seus elétrons emparelhados, de praticamente não interagir com um campo magnético externo aplicado). A molécula de  $\text{O}_2$  é paramagnética, isto é, ela é atraída pelos polos de um ímã, fenômeno que está associado com a presença de elétrons desemparelhados na molécula!

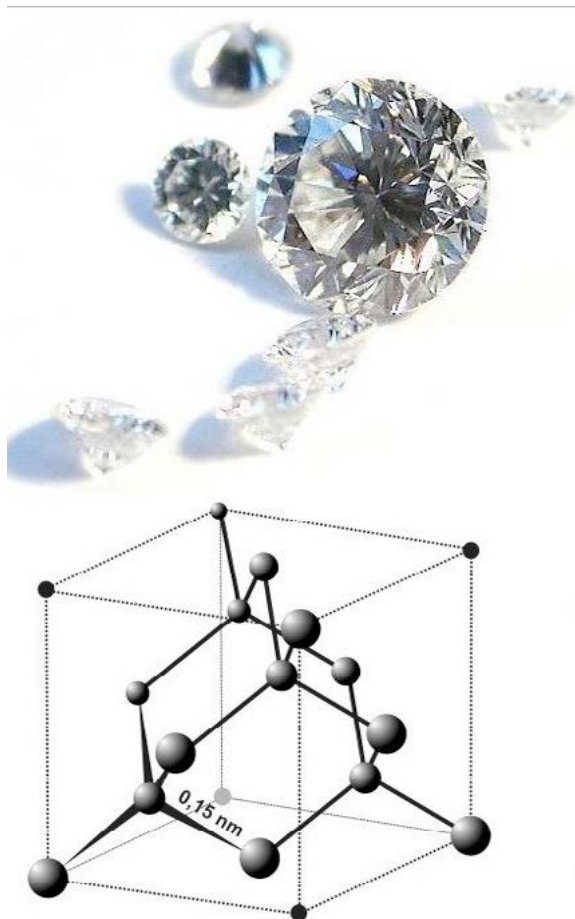
Por essas e outras razões, ela foi sendo gradativamente substituída por teorias de ligação mais completas, como, por exemplo, a Teoria do Orbital Molecular. Essa última será abordada em seus aspectos básicos em tópico a ser apresentado futuramente nesta parte.

Esse é um exemplo típico de que, quando se diz que uma teoria é substituída por outra mais completa, não significa obrigatoriamente que a teoria anterior deva ser completamente abandonada! Conhecendo-se os limites de sua utilização, a TLV é extremamente útil para estudar a maior parte das propriedades dos compostos orgânicos e das substâncias inorgânicas mais simples. Não é porque se dispõe de uma teoria mais completa, e geralmente de uso mais complexo, como a Teoria do Orbital Molecular, que ela precise ser sempre utilizada. Nos casos mais simples e introdutórios da descrição da ligação química, em que não são necessários cálculos detalhados, trabalho com estados excitados etc.,

e dentro dos limites de sua utilização, a TLV é muito útil, exatamente pela sua simplicidade de uso.

### 8.5. Caso das substâncias ligadas por ligações covalentes em retículos tridimensionais infinitos: estruturas do diamante e silício metálico

Algumas substâncias como o diamante e o silício metálico, dentre outras, formam estruturas cristalinas que podem ser consideradas como autênticas “moléculas gigantes”, em que os átomos vizinhos são unidos por ligações covalentes fortes. Substâncias como o diamante, cuja estrutura cristalina é estabilizada por interações desse tipo, formam ligações denominadas **ligações covalentes estendidas**. Fica mais simples entender o que isto significa se considerarmos o exemplo da menor porção representativa da estrutura cristalina do diamante, denominada cela unitária, apresentada a seguir. Pela repetição da cela unitária nas três dimensões do espaço, pode-se representar o retículo tridimensional infinito do diamante.



Diamante e a representação de sua cela unitária

Em cada ponto da cela unitária está presente um átomo de carbono com hibridação  $sp^3$ , apresentando geometria tetraédrica ao seu redor, com cada orbital híbrido contendo 1 elétron. Cada átomo de carbono forma 4 ligações covalentes com seus vizinhos na cela unitária, e assim sucessivamente. Na estrutura do diamante sólido, cada átomo de carbono tetraédrico está ligado covalentemente a quatro outros átomos de carbono tetraédrico vizinhos, através de ligações  $\sigma sp^3 - sp^3$ .

Devido ao caráter forte da ligação  $\sigma$ , e o enorme número de ligações presentes no retículo cristalino formado, o diamante é a substância que apresenta a maior dureza na natureza, apresentando também elevado ponto de fusão (na ausência de oxigênio, pois ao ser aquecido na presença deste, sofre combustão, formando dióxido de carbono). Essas propriedades – dureza e ponto de fusão elevado – são consequência da alta energia de estabilização associada ao retículo.

Além disso, como todos os quatro elétrons da camada de valência de cada átomo de carbono são totalmente empregados na formação de ligações com os átomos vizinhos, o diamante não tem elétrons livres em sua estrutura para conduzir corrente elétrica, sendo um isolante elétrico.

O diamante tem também uma grande inércia química, também uma decorrência da grande estabilização da estrutura pelas interações covalentes fortes nela existentes, englobando toda sua estrutura. A descrição mais detalhada da origem da estabilização energética decorrente da estrutura do diamante, e substâncias assemelhadas, que formam uma espécie de “molécula gigante” será abordada juntamente com a dos metais, que possuem estruturas tridimensionais semelhantes à do diamante.

A esta altura cabe aproveitar a oportunidade para tentar corrigir um engano frequente que aparece em grande número de livros didáticos. A maioria desses livros considera erroneamente que as interações covalentes são fracas, baseando-se em exemplos como o do iodo e naftaleno sólidos, que apresentam baixos pontos de fusão e ebulição. É preciso lembrar que, embora essas moléculas isoladas sejam realmente estabilizadas por ligações covalentes internas fortes, a estabilização da estrutura dos respectivos sólidos não envolve interações covalentes entre as entidades que a formam, mas sim forças fracas do tipo forças de dispersão de London. A fusão de sólidos desse tipo envolve a quebra dessas interações fracas (e não das ligações covalentes internas  $I-I$  e  $C-C$ , das moléculas de  $I_2$  e naftaleno, que são fortes, e permanecem intactas durante o processo de fusão!), o que faz com que suas temperaturas de fusão e de ebulição sejam baixas. As forças de dispersão de London serão abordadas mais adiante nesta parte do livro.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 9

### A descrição da ligação covalente em molécula isolada pela Teoria do Orbital Molecular (TOM)

A Teoria do Orbital Molecular (TOM) descreve a formação das ligações covalente em moléculas a partir de vários princípios básicos, alguns coincidentes com os da Teoria da Ligação de Valência (TLV), e outros não. A TOM considera que os orbitais dos átomos que formam a molécula se combinam, gerando **orbitais moleculares (OM)**, e os elétrons provenientes dos átomos preenchem esses orbitais, em ordem crescente de energia. Os elétrons agora distribuídos nos OM pertencem à molécula, independentemente da sua origem. É importante destacar neste ponto que a descrição da formação da molécula pela TOM difere da descrição feita pela TLV em vários aspectos! Para explicar a formação da ligação química entre dois átomos da molécula, a TLV utiliza apenas os orbitais atômicos necessários para a formação do par compartilhado na região internuclear, considerando todos os demais orbitais dos átomos que formam a molécula como essencialmente idênticos aos dos átomos isolados de origem.

Outra diferença entre os métodos das duas teorias da ligação covalente é que a TOM parte da geometria da molécula, e combina os orbitais atômicos que dão origem à molécula segundo as orientações permitidas pela geometria

molecular. A geometria molecular, por sua vez, pode ser prevista pela aplicação dos princípios da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (TRPECV), no caso de moléculas mais simples, ou exigir a determinação experimental das estruturas moleculares, para as moléculas mais complexas.

Há vários métodos de se fazer a combinação dos orbitais atômicos para obter os orbitais moleculares, mas o mais simples deles é o da **Combinação Linear de Orbitais Atômicos (Cloa)**, que utilizaremos em nossa abordagem qualitativa. A aplicação do método é relativamente simples quando descrevermos ligações em moléculas altamente simétricas e com poucos átomos, como, por exemplo,  $H_2$ ,  $O_2$  e  $N_2$ . Essas moléculas diatômicas, formadas por dois átomos idênticos, são denominadas moléculas diatômicas homonucleares.

Vamos apresentar as ideias básicas da aplicação qualitativa dos princípios da Cloa no item seguinte, através de suas aplicações diretas na obtenção dos orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares.

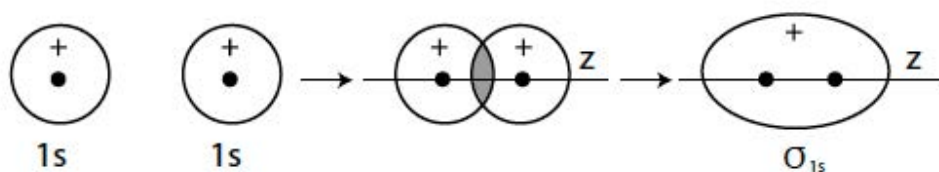
### 9.1. A aplicação do método de combinação linear de orbitais atômicos para a obtenção dos orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares, constituídas por elementos do primeiro período da Tabela Periódica

Vamos começar considerando a construção dos orbitais moleculares de moléculas do tipo  $A - A$ , de geometria linear, onde  $A$  é um elemento do primeiro período ( $A$  pode ser  $H$ , ou  $He$ ), pela combinação linear dos seus orbitais atômicos. Um elemento do primeiro período, com  $n = 1$ , só contém um orbital atômico **1s**, que possui simetria esférica.

Vamos fazer agora a combinação linear dos dois orbitais **1s** provenientes dos dois átomos  $A$ . O que significa fazer a combinação linear dos orbitais atômicos, no caso da molécula  $A - A$ , de geometria linear? Significa que os orbitais atômicos **1s** se aproximam segundo uma linha que une os núcleos dos átomos, de acordo com a geometria linear da molécula, e as densidades eletrônicas associadas aos orbitais se sobrepõe e interagem. Cada função de onda **s** apresenta uma única fase, que pode ser negativa ou positiva, com igual probabilidade.



Ao aproximarmos as duas funções de onda atômicas, podem ocorrer duas situações igualmente prováveis: (i) os dois orbitais atômicos têm funções de onda com as mesmas fases, ou (ii) os dois orbitais atômicos têm funções de onda com fases opostas. As duas possibilidades de combinações lineares estão esquematizadas a seguir, representando as esferas associadas aos orbitais  $1s$  por seus círculos de contorno, por maior facilidade de representação e visualização.



Combinação linear de dois orbitais  $1s$ , formando um orbital molecular ligante  $\sigma_{1s}$

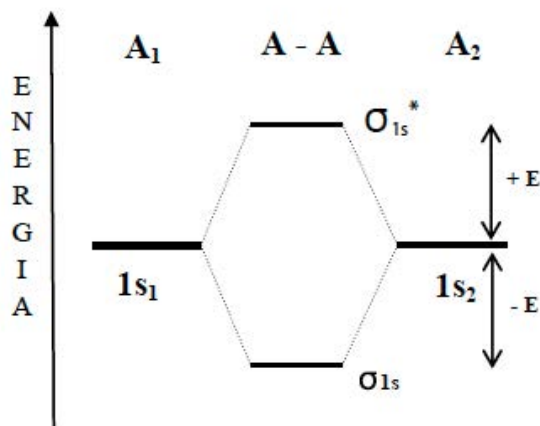
Nos orbitais atômicos e moleculares, os pontos representam as posições dos núcleos dos átomos, o sinal  $+$  (ou  $-$ ) as fases das ondas associadas aos elétrons, o eixo  $z$  representa o eixo internuclear que contém os núcleos dos átomos, e a região sombreada na distância média do segundo desenho do esquema representa o aumento da densidade eletrônica entre os núcleos, devido à interferência construtiva de duas ondas com o mesmo sinal de fase. O orbital molecular resultante, na realidade é uma superfície de revolução em torno do eixo  $z$ , sendo representado no esquema pelo corte que contém o eixo  $z$ . O orbital molecular resultante, denominado **orbital sigma ligante**, é representado pela sigla  $\sigma_{1s}$ . Essa nomenclatura tem o seguinte significado:

$\sigma$  – o orbital molecular formado tem simetria de rotação em torno do eixo  $z$ . Isto significa que, se o orbital for girado por um ângulo qualquer em torno do eixo  $z$ , ele terá a mesma forma espacial e sinal da fase de onda da situação inicial.

**$\sigma$  ligante** – o orbital molecular resultante tem aumento da densidade eletrônica na região entre os núcleos dos átomos cujos orbitais atômicos deram origem ao orbital molecular. O reforço da densidade eletrônica na região internuclear corresponde à formação da ligação química, e leva à estabilização da molécula em relação aos átomos isolados, quando o orbital molecular é ocupado por elétrons.

Como combinamos dois orbitais atômicos, devemos obter o mesmo número de orbitais moleculares. Este é o outro princípio envolvido na obtenção de orbitais moleculares por meio de combinações lineares dos orbitais atômicos que formam a molécula: número de orbitais atômicos combinados = número de orbitais moleculares formados.

Para o caso presente, no qual estamos fazendo as combinações lineares de dois orbitais atômicos **1s**, a outra combinação que ocorre envolve a aproximação dos dois orbitais atômicos com sinais de fase opostos. Essa situação, que ocorre com a mesma probabilidade que a anterior, leva à diminuição da densidade eletrônica na região entre os núcleos dos átomos que se combinam, devido à interferência destrutiva entre as fases opostas das ondas que representam os orbitais. Com isto, na região internuclear, ao se ir do núcleo de um átomo de H para o do outro, haverá um ponto em que a densidade eletrônica se anulará, e a partir desse ponto o sinal da fase da onda associada ao elétron será invertido. Por esse ponto de densidade eletrônica nula passa um plano perpendicular ao eixo que une os núcleos, denominado **plano nodal**, representado no esquema a seguir pela sigla PN. O orbital molecular formado agora é diferente do anterior, pois tem um plano nodal que o orbital ligante  **$\sigma_{1s}$**  não apresenta. A situação envolvida na formação do orbital molecular antiligante do caso abordado é esquematizada a seguir.



Combinação linear de dois orbitais atômicos 1s, formando um orbital molecular antiligante  $\sigma_{1s}^*$

O orbital molecular cuja formação se abordou agora é denominado **orbital molecular antiligante**, e é representado pela sigla  $\sigma_{1s}^*$ . Cada um dos símbolos dessa sigla tem o mesmo significado que anteriormente, mas agora aparece o símbolo \*, que não existia anteriormente. Esse símbolo indica justamente que o orbital molecular formado é antiligante, e que ele apresenta energia maior que a dos orbitais atômicos a partir dos quais foi formado. A ocupação de um orbital antiligante por elétrons leva à diminuição da densidade eletrônica na região entre os núcleos que formam o orbital molecular, diminuindo a estabilização total da ligação resultante. Essa é uma diferença fundamental da TOM em relação à TLV! A TLV só considera as situações em que os orbitais se combinam para dar origem ao reforço da densidade eletrônica na região internuclear, isto é, só se preocupa em justificar a formação da ligação através da interação do tipo ligante. É fácil de notar que, ao fazer isto, a TLV obtém um número de orbitais moleculares menor que os dos orbitais atômicos de partida. Esta é a origem de uma das deficiências da TLV: a incapacidade de lidar com a interpretação de qualquer fenômeno que envolva estados de maior energia que o fundamental da molécula.

## 9.2. Diagrama de energia de orbitais moleculares para moléculas diatômicas homonucleares de primeiro período da Tabela Periódica

Da abordagem desenvolvida anteriormente, vimos como podemos obter, de uma maneira sistemática e simples, as combinações lineares de 2 orbitais atômicos de elementos do primeiro período da Tabela Periódica, dando origem a dois orbitais moleculares,  $\sigma_{1s}$  e  $\sigma_{1s}^*$ .

Ainda de modo qualitativo, o que se pode dizer sobre as energias desses orbitais moleculares, em relação aos orbitais atômicos que os formaram? De um modo intuitivo, é fácil concluir que o orbital  $\sigma_{1s}$ , quando ocupado por um ou mais elétrons, levará à **estabilização** da molécula em relação aos orbitais atômicos de origem, pois os elétrons nele colocados levam ao aumento da densidade eletrônica na região entre os núcleos, e à estabilização da ligação. Já no tocante ao orbital  $\sigma_{1s}^*$ , quando um ou mais elétrons forem nele colocados, é também intuitivo que isto levará à **desestabilização** do sistema em relação aos orbitais atômicos que o originaram. Isto ocorre pois a ocupação, total ou parcial, de um orbital antiligante por elétrons levará à diminuição da densidade eletrônica na região entre os núcleos, e à desestabilização da ligação em relação aos orbitais atômicos de origem.

A esta altura é importante destacar que esta é uma diferença fundamental entre a descrição da formação da ligação química pela TLV frente à da TOM. Na TLV, que considera apenas as interações que reforçam a densidade eletrônica na região entre os núcleos atômicos que formam a ligação, o efeito de pares de elétrons compartilhados resulta sempre em estabilização da ligação. No caso da TOM, que considera todas as combinações possíveis dos orbitais atômicos dos átomos que formam a molécula, um elétron colocado em um orbital molecular pode contribuir para a estabilização ou desestabilização da molécula em relação aos átomos de origem. Na descrição de uma molécula pela TOM, a molécula será estabilizada em relação aos átomos que a formam, sempre que o número de elétrons ocupando orbitais moleculares ligantes for maior que o de elétrons ocupando orbitais moleculares antiligantes. Essa ideia é convenientemente traduzida pelo conceito de **ordem de ligação (OL)**. Com

base na ideia originada na TLV, que associa a formação da ligação química à formação de pares de elétrons compartilhados, na TOM a ordem de uma ligação é definida como sendo dada pela relação:

$$\text{Ordem de Ligação (OL)} = \frac{n^{\circ} \text{ de elétrons em OM ligantes} - n^{\circ} \text{ de elétrons em OM antiligantes}}{2}$$

Sempre que a configuração eletrônica de uma molécula levar a um valor de  $OL > 0$ , a molécula será estabilizada em relação aos átomos que a formam. É importante notar que a TOM não associa mais a formação da ligação química exclusivamente à formação de pares de elétrons, como faz a TLV. Veremos posteriormente que isto resolverá alguns dos problemas decorrentes da associação da formação de ligação química à ideia de formação de pares eletrônicos compartilhados. Um desses problemas é o de explicar a estabilidade de moléculas com números ímpares de elétrons.

Uma vez obtidos os orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos, torna-se necessário colocar os orbitais moleculares em ordem crescente de energia, para assim distribuir os elétrons da molécula, determinando a configuração eletrônica da molécula formada. A determinação das energias dos orbitais moleculares a partir das interações dos orbitais atômicos constitui uma parte importante da TOM que, por sua complexidade matemática e por fugir das finalidades do presente curso, não será abordada aqui. Vamos empregar ideias qualitativas para a determinação das energias relativas dos orbitais moleculares formados, e para a proposição dos diagramas qualitativos de energia dos orbitais moleculares de uma molécula.

Para o caso de moléculas do tipo A – A (com A = elemento do primeiro período da Tabela Periódica), esta é uma tarefa simples. Pelas razões já discutidas anteriormente, o orbital  $\sigma_{1s}$  terá sua energia abaixada por uma grandeza de módulo E em relação aos orbitais atômicos que o originaram, e o orbital  $\sigma_{1s}^*$  terá sua energia aumentada pela mesma grandeza. A situação pode ser esquematizada através do diagrama de energia que se segue, onde o zero de energia é arbitrariamente escolhido como sendo o dos níveis de energia dos orbitais atômicos 1s dos dois átomos isolados A.

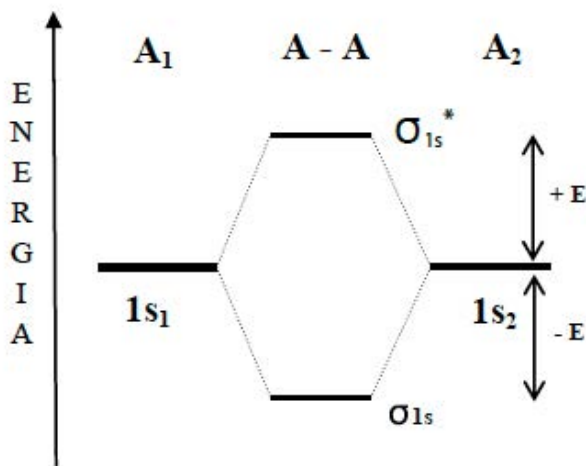


Diagrama de energia dos orbitais moleculares formados pela combinação linear de dois orbitais atômicos  $1s$ .

No diagrama de energia dos orbitais de uma molécula  $A - A$ , pode-se notar as seguintes características:

- 1) No lado esquerdo há um eixo vertical de energias qualitativas.
- 2) Na linha superior do diagrama, os extremos rotulados  $A_1$  e  $A_2$  marcam as posições dos núcleos dos átomos isolados; verticalmente abaixo de cada um desses rótulos, estão traços horizontais grossos, identificados por  $1s_1$  e  $1s_2$ , simbolizando as energias dos orbitais atômicos dos átomos isolados  $A_1$  e  $A_2$ , respectivamente.
- 3) Na linha superior do diagrama, parte média, sob o rótulo  $A - A$ , está marcada a posição da molécula  $A - A$ . Verticalmente abaixo desse ponto estão os traços horizontais representando os níveis de energia dos orbitais moleculares  $s_{1s}$  e  $s_{1s}^*$ , equidistantes das posições dos orbitais atômicos isolados, por uma grandeza arbitrária de módulo  $E$ .

4) As linhas inclinadas tracejadas unem os orbitais atômicos que se combinam linearmente aos orbitais moleculares gerados no processo.

É importante destacar que esse diagrama qualitativo pode ser aplicado a todas as entidades moleculares possíveis de serem formadas pelos elementos do primeiro período da Tabela Periódica. Os elétrons da molécula são colocados nos orbitais moleculares na ordem crescente de energia, obedecendo regras de preenchimento semelhantes às utilizadas na determinação das configurações eletrônicas dos átomos isolados, ou seja, o Princípio de Exclusão de Pauli e a Regra de Máxima Multiplicidade de Hund.

Vamos iniciar com a molécula diatômica H – H, com um número total de dois elétrons a serem distribuídos pelos orbitais moleculares do diagrama. De acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli, os dois elétrons ocuparão o orbital molecular  $s_{1s}$ , tendo spins opostos. A configuração eletrônica da molécula  $H_2$  será, então,  $(s_{1s})^2$ .

Quanto à sua ordem de ligação, como temos dois elétrons em orbital molecular ligantes, e nenhum elétron em orbital antiligante, ela será dada por:

$$OL = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Como a OL da molécula é maior que zero, a previsão é de que a molécula deve ser estável. Realmente, a molécula  $H_2$  é uma das moléculas mais estáveis que existe, estabilizada por uma energia de  $432 \text{ kJ mol}^{-1}$  em relação aos átomos isolados de H, e com uma distância de ligação H – H igual a  $74,2 \text{ pm}$  ( $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ). Obviamente, a aplicação que estamos fazendo da TOM envolve apenas seus aspectos qualitativos, apesar de sua capacidade de ser utilizada em cálculos quantitativos. No tocante aos aspectos qualitativos, pode-se verificar que a TOM é bem-sucedida em explicar a estabilização da molécula de  $H_2$  em relação aos átomos isolados de H.

Vamos agora aplicar o diagrama ao outro elemento do primeiro período, o hélio, com dois elétrons em sua estrutura eletrônica, e estudar a possível

formação da molécula  $\text{He}_2$ . Agora temos 4 elétrons a serem distribuídos no diagrama de energia de orbitais moleculares obtido anteriormente. Se a molécula  $\text{He}_2$  for realmente formada, seus 4 elétrons deverão preencher totalmente os dois orbitais moleculares do diagrama, e terão a configuração eletrônica molecular  $(s_{1s})^2 (s_{1s}^*)^2$ . Calculando a OL da suposta molécula  $\text{He}_2$ , com dois elétrons em orbital molecular ligante e dois elétrons em orbital molecular antiligante, podemos concluir facilmente que **OL = 0**. Nesse caso, a previsão é de que a molécula  $\text{He}_2$  não deve existir, pois não há nenhum ganho de energia no suposto processo de formação da molécula diatômica em relação aos átomos isolados. Confirmando a previsão da teoria, realmente nunca se observou experimentalmente a formação da molécula  $\text{He}_2$ !

Agora, vamos estender um pouco a aplicação do diagrama obtido para espécies moleculares carregadas, que poderiam ser formadas por elementos do primeiro período, como  $\text{H}_2^+$  e  $\text{He}_2^+$ . A espécie  $\text{H}_2^+$ , com apenas um elétron, teria configuração eletrônica  $(s_{1s})^1$  e **OL = ½**. Segundo a TOM, essa espécie molecular seria estável, pois **OL > 0**, mas com energia de ligação menor e distância de ligação H – H maior que a espécie neutra  $\text{H}_2$ , com **OL = 1**. No caso da suposta espécie  $\text{He}_2^+$ , a configuração eletrônica da molécula seria  $(s_{1s})^2 (s_{1s}^*)^1$ , também com **OL = ½**. Novamente, esse íon molecular deveria ser estável, com distância e energia de ligação semelhantes às da espécie  $\text{H}_2^+$ , por terem os mesmos valores de OL. Os resultados de medidas experimentais das espécies estudadas até o momento são apresentados no quadro a seguir.

**Configurações eletrônicas de espécies moleculares diatômicas formadas por elementos do primeiro período, e a relação entre suas ordens de ligação e suas propriedades**

Espécie Molecular	Número de elétrons	Configuração eletrônica	Ordem de ligação	Comprimento de ligação (pm)
$\text{H}_2^+$	1	$(\sigma_{1s})^1$	½	106
$\text{H}_2$	2	$(\sigma_{1s})^2$	1	74
$\text{He}_2^+$	3	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$	½	108
$\text{He}_2$	4	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$	0	~ 6.000

Fonte dos dados sobre comprimentos de ligação: Lide (2009).



Embora  $\text{H}_2^+$  e  $\text{He}_2^+$  não sejam espécies químicas estáveis no sentido em que estamos acostumados – substâncias que podem ser isoladas e estocadas –, elas podem ser estudadas em descargas elétricas, e suas propriedades básicas determinadas por medidas espectroscópicas (geralmente pela emissão de radiação eletromagnética). Com base nos dados determinados para essas duas espécies moleculares carregadas, ambas tendo  $\text{OL} = \frac{1}{2}$ , pode-se verificar a notável capacidade de previsão da TOM. Ambas as espécies têm distâncias de ligação aproximadamente iguais a 110 pm, muito maiores que a ligação H – H na molécula neutra, cuja  $\text{OL} = 1$ .

### 9.3. Diagrama de energia de orbitais moleculares para moléculas diatômicas homonucleares formadas por elementos do segundo período da Tabela Periódica

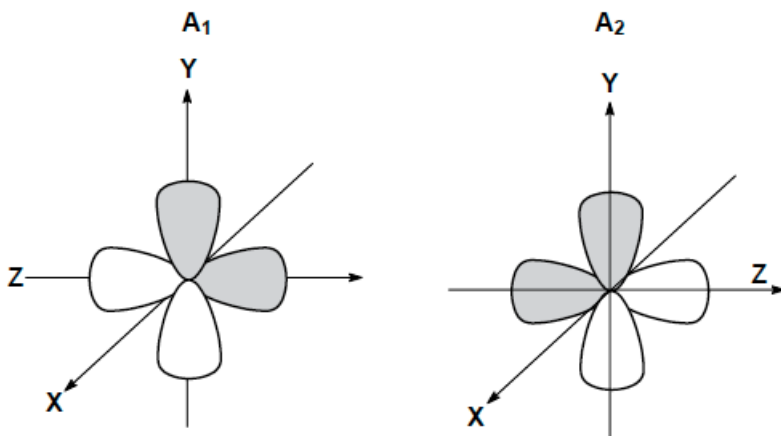
Uma vez tendo verificado a capacidade de previsão da TOM quando aplicada a espécies diatômicas homonucleares formadas por elementos do primeiro período, vamos estender o tratamento para moléculas semelhantes formadas por elementos do segundo período. Os elementos do segundo período, com  $n = 2$ , apresentam os subníveis **2s** e **2p** em suas camadas de valência, além do nível **1s** preenchido. Vamos considerar agora as combinações lineares que podem surgir pelas interações entre os orbitais de suas camadas de valência.

O caso dos orbitais moleculares obtidos pelas combinações lineares de dois orbitais **2s**, por ser exatamente igual ao já apresentado para elementos do primeiro período, não será abordado novamente. Dessa interação resultam os orbitais moleculares  $\sigma_{2s}$  e  $\sigma_{2s}^*$ .

Resta agora verificar as combinações que podem ocorrer pelas interações dos conjuntos de orbitais **2p<sub>x</sub>**, **2p<sub>y</sub>** e **2p<sub>z</sub>**, provenientes de dois átomos iguais. No caso anterior das combinações de dois orbitais **s**, que possuem simetrias esféricas, não nos preocupamos em fixar um sistema de eixos coordenados para os orbitais atômicos de cada átomo que forma a molécula. Agora que vamos lidar com um número maior de orbitais atômicos, e com maiores possibilidades de orientações espaciais que no caso anterior, é conveniente começar o proce-

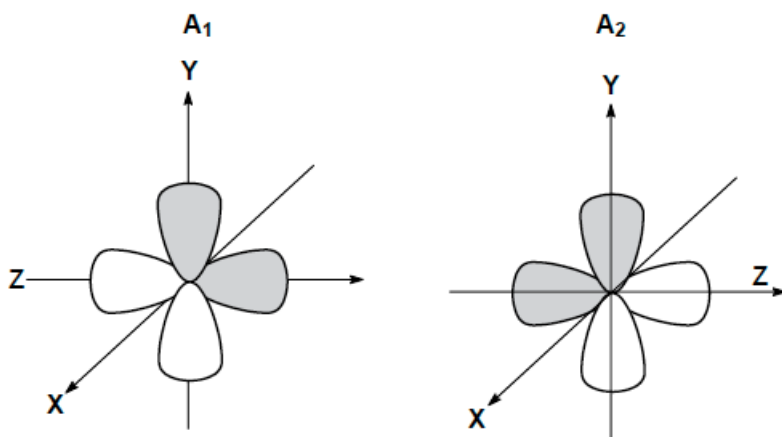
dimento adotando-se um sistema adequado de coordenadas para os orbitais atômicos e a molécula. Essa providência simples organiza e facilita o trabalho.

Por convenção, vamos adotar a direção do eixo  $z$  como sendo a distância de aproximação dos átomos para a formação da primeira interação, que dá origem à ligação  $\sigma$  na molécula diatômica. Os outros eixos,  $x$  e  $y$ , estão a  $90^\circ$  um do outro e do eixo  $z$ , como representado no esquema a seguir, no qual são mostrados apenas os orbitais  $p_z$  e  $p_y$  dos átomos  $A_1$  e  $A_2$ , nos quais as diferentes fases das funções de onda associadas são representadas por cores de preenchimentos diferentes dos lobos. Os dois orbitais  $p_x$ , perpendiculares ao plano  $yz$ , são omitidos no esquema, para facilitar a visualização.



Sistema de coordenadas adotado para a interação entre dois átomos do segundo período, dando origem à uma molécula diatômica homonuclear

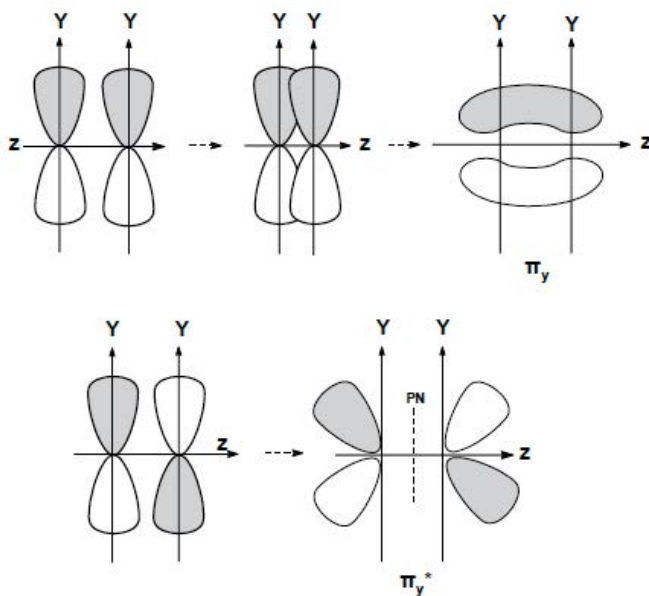
Pelos esquemas é fácil perceber que podemos abordar o problema das combinações lineares dos orbitais atômicos  $p$ , dividindo-os em três pares de orbitais, cada um dos pares tendo orbitais atômicos com a mesma orientação, e tratando cada tipo separadamente. O primeiro par de orbitais a se considerar é o dos dois orbitais  $p_z$ , cujos lobos se aproximam frontalmente na direção do eixo da molécula. No esquema que se segue, pode-se ver como são formadas as duas combinações lineares possíveis para os dois orbitais  $p_z$ , que geram os orbitais moleculares  $s_z$  e  $s_z^*$ .



Formação de orbitais moleculares do tipo sigma, ligante e antiligante, resultantes das combinações lineares de dois orbitais atômicos  $p_z$

Pelos esquemas pode-se perceber que os dois orbitais moleculares formados pelas combinações lineares dos orbitais atômicos  $p_z$ ,  $s_z$  e  $s_z^*$ , são de simetria  $\sigma$ , pois ambos apresentam simetria de rotação em relação ao eixo  $z$ . Comparando-se o orbital molecular  $s_z^*$  com o orbital  $s_z$ , verifica-se que o primeiro possui um plano nodal (PN) a mais que o último, perpendicular ao eixo da molécula.

Consideremos agora os orbitais moleculares resultantes das combinações lineares dos dois orbitais  $p_y$ . Pela orientação adotada, esses orbitais interagem lateralmente, formando dois orbitais moleculares de natureza  $\sigma$ , o  $p_y$  e o  $p_y^*$ . Essas interações são mostradas no esquema a seguir.



Formação de orbitais moleculares do tipo pi, ligante e antiligante, pela interação entre dois orbitais atômicos  $p_y$

Pelo esquema, pode-se verificar que, como anteriormente, além do PN xz (perpendicular ao plano do papel) que caracteriza todo orbital de natureza  $\pi$ , o orbital  $p_y^*$  possui um PN adicional em relação ao  $p_y$ , perpendicular ao eixo z da molécula.

As combinações lineares dos dois orbitais atômicos  $p_x$ , do mesmo modo que as dos orbitais  $p_y$ , dão origem a dois orbitais adicionais de simetria  $\pi$ , o  $\pi_x$  e o  $\pi_x^*$ . A única diferença é que agora os lobos dos dois novos orbitais moleculares de natureza  $\pi$  formados estão localizados perpendicularmente ao plano da folha de papel.

Terminada a tarefa de fazer todas as combinações lineares dos orbitais atômicos do nível  $n = 2$ , agora precisamos fazer um balanço de orbitais atômicos que interagem e dos orbitais moleculares formados no processo. Cada átomo de um elemento do segundo período da Tabela Periódica possui 4 orbitais atômicos ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ), o que dá um total de oito orbitais atômicos combinados no processo. Os orbitais moleculares formados pela interação dos

orbitais dos dois átomos são:  $\sigma_{2s}$ ,  $\sigma_{2s}^*$ ,  $\sigma_z$ ,  $\sigma_z^*$ ,  $\pi_y$ ,  $\pi_y^*$ ,  $\pi_x$  e  $\pi_x^*$ , também em número de oito. Deste modo, fez-se uma contabilidade dos orbitais moleculares formados, assegurando-se que o número de orbitais atômicos combinados foi preservado no processo.

Para propormos um diagrama de energia para os orbitais moleculares formados, há dois caminhos: ou se faz cálculos teóricos das energias de estabilização de cada orbital molecular formado em relação aos orbitais atômicos que o originaram, ou propomos alguma regra qualitativa lógica. Nossa abordagem, mantendo o procedimento adotado até agora, será qualitativa.

Podemos propor uma ordem relativa de estabilização dos orbitais moleculares formados, considerando a grandeza dos recobrimentos dos orbitais atômicos que se combinam para formarem os orbitais moleculares. Para um orbital molecular ligante, quanto maior o recobrimento das funções de onda, maior será a estabilização desse orbital molecular em relação aos orbitais atômicos que o formaram, e menor a energia do orbital molecular. Ao contrário, quando se trata de interações que levam à formação de um orbital molecular antiligante, quanto maior o recobrimento dos lobos dos orbitais atômicos de fases opostas mais desestabilizado será o orbital antiligante resultante em relação aos orbitais atômicos que o formaram. É também intuitivo e lógico esperar que os orbitais atômicos cujos lobos interajam frontalmente, dando origem a orbitais moleculares do tipo  $\sigma$ , sofram maior interação entre suas funções de onda eletrônicas do que os orbitais atômicos que interagem lateralmente, formando orbitais moleculares do tipo  $\pi$ . Assim, é intuitivo se esperar que uma interação  $\sigma$  leve a uma maior estabilização dos orbitais moleculares formados do que uma interação  $\pi$ .

Com base nessas ideias qualitativas, pode-se propor o diagrama de energia de orbitais moleculares que se segue, para uma molécula diatômica homonuclear formada por elementos do segundo período. Nesse diagrama foram omitidos os orbitais moleculares  $\sigma_{1s}$  e  $\sigma_{1s}^*$ , totalmente preenchidos, contendo 4 elétrons, que devem também serem contabilizados no balanço geral dos elétrons presentes na molécula.

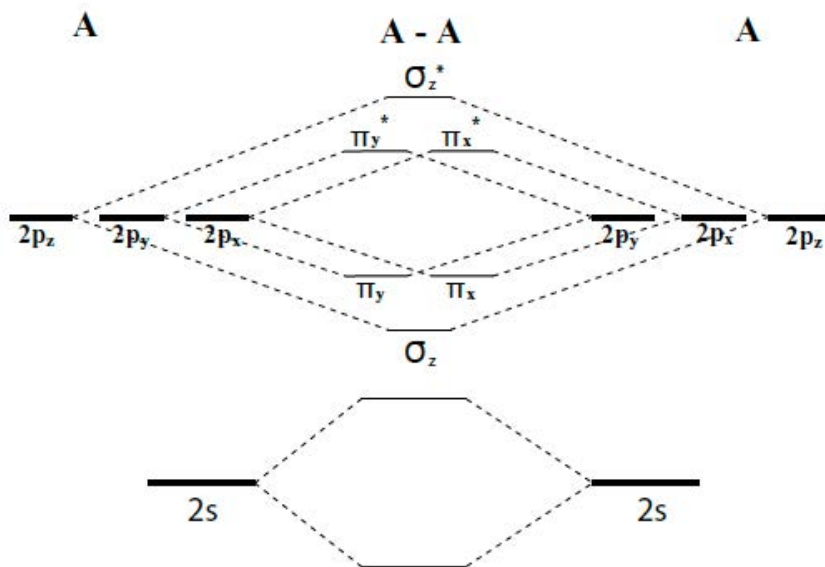


Diagrama de energia dos orbitais moleculares formados pelas combinações de orbitais de dois átomos do segundo período, ao formarem uma molécula diatômica homonuclear

Agora que dispomos do diagrama de energia dos orbitais moleculares para uma molécula diatômica do tipo A – A (em que A = elemento do segundo período da Tabela Periódica), podemos determinar as configurações eletrônicas das moléculas desse tipo, fazer previsões teóricas sobre suas propriedades e comparar com os dados experimentais, verificando assim a validade do modelo.

Começemos com a molécula diatômica que pode ser formada pelo primeiro elemento do segundo período, o lítio, com três elétrons em sua eletrosfera, configuração eletrônica  $1s^2 2s^1$ . A molécula  $Li_2$  terá um total de 6 elétrons, que devem ser distribuídos pelos orbitais moleculares formados nas combinações dos orbitais atômicos das primeiras e segundas camadas eletrônicas dos átomos de Li, identificadas pelos números quânticos principais  $n = 1$  e  $n = 2$ , respectivamente. Com isto, 4 elétrons da molécula ocupam integralmente os orbitais moleculares  $\sigma_{1s}$  e  $\sigma_{1s}^*$ , formados pelas interações entre os orbitais atômicos dos primeiros períodos dos átomos, restando apenas dois elétrons para ocuparem os orbitais moleculares formados pela interação entre os orbitais atô-

micos dos segundos períodos. A configuração eletrônica da molécula é, então,  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2$ . Uma representação alternativa para essa configuração eletrônica molecular, já que as primeiras camadas eletrônicas dos dois átomos de Li estão completas ( $n = 1$ , camada representada pela letra K), é **KKJ**  $(\sigma_{2s})^2$ .

Temos então 4 elétrons ocupando orbitais moleculares ligantes, contribuindo assim para a estabilização da molécula, e 2 elétrons ocupando orbitais antiligantes, que desestabilizam a ligação. Calculando a **OL** para a molécula  $\text{Li}_2$ , temos:

$$\text{OL} = \frac{4-2}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

Esse resultado indica que a molécula  $\text{Li}_2$  deve existir, ser estável e, como não tem nenhum elétron desemparelhado, ser diamagnética. Realmente ela existe, sendo detectada no estado gasoso, tendo uma energia de ligação de  $105 \text{ kJ mol}^{-1}$ , distância de ligação Li – Li igual a 267 pm, e é diamagnética. A perfeita concordância entre as medidas experimentais e as previsões qualitativas feitas pela TOM para a molécula mostram que a teoria é bem-sucedida.

Consideremos agora a molécula diatômica que seria formada pelo elemento berílio (Be), que tem 4 elétrons na camada de valência, um a mais que o Li. Para a formação da suposta molécula  $\text{Be}_2$ , é necessário distribuir um total de 8 elétrons pelos seus orbitais moleculares. Obviamente, os 6 primeiros elétrons são distribuídos exatamente como no caso do  $\text{Li}_2$ , restando apenas mais dois elétrons a serem acomodados no diagrama. A configuração eletrônica para a suposta molécula  $\text{Be}_2$  seria então **KKJ**  $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2$ . Como a configuração **KKJ** corresponde à uma camada cheia, ela tem números iguais de elétrons ligantes e antiligantes, e suas contribuições para a estabilidade total da molécula se anulam, ela não precisa ser levada em conta no cálculo da ordem de ligação da molécula. Assim, a **OL** da suposta molécula  $\text{Be}_2$  é igual a zero, e ela não será estável, não devendo existir. Essa previsão teórica é totalmente verificada na prática, não ocorrendo, como previsto, a formação da molécula  $\text{Be}_2$ .

Consideremos a próxima molécula diatômica que poderia ser formada, agora pelo elemento boro, com fórmula molecular  $\text{B}_2$ , e 10 elétrons a serem distribuídos pelos orbitais moleculares, segundo a ordem de energia crescente

prevista pelo diagrama de energia. Sua configuração eletrônica molecular será  $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2$ . A molécula é prevista ser estável, com  $OL = 1$ , e ser diamagnética, pois todos os seus elétrons estão emparelhados na configuração proposta. A molécula realmente existe no estado gasoso, é estável, tem energia de ligação igual a  $296 \text{ kJ mol}^{-1}$  e distância de ligação B – B de 159 pm. Pode-se verificar que, até o momento, há concordância entre as previsões teóricas qualitativas e as medidas experimentais. No entanto, as medidas das propriedades magnéticas da molécula mostram que ela é **paramagnética** [isto é, quando submetida à ação de um campo magnético externo (um ímã), a molécula é atraída em direção ao campo], ao invés de diamagnética, como previsto. Por enquanto, vamos anotar, e deixar essa divergência em suspenso.

Examinemos agora a configuração da molécula  $C_2$ , contendo um total de 12 elétrons para serem acomodados em seus orbitais moleculares. A configuração eletrônica da suposta molécula, segundo nosso diagrama qualitativo de energia dos orbitais moleculares, agora exigirá a colocação dos dois elétrons adicionais em relação ao caso anterior, que deverão ocupar orbitais moleculares do tipo  $\pi$ . Como há dois orbitais moleculares  $\pi$  de mesma energia (diz-se que esses orbitais são **degenerados**, significando exatamente que eles formam um conjunto de orbitais do mesmo tipo, com os dois orbitais  $\pi$  tendo energias iguais), os seus preenchimentos obedecem ao **Princípio de Máxima Multiplicidade de Hund**. Esse princípio diz que, enquanto existirem orbitais degenerados não ocupados, os elétrons são distribuídos em orbitais isolados, todos os elétrons tendo a mesma orientação dos seus spins, até que todos os orbitais do conjunto estejam semipreenchidos. Na prática, isto significa que a configuração eletrônica prevista para a molécula  $C_2$  será  $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\sigma_x)^1 (\sigma_y)^1$ . A partir do valor de  $OL = 2$  obtido pela configuração eletrônica da molécula  $C_2$ , pode-se prever que a molécula será estável, devendo apresentar distância de ligação menor que a da molécula  $B_2$  e energia de ligação praticamente igual ao dobro da desta molécula, que tem  $OL = 1$ . Os valores determinados experimentalmente para a energia e distância de ligação na molécula estável  $C_2$  são iguais a  $594 \text{ kJ mol}^{-1}$  e 131 pm, respectivamente. A comparação desses valores com os da molécula  $B_2$  mostra que os dados experimentais estão inteiramente de acordo com as previsões feitas pelo TOM.



Vamos agora examinar as previsões que podem ser feitas sobre as propriedades magnéticas esperadas para a molécula  $C_2$ . Pela configuração eletrônica proposta, deve haver dois elétrons desemparelhados nos orbitais  $\pi_x$  e  $\pi_y$ , e a molécula é prevista ser paramagnética, e deveria ser atraída por um campo magnético externo com uma força correspondente a dois elétrons. A determinação experimental das propriedades magnéticas da molécula mostra que ela é diamagnética, e não paramagnética como previsto pela TOM, com base no diagrama de energia qualitativo proposto.

As discrepâncias existentes no tocante às previsões e às propriedades magnéticas das moléculas  $B_2$  e  $C_2$  são consequências dos aspectos puramente qualitativos empregados na proposição da ordem de energia crescente dos orbitais moleculares formados. Cálculos quantitativos mostram que a ordem correta dos orbitais moleculares não é a proposta no tocante aos orbitais  $\sigma_z$  e ao conjunto de orbitais degenerados  $\pi_x$  e  $\pi_y$ , pelo menos para os elementos mais leves do segundo período, isto é, os elementos que se situam do lado esquerdo da Tabela Periódica. Para esses elementos, por razões que não cabe discutir aqui, a sequência correta de energia crescente dos moleculares é  $(\pi_x, \pi_y) < \sigma_z$ , ocorrendo uma inversão nessa região do diagrama de energia. Com essa correção introduzida no modelo qualitativo, as configurações eletrônicas corretas de  $B_2$  e  $C_2$  serão  $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x)^1 (\pi_y)^1$  e  $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2$ , respectivamente. Agora, com base nessas configurações eletrônicas corrigidas, as moléculas  $B_2$  e  $C_2$  são previstas serem paramagnética e diamagnética, respectivamente, em perfeito acordo com os dados experimentais. Como essa correção só é importante para essas duas moléculas, por simplicidade, continuaremos a basear nossas discussões no diagrama de energia montado com base em critérios puramente qualitativos.

A próxima molécula que poderia ser formada é a de  $N_2$ , com 14 elétrons, e configuração eletrônica  $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2$ . Para a determinação da OL da molécula não precisamos considerar os elétrons presentes em  $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2$ , pois os elétrons ligantes e antiligantes estão presentes em igual número, e se anulam (o mesmo se aplica a todas configurações eletrônicas moleculares que formem um conjunto fechado de orbitais moleculares, isto é, com os orbitais ligantes e antiligantes correspondentes totalmente cheios). Assim,

tendo  $OL = 3$ , a molécula de  $N_2$  deve ser estável, ter uma distância de ligação mais curta e uma energia de ligação maior que a da molécula  $C_2$ , com  $OL = 2$ . Além disto, a molécula é prevista ser diamagnética, por apresentar todos os elétrons emparelhados na configuração eletrônica molecular proposta. As determinações experimentais dessas grandezas para a molécula  $N_2$  são iguais a  $942 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $110 \text{ pm}$ , para a energia e distância de ligação, respectivamente, inteiramente de acordo com as previsões no tocante a essas duas grandezas. No que se refere às propriedades magnéticas, é determinado experimentalmente que a molécula é realmente diamagnética, como previsto.

Se compararmos as energias de ligação da molécula  $N_2$ , igual a  $942 \text{ kJ mol}^{-1}$ , com a da molécula  $B_2$ , igual a  $296 \text{ kJ mol}^{-1}$ , podemos observar a total concordância desses valores com suas ordens de ligação. A energia de ligação  $N - N$ ,  $OL = 3$ , é praticamente o triplo da energia da ligação  $B - B$ ,  $OL = 1$ ! As ordens de ligação estão relacionadas com os números de ligações existentes entre os átomos que formam a molécula. Na molécula  $N_2$ , com  $OL = 3$ , há uma ligação tripla entre seus átomos, enquanto que na molécula  $B_2$ ,  $OL = 1$ , há somente uma ligação simples. Nesses casos, há uma total concordância com o quadro apresentado pela TLV e a TOM, no tocante à relação entre  $OL$  e tipo de ligação. Embora aplicando descrições baseados em princípios diferentes para a formação da molécula, as duas teorias levam a resultados idênticos nesses dois casos.

A diferença fundamental entre a TLV e a TOM é que a primeira se apegua à ideia de associar a ligação química sempre à formação de pares eletrônicos compartilhados, enquanto que a TOM só se preocupa em ter  $OL > 0$  para justificar a formação de molécula estável, independentemente de  $OL$  ter valor inteiro ou fracionário. Esse aspecto será abordado em exemplos que se seguem.

A próxima molécula a ser descrita pela TOM é a de  $O_2$ , com um total de 16 elétrons na camada de valência. A configuração eletrônica da molécula é facilmente determinada como sendo  $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$ ,  $OL = 2$ , devendo ser paramagnética, devido aos dois elétrons desemparelhados presentes nos orbitais moleculares degenerados  $(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$ . Os dados experimentais para a energia e distância de ligação da molécula de  $O_2$  são iguais a  $494$

$\text{kJ mol}^{-1}$  e  $121 \text{ pm}$ , respectivamente. Esses valores estão inteiramente dentro das faixas esperadas para uma molécula com  $\text{OL} = 2$ .

No tocante às propriedades magnéticas da molécula do  $\text{O}_2$ , experimentalmente verifica-se que ela é realmente paramagnética, como previsto pela TOM! Convém lembrar que, quando descrevemos a formação da molécula de  $\text{O}_2$  pela TLV, a teoria se mostrou incapaz de explicar esse fato experimental, sendo este um dos principais argumentos contrários à sua validade. A explicação do paramagnetismo da molécula de  $\text{O}_2$  foi o primeiro grande triunfo da TOM!

Veja um [vídeo](#) sobre a constatação prática do paramagnetismo da molécula de  $\text{O}_2$  líquido.

A análise dos cátions e ânions que a molécula de  $\text{O}_2$  ( $\text{OL} = 2$ ) pode formar –  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ , respectivamente, cátion oxigenil ( $\text{OL} = 5/2$ ), ânion superóxido ( $\text{OL} = 3/2$ ) e ânion peróxido ( $\text{OL} = 1$ ) – mostram características interessantes da TOM. Para esses íons moleculares, geralmente de vida curta, pode-se determinar experimentalmente pelo menos suas distâncias de ligação. Os valores para as distância de ligação O – O nessas espécies são iguais a  $112 \text{ pm}$ ,  $128 \text{ pm}$  e  $149 \text{ pm}$ , para  $\text{O}_2^+$  ( $\text{OL} = 2,5$ ),  $\text{O}_2^-$  ( $\text{OL} = 1,5$ ) e  $\text{O}_2^{2-}$  ( $\text{OL} = 1$ ), respectivamente. Esses dados mostram um aspecto da TOM, não existente na TLV, que é a possibilidade de existirem OL fracionárias. A descrição de uma molécula pela TOM exige apenas que ela tenha  $\text{OL} > 0$ .

Outro aspecto mostrado por esses dados é que quando um elétron é colocado num orbital molecular, ele pode tanto contribuir para a estabilização como para a desestabilização da molécula, dependendo do orbital molecular ocupado ser de natureza ligante ou antiligante. Isto fica claro se compararmos as distâncias de ligação O – O na molécula de  $\text{O}_2$  ( $\text{OL} = 2$ ), com a do cátion  $\text{O}_2^+$  ( $\text{OL} = 2,5$ ). As distâncias de ligação são iguais a  $121 \text{ pm}$  e  $112 \text{ pm}$  para  $\text{O}_2$  e  $\text{O}_2^+$ , respectivamente, inteiramente de acordo com o aumento de OL ao se ir de  $\text{O}_2$  para  $\text{O}_2^+$ , e a maior estabilização da espécie  $\text{O}_2^+$  em relação à  $\text{O}_2$  (cf. comentário sobre o significado dessa conclusão na observação no fim deste item). Esse

aumento ocorre porque ao ser ir de  $O_2$  para  $O_2^+$  é retirado um elétron presente em orbital molecular antiligante da configuração eletrônica de  $O_2$ , e a ordem de ligação aumenta. Relações semelhantes, mas em sentido oposto, podem ser feitas para a série de ânions, em que os elétrons adicionados à estrutura eletrônica da molécula de  $O_2$  envolverão sempre orbitais antiligantes, acarretando a diminuição das OL nos ânions em relação à da molécula neutra.

**Observação:** é frequente neste tipo de discussão, relacionando ordem de ligação de  $O_2$  e  $O_2^+$ , surgir a pergunta: se a espécie  $O_2^+$  é mais estabilizada que a molécula neutra, por que o oxigênio não se apresenta na natureza na forma do seu cátion? Na análise desse problema, não podemos esquecer que  $O_2$  é uma espécie neutra, estabilizada em relação aos átomos isolados que o formam, enquanto que  $O_2^+$  é uma espécie que, para ser formada a partir de  $O_2$ , exige a retirada de um dos seus elétrons, o que consome energia. Essa energia pode vir de uma fonte física externa (luz, radiação etc.), que poderia formar a espécie isolada, de vida curta. Assim que for interrompido o fornecimento dessa energia externa extra, o cátion formado retornaria rapidamente à forma neutra, de menor energia. Outro meio seria através de um processo químico, em que outra espécie seja capaz de retirar e receber o elétron do  $O_2$ , transformando-se num ânion, e formando  $O_2^+$ . Aí sim a espécie  $O_2^+$  poderia ser estabilizada pela interação eletrostática com o ânion no composto formado. Na ausência de um desses fatores, a molécula neutra e isolada de  $O_2$  é a espécie naturalmente estável, e não seu íon positivo!

O procedimento geral adotado pode ser estendido para a molécula  $F_2$ , com um total de 18 elétrons a serem acomodados nos seus orbitais moleculares, gerando a configuração eletrônica  $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2$ . A molécula tem  $OL = 1$ , deve ser estável e diamagnética. Experimentalmente verifica-se que a molécula realmente é estável, diamagnética, apresentando valores de energia e distância de ligação  $F - F$  iguais a  $158 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $142 \text{ pm}$ , respectivamente. As faixas desses valores estão inteiramente de acordo com a faixa esperada para uma molécula com  $OL = 1$ .

A última molécula que poderia ser formada por elementos do segundo período da Tabela Periódica seria  $Ne_2$ , com um total de 20 elétrons para serem acomodados nos orbitais moleculares disponíveis. Isto levaria à configuração

eletrônica molecular  $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2 (\sigma_z^*)^2$ . Desta suposta configuração resulta uma ordem de ligação igual a zero, levando a uma energia total de estabilização nula. Logo, a TOM prevê que essa molécula não deve ser formada! Realmente, isto é amplamente comprovado na prática, mostrando a consistência do quadro apresentado pela TOM para a descrição da formação das moléculas diatômicas homonucleares até aqui abordadas.

Os dados referentes às configurações eletrônicas dos estados fundamentais das moléculas do tipo  $A_2$ , ordens de ligação calculadas a partir dessas configurações, comparação entre as previsões e resultados experimentais, são resumidos na tabela disponibilizada a seguir.

RESUMO DE DADOS SOBRE MOLÉCULAS DIATÔMICAS HOMONUCLEARES						
PREVISÕES				DADOS EXPERIMENTAIS		
Molécula	Configuração eletrônica da molécula	Elétrons desemparelhados	Ordem de Ligação	Energia de ligação (kJ mol <sup>-1</sup> )	Distância de ligação (pm)	Propriedades magnéticas
Li <sub>2</sub>	KK] (σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup>	0	1	105	267	D
Be <sub>2</sub>	KK] (σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup>	0	0	*	*	*
B <sub>2</sub>	KK] (σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>	0	1	296	159	P
C <sub>2</sub>	KK] (σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> ) <sup>1</sup> (π <sub>y</sub> ) <sup>1</sup>	2	2	594	131	D
N <sub>2</sub>	KK] (σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>y</sub> ) <sup>2</sup>	0	3	942	110	D
O <sub>2</sub>	KK] (σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>y</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> <sup>*</sup> ) <sup>1</sup> (π <sub>y</sub> <sup>*</sup> ) <sup>1</sup>	2	2	494	121	P
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	KK] (σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>y</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> <sup>*</sup> ) <sup>1</sup> (π <sub>y</sub> <sup>*</sup> ) <sup>0</sup>	1	5/2	*	112	P
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	KK] (σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>y</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (π <sub>y</sub> <sup>*</sup> ) <sup>1</sup>	1	3/2	*	128	P
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	KK] (σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>y</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (π <sub>y</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup>	0	1	*	149	D
F <sub>2</sub>	KK] (σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>y</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (π <sub>y</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup>	0	1	158	142	D
Ne <sub>2</sub>	KK] (σ <sub>2s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>y</sub> ) <sup>2</sup> (π <sub>x</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (π <sub>y</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup> (σ <sub>2z</sub> ) <sup>2</sup>	0	0	*	*	*

Observação: As linhas da tabela assinaladas em vermelho indicam moléculas para as quais houve discrepância inicial entre as propriedades previstas a partir do diagrama qualitativo de energia de orbitais atômicos proposto, e as medidas experimentais.

\*Dados não disponíveis.

Fonte: Dados das colunas “Energia de ligação” e “Distância de ligação” (Lide, 2009). Demais dados gerados pelos próprios autores.

#### 9.4. A extensão do modelo para moléculas diatômicas heteronucleares formadas por elementos do segundo período da Tabela Periódica. O caso do NO e a explicação da estabilidade de moléculas com número ímpar de elétrons

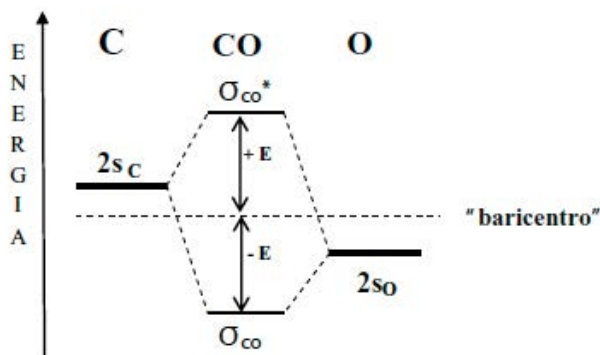
É possível estender os preceitos da abordagem qualitativa adotada para moléculas diatômicas homonucleares formadas por elementos do segundo período da Tabela Periódica para descrever as ligações em moléculas diatômicas heteronucleares formadas por esses mesmos elementos. Para isso são necessárias apenas algumas pequenas modificações no diagrama de energia qualitativo usado até agora! Com isto podemos descrever qualitativamente as configurações eletrônicas de moléculas como CO, NO, dentre outras.

Quais são as diferenças acarretadas ao diagrama montado para moléculas diatômicas homonucleares, pelo fato das espécies que se pretende estudar envolverem átomos de elementos diferentes? Embora esses elementos pertençam ao mesmo período, e apresentem orbitais atômicos identificados por rótulos semelhantes ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) em suas camadas de valência, devido às diferenças entre suas [ref. 4] eletronegatividades os orbitais de mesmo rótulo em elementos diferentes têm energias diferentes. De um modo simples, quanto maior a eletronegatividade de um elemento, maior será a atração do seu núcleo pelos elétrons ao seu redor, tanto os do próprio átomo como os compartilhados com outro átomo diferente na formação da molécula. Assim, um elétron que ocupe um orbital atômico de um elemento com eletronegatividade elevada sofrerá atração mais forte por parte do seu núcleo do que um elétron num orbital de mesmo rótulo presente num elemento menos eletronegativo. Como consequência, um elétron no orbital do átomo mais eletronegativo terá menor energia que o do orbital correspondente do elemento menos eletronegativo.

Por tudo que foi dito até aqui, ao combinarmos orbitais atômicos de elementos diferentes para formar os orbitais moleculares devemos levar em conta não só as condições de simetria (quando fizemos as orientações dos orbitais em sistemas de coordenadas, e verificamos quais orbitais atômicos podiam interagir dentro da geometria molecular, estávamos verificando, sem identificar como tal, o atendimento das condições de simetria para a ocorrência das com-

binações lineares de orbitais atômicos), como também as diferenças entre as energias dos orbitais que interagem. A consequência desses fatores pode ser exemplificada para o caso da interação entre orbitais  $2s$  de átomos de C e O, rotulados como  $2s_C$  e  $2s_O$ , respectivamente. Como o átomo de O é mais eletronegativo que o de C, a ordem de energia dos orbitais correspondentes será  $2s_O < 2s_C$ . Do ponto de vista das condições de simetria para a interação de dois orbitais atômicos de tipo  $s$ , praticamente nada muda em relação ao caso das moléculas diatômicas homonucleares.

As diferenças ocorrerão apenas nas energias relativas dos orbitais moleculares formados nas combinações lineares. A situação é esquematizada de modo qualitativo na figura a seguir.



Formação de um diagrama de energia assimétrico, proveniente da interação de dois orbitais atômicos  $2s$  de elementos com diferentes eletronegatividades

Pelo esquema qualitativo de formação dos orbitais  $\sigma_{CO}$  e  $\sigma_{CO}^*$ , a partir das combinações dos orbitais atômicos  $2s_C$  e  $2s_O$ , há algumas diferenças em relação aos casos abordados anteriormente:

- 1) Embora os orbitais atômicos dos dois elementos tenham o mesmo rótulo  $2s$ , agora eles têm energias iniciais diferentes. Quando um elétron for colocado num orbital  $2s$  de um átomo de O, mais eletronegativo, esse elétron será atraído mais fortemente pelo núcleo do átomo do que um elétron em orbital  $2s$  do átomo de C. Por isto, o traço representando o



orbital atômico  $2s_O$  está colocado em nível mais baixo na escala de energia arbitrária do que o traço que representa o nível de energia do orbital atômico  $2s_C$ .

2) Como consequência da diferença entre os níveis energéticos dos orbitais atômicos que se combinam, o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares resultantes é assimétrico, com a estabilização do orbital molecular  $\sigma_{CO}$  e desestabilização do  $\sigma_{CO}^*$ , ocorrendo em torno do “baricentro” dos níveis de energia dos orbitais atômicos que se combinam. Por “baricentro” entende-se o ponto de energia média entre os orbitais atômicos que se combinam.

3) Como consequência da assimetria do diagrama de energia, vê-se claramente que o orbital molecular ligante,  $\sigma_{CO}$ , tem características mais próximas às do átomo mais eletronegativo, o oxigênio, enquanto que o orbital antiligante,  $\sigma_{CO}^*$ , tem características mais próximas às do orbital do átomo menos eletronegativo e mais energético, o carbono. Essa assimetria é um reflexo das diferenças entre as eletronegatividades dos átomos cujos orbitais se combinam para formar a molécula. Quando um elétron da molécula é colocado num orbital  $\sigma_{CO}$  ele estará mais deslocado para o lado do átomo mais eletronegativo, refletindo exatamente as diferenças de eletronegatividade entre os átomos que compartilham o elétron. A estabilização de uma espécie desse tipo envolve, além da componente covalente normalmente esperada para uma molécula, uma componente iônica decorrente da diferença entre as eletronegatividades dos átomos que a formam. Uma molécula desse tipo é identificada como **covalente polar**.

Considerando que estamos adotando uma abordagem qualitativa na descrição das moléculas, e que as consequências da existência das assimetrias provocadas pelas diferenças de eletronegatividades não são grandes, podemos estender o uso do diagrama de orbitais moleculares montado anteriormente para as moléculas do tipo CO e NO, sem introduzir grandes erros na descrição.

Vamos aplicar inicialmente o procedimento para obter a configuração eletrônica da molécula de CO, com 14 elétrons a serem acomodados nos orbitais moleculares, e a partir daí fazer previsões sobre suas propriedades, comparando com os dados experimentais obtidos a seu respeito.

A configuração eletrônica da molécula CO em seu estado fundamental é  $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x \pi_y)^4$ . A partir dessa configuração eletrônica pode-se determinar que  $OL_{CO} = 3$ , uma descrição concordante com a ligação tripla da descrição feita da molécula pela TLV. Além disto, pode-se prever que ela seja diamagnética, o que é verificado experimentalmente.

Apliquemos agora essa abordagem simplificada da TOM para a molécula de NO, que tem 15 elétrons para serem acomodados no seu sistema de orbitais moleculares. Só lembrando, essa é uma das moléculas que desafiam a capacidade de explicação da TLV! Por associar a formação da ligação química à formação de pares eletrônicos entre átomos adjacentes, a TLV não consegue lidar satisfatoriamente com moléculas com número ímpar de elétrons, como é o caso do NO.

A configuração eletrônica para o estado fundamental da molécula de NO é  $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x \pi_y)^4 (\pi_x^*)^1$ , com  $OL = (8 \text{ elétrons em OM ligantes} - 3 \text{ elétrons em OM antiligante}) / 2 = 5/2 = 2,5$ . Ao contrário da TLV, a abordagem da TOM não enfrenta nenhum problema para abordar a formação da ligação química em NO, com número ímpar de elétrons, exatamente porque não associa a formação da ligação a pares de elétrons. Como  $OL > 0$ , a molécula de NO deve existir, o que realmente é verificado na prática. Além disto, como a molécula tem um elétron desemparelhado em orbital molecular  $\pi_x$  (por decisão arbitrária dos autores, podendo perfeitamente ser substituído pelo orbital  $\pi_y$  na representação, já que eles são degenerados), ela é um **radical livre** (espécie química que tem elétron desemparelhado), devendo ser paramagnética. Além disto, é prevista ser altamente reativa, devido exatamente à existência do elétron desemparelhado em sua estrutura. Experimentalmente observa-se que realmente a molécula de NO tem propriedades coerentes com a de um radical livre, tanto do ponto de vista magnético como de reatividade química.

A título de informação complementar sobre o assunto, relacionado com o radical livre NO, na década de 1990 foi descoberta sua presença como pro-

duto normal do metabolismo humano. Posteriormente descobriu-se que o NO produzido tem várias funções fisiológicas, tais como: (i) controle da pressão sanguínea; (ii) neurotransmissor em certos tipos de nervo, como, por exemplo, os envolvidos na ereção peniana e; (iii) no sistema imunológico, como meio químico de eliminar invasores do corpo dos mamíferos, dentre eles, o homem. Os dois primeiros papéis desempenhados pelo NO são mais difíceis de serem explicados, e estão fora do alcance e objetivos do nosso curso. A função (iii), no entanto, diretamente envolvida nos mecanismos de proteção do organismo por invasores, está diretamente relacionada com a reatividade química de NO, e radicais livres dele derivados, formados no interior de células do sistema imunológico. A elevada energia química e reatividade associada aos radicais livres faz com que estes sejam os meios utilizados pelo organismo para eliminar invasores. Devido às suas reatividades elevadas, os radicais livres atacam e destroem as células invasoras, através de interações químicas com seus metabolismos, danos em membranas celulares, núcleos etc.<sup>1</sup>

Os trabalhos relacionados com descoberta de uma molécula tão reativa e tão pouco provável de ser encontrada num organismo vivo, e o estudo de seus papéis fisiológicos, foram agraciados com o Prêmio Nobel de Medicina em 1998!

---

1 Para mais informações sobre esse assunto, os interessados um artigo disponível na revista *Química Nova* ([Queiroz; Batista, 1999](#)).

## 9.5. Vantagens e desvantagens da aplicação da Teoria do Orbital Molecular

Como se pode ver ao longo do desenvolvimento do material qualitativo sobre a Teoria do Orbital Molecular aplicada às moléculas diatômicas homo e heteronucleares formadas pelos elementos até o segundo período da Tabela Periódica, fica evidente a superioridade da TOM sobre a Teoria da Ligação de Valência.

No entanto, frisa-se aqui mais uma vez, que a superioridade da TOM não significa que se deva abandonar inteiramente a aplicação da TLV na discussão da formação da ligação covalente. Uma das razões para isso é que se a descrição qualitativa das moléculas até aqui estudadas pela TOM foi feita de modo relativamente simples, o problema já começa a se tornar mais complexo quando se necessita abordar aspectos quantitativos dessas mesmas moléculas.

Quando se passa das moléculas diatômicas lineares estudadas até aqui para moléculas poliatômicas (3, ou mais átomos), cresce muito o número de funções atômicas a serem combinadas para formar os orbitais moleculares. Além disto, geralmente as geometrias das moléculas poliatômicas também vão se tornando cada vez mais complexas e difíceis de serem visualizadas, exigindo o uso de ferramentas matemáticas especializadas. As dificuldades crescem rapidamente e, por isto, geralmente os cálculos mais complexos são feitos por pesquisadores especialistas na área. Mesmo os pesquisadores que utilizam diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares e cálculos de suas energias em seus trabalhos, mas que não são especialistas na área, geralmente são apenas usuários dos resultados obtidos pelos especialistas. Mesmo assim, para o usuário poder fazer o uso adequado dos resultados obtidos pelos especialistas ele deve dominar pelo menos a linguagem e os conceitos básicos fundamentais envolvidos no problema. É com intenção semelhante a esta aqui enunciada que se preparou o material anterior sobre os aspectos qualitativos da TLV e da TOM!

Quanto à decisão de qual das teorias se deve empregar para a descrição de um sistema químico, deve-se sempre levar em conta o nível em que se pretende descrevê-lo, ou melhor, qual nível é necessário para que tal descrição seja

feita adequadamente, com o mínimo de complicação possível. Para a proposição da geometria provável de uma molécula, na maior parte das vezes basta a aplicação das ideias simples da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência, que antecede mesmo a TLV. Os estudos dos compostos orgânicos e suas reações mais comuns podem ser desenvolvidos apenas com base na TLV e suas ideias de hibridação de orbitais e ressonância. Já aspectos como interpretação de fenômenos envolvendo a interação de compostos orgânicos com a “luz” (reações fotoquímicas), cores de compostos diversos, emissão de luz por vagalume, explicação da ligação em radicais livres, dentre muitos outros, exigem obrigatoriamente a aplicação dos princípios da TOM e outras abordagens dela derivadas.

Para tomar essa decisão, o profissional da química deve conhecer os princípios básicos de cada abordagem, suas potencialidades e limitações, e assim escolher qual delas é mais adequada para cada caso.

É muito comum ouvir por parte de profissionais da área de Química que é impossível a utilização da TOM nesse nível de ensino. Deste modo, segundo alguns, não teria sentido o professor “perder tempo” estudando seus princípios básicos. No entanto, há muitos aspectos da química atual que não podem ser explicados sem a aplicação dessas ideias mais modernas sobre ligação química (ou menos antiga, uma vez que essas teorias já são aplicadas à ligação química desde a década de 1930).<sup>2</sup>

Independentemente do fato se a realidade atual possibilita, ou não, a adoção dessas abordagens sobre a ligação química no Ensino Médio, a visão ampla e detalhada propiciada por elas ao professor, através do domínio dos seus princípios básicos e conhecimento de suas aplicações, vantagens e limitações, no nosso entender justifica plenamente o esforço envolvido nos estudos desses aspectos num livro como o nosso.

---

2 Sobre essa questão, sugerimos a leitura de “Ligação química: abordagem clássica ou quântica” ([Toma, 1997](#)).



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 10

### Ligação metálica – aspectos estruturais e energéticos

**N**a parte I foram descritos aspectos gerais sobre as características de uma substância metálica – condutividade elétrica, maleabilidade, ductilidade, pontos de fusão – e algumas racionalizações dessas propriedades em termos de conceitos também genéricos, tais como “mar de elétrons” e elétrons deslocalizados, estruturas formadas por empacotamento de esferas, dentre outros. Agora é chegada a hora de detalhar essas generalizações em termos das entidades fundamentais que formam os metais – os átomos, seus orbitais e os elétrons que eles contêm – e como tudo isto interage para formar e estabilizar as estruturas dos metais em relação aos átomos isolados. Nossos próximos passos serão justamente o estudo do processo de formação das estruturas metálicas e as energias de estabilização envolvidas em suas formações.

Para abordar esses dois aspectos, tomemos como exemplo o lítio metálico, formado por interações entre um número muito grande de átomos neutros de lítio, que ocupam os pontos do retículo do metal. Cada átomo de lítio contém 3 prótons no núcleo de pequenas dimensões, e uma eletrosfera que contém 3 elétrons, 2 deles localizados na camada 1, e 1 na camada de valência do átomo. Como já visto anteriormente, a configuração eletrônica de Li pode ser

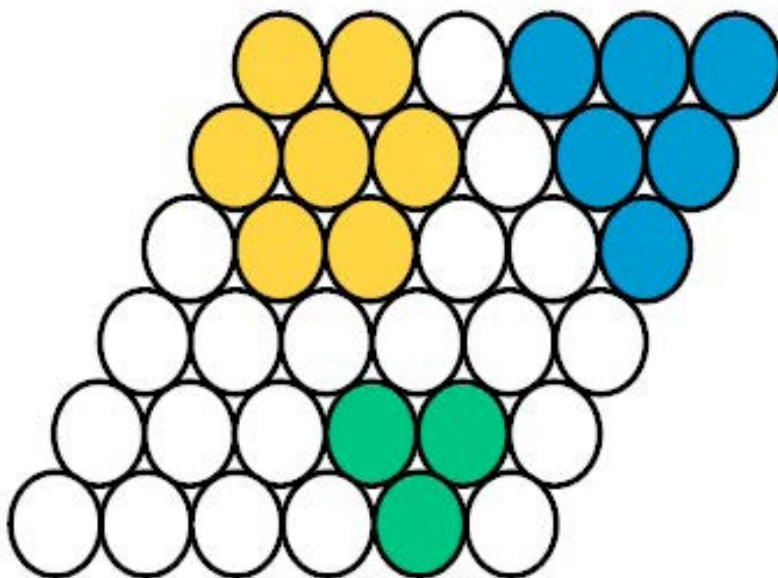
representada como  $\text{He}] 2s^1$ , onde  $\text{He}]$  significa exatamente a configuração eletrônica do gás nobre anterior, uma camada fechada, de simetria esférica. Para a descrição da estrutura e ligação química em metais é conveniente adotar uma convenção semelhante, que é separar cada átomo de lítio como consistindo de duas partes: (i) o “caroço” do átomo, formado pelos 3 prótons do seu núcleo e os dois elétrons da camada fechada de gás nobre, com o conjunto tendo simetria esférica e; (ii) o elétron da sua camada de valência.

Deste modo, a formação da estrutura pode ser interpretada em termos do empacotamento de esferas de raios idênticos, representadas pelos “caroços” dos átomos, que se arranjam no espaço de modo a ocupá-lo da maneira mais eficiente possível. A formação do retículo pelo empacotamento das esferas é acompanhada pela interação dos orbitais das camadas de valência de todos os átomos que o formam, dando origem a uma espécie de “orbital molecular gigante”, que abrange toda a estrutura metálica, no qual são acomodados os elétrons originalmente contidos nas camadas de valência dos átomos.

Vamos abordar inicialmente a formação dos retículos metálicos tridimensionais por empilhamento de um número grande de esferas.

### 10.1. Estruturas metálicas como resultado de empacotamento denso de esferas

Vamos verificar inicialmente como esferas idênticas se acomodam num plano. Isto pode ser visualizado usando um número grande de bolas de isopor iguais, colocadas num recipiente grande, onde as esferas possam se deslocar, de modo a ocupar do modo mais eficiente possível o espaço no plano. Fazendo isto, verifica-se que a ocupação máxima do espaço pelas esferas num plano ocorrerá quando uma esfera for tocada por outras seis, e cada um dessas seis esferas tocar seus dois vizinhos próximos. Vamos representar o processo de máxima ocupação do espaço no plano através do esquema que se segue, representando parte de um arranjo que se propaga infinitamente no plano. Nesse esquema, por facilidade de representação, em vez de empregar esferas em perspectiva, empregamos suas seções transversais, o círculo, que se obtém quando a esfera é cortada segundo um plano que contém o seu centro.



Empacotamento denso de esferas iguais num plano, representado através do corte das esferas (círculos)

No esquema foram destacados, através de cores diferentes, alguns conjuntos de esferas de particular interesse na representação do arranjo de esferas no plano:

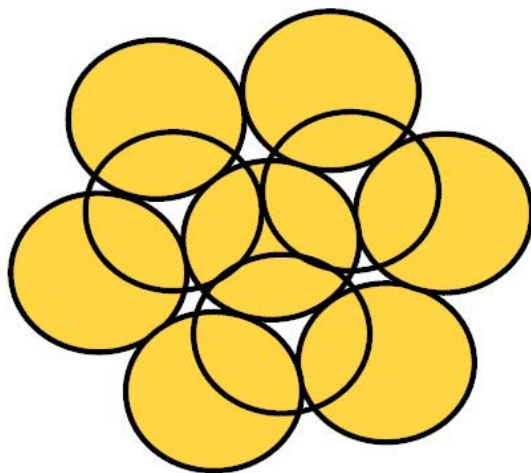
- 1) Em amarelo estão as esferas que usualmente são utilizadas para destacar a máxima ocupação de espaço no plano; uma esfera central tocada por outras seis periféricas, e cada esfera periférica tocando simultaneamente duas vizinhas, além da esfera central.
- 2) Conjunto de seis esferas, destacadas em azul, com arrumação diferente da anterior.
- 3) Conjunto de três esferas, destacadas em verde.



Pela repetição e arranjo adequado de qualquer uma dessas porções do retículo plano destacadas, pode-se montar o retículo infinito.

Se observarmos atentamente o arranjo com a máxima ocupação do espaço, nota-se facilmente que, mesmo assim, a ocupação do espaço não é total. Ao redor de cada esfera há um conjunto de seis vazios, denominados “interstícios”.

Agora, o que ocorre quando colocamos uma segunda camada de esferas sobre a primeira? Para que a ocupação de espaço no novo arranjo seja a máxima possível, a segunda camada de esferas deve ser adicionada sobre os interstícios existentes entre as esferas da primeira camada. Ao se colocar uma esfera sobre um interstício existente na primeira camada, nota-se que fica automaticamente bloqueada a possibilidade de se colocar outra esfera da segunda camada sobre o interstício adjacente ao que foi ocupado pela esfera anterior. É fácil concluir que só é possível colocar esferas na segunda camada sobre interstícios alternados da primeira camada. A situação é esquematizada a seguir, partindo do arranjo com uma esfera central cercada por seis esferas, escolhido como parte representativa da primeira camada. As esferas adicionadas sobre a primeira camada de esferas são representadas apenas pelas suas linhas de contorno, pretas e contínuas, sem preenchimento colorido.



Empacotamento denso de esferas contidas em dois planos

Como a sequência de esferas da segunda camada é deslocada em relação à da primeira camada, se a primeira camada for representada por A, a segunda camada será necessariamente diferente da primeira, podendo ser designada, por exemplo, pela letra B. Esse empacotamento denso de duas camadas é conhecido como empacotamento do tipo AB.

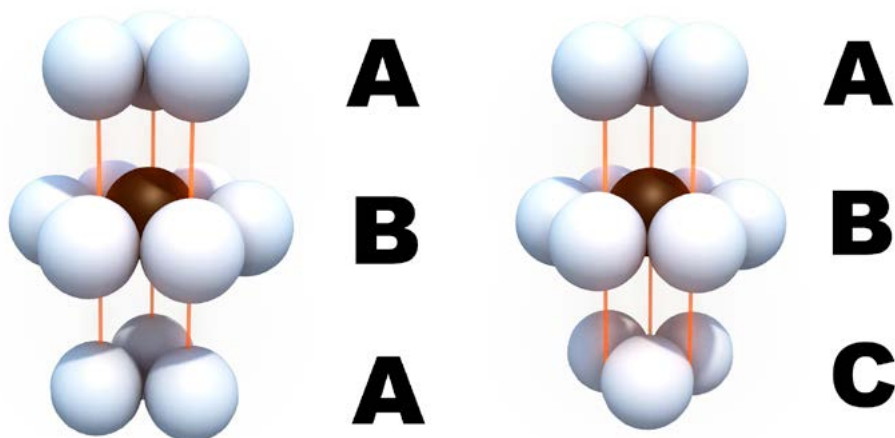
Uma situação interessante surge quando adicionamos uma terceira camada de esferas, de modo a ter também a máxima ocupação do espaço pela colocação da nova camada de esferas sobre os vazios da camada anterior. Agora podem surgir dois arranjos diferentes:

- 1) ABA, quando os centros das esferas da primeira e terceira camadas coincidem e;
- 2) ABC, quando os centros das esferas da primeira camada não coincidem com os centros das esferas da terceira camada.

O arranjo ABA leva a uma estrutura com simetria hexagonal (tem um eixo de simetria, em torno do qual quando se faz uma rotação de  $60^\circ$  leva-se a uma posição equivalente à inicial; só quando se efetua seis rotações de  $60^\circ$  ao redor do eixo o conjunto retorna à sua posição inicial). Essa estrutura, por ter ocupação máxima do espaço pelas camadas de esferas, e por apresentar o eixo de rotação descrito, é conhecida como **empacotamento denso hexagonal**.

O arranjo ABC leva a uma estrutura com simetria cúbica, formando um cubo de face centrada. Nessa estrutura, assim como na anterior, a ocupação do espaço pelas camadas de esferas é máxima, tendo simetria de um cubo. A estrutura resultante, por também apresentar a máxima ocupação do espaço, é denominada por **empacotamento cúbico denso**, ou [ref. 7] **empacotamento cúbico de face centrada**.

Os arranjos dos tipos ABA e ABC das esferas são representados a seguir.

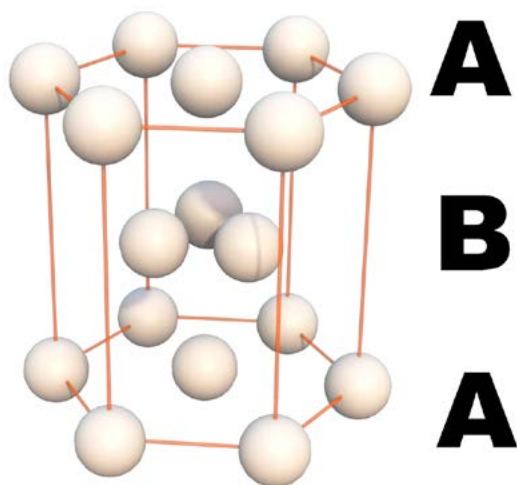


Empacotamentos densos de três planos de esferas, mostrando os dois empacotamentos possíveis

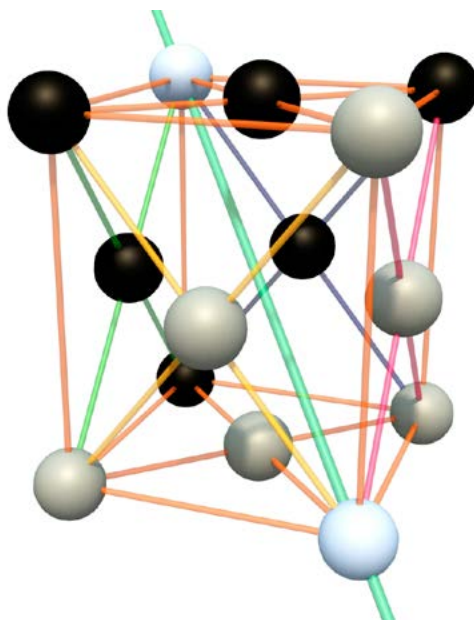
As figuras anteriores permitem verificar um aspecto importante em cada um dos dois empacotamentos densos de esferas possíveis: nos dois tipos de empacotamentos, cada esfera está rodeada por 12 esferas situadas a igual distância; diz-se que cada esfera tem um número de coordenação  $NC = 12$ .

Outro modo de representar a mesma situação, para tentar facilitar a visualização dos dois retículos, é apresentado a seguir.

Representação dos dois empacotamentos densos de esferas:



Empacotamento hexagonal denso



Empacotamento cúbico denso

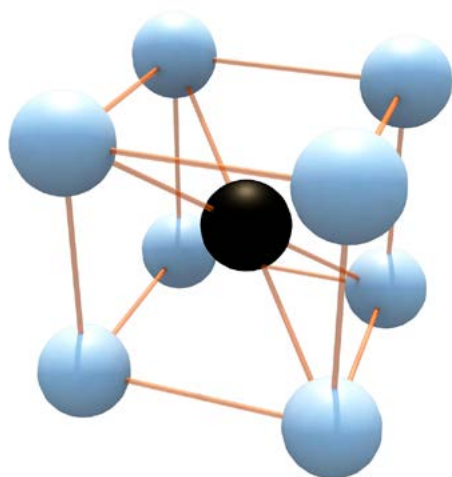
Nessas duas últimas representações, em vez de se utilizar integralmente as esferas dos empacotamentos, usa-se o recurso gráfico de reduzir os raios das mesmas, marcando apenas as posições ocupadas pelos seus centros na estrutura formada.

**Observação:** a visualização desses empacotamentos a partir dos empacotamentos de esferas não é trivial, especialmente o cubo de face centrada. O uso de estruturas montadas com bolas de isopor e palitos ajuda muito a visualização espacial desses empacotamentos.

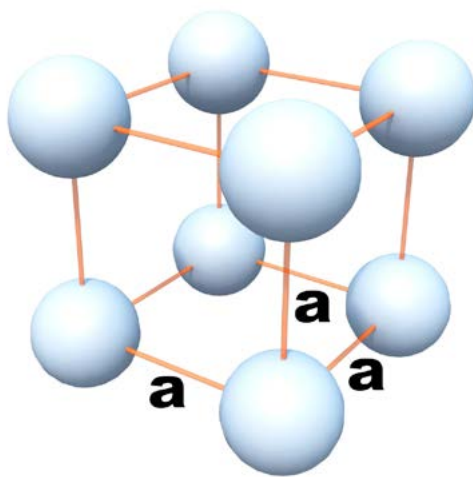
Como nas duas estruturas que são obtidas por empacotamentos densos de esferas, a ocupação de espaço é máxima (74% do espaço), a maior parte dos metais adota preferencialmente uma dessas estruturas. Alguns metais podem mesmo apresentar as duas estruturas, que podem variar em função de fatores externos, como a pressão e temperatura.

Além das estruturas de empacotamento denso, alguns metais podem adotar duas estruturas que não são obtidas por empacotamento compacto de esferas. Essas estruturas são a do [ref. 6] cubo de corpo centrado e do [ref. 8] cubo simples, representados a seguir. A estrutura de cubo de corpo centrado, por ter porcentagem de ocupação do espaço próxima à das estruturas de empacotamento denso (68% do espaço), aparece com relativa frequência na estrutura de metais. Já para o cubo simples, em que a porcentagem de ocupação do espaço é muito menor (52% do espaço), só se conhece um metal que tem essa estrutura, o polônio.

Representação dos dois empacotamentos não densos de esferas, também encontradas em estruturas de metais:



Cubo de corpo centrado



Cubo simples

As propriedades físicas de ductilidade e maleabilidade observadas para os metais estão perfeitamente de acordo com o modelo de estruturas formadas por empilhamento de planos de esferas iguais, que podem deslizar facilmente um sobre o outro, sem que a estrutura se rompa.

A mesma estrutura explica a capacidade dos metais em formarem ligas. Um tipo de liga, mas não o único existente, é o que contém impurezas de menor tamanho que os raios das esferas que formam o retículo metálico. Essas impurezas podem se interpor entre os planos de esferas do metal, ocupando os interstícios da estrutura, formando o que se conhece como liga intersticial. A impureza atua como uma espécie de “cunha” entre os planos, dificultando o deslizamento de um plano sobre o outro, podendo conferir à liga propriedades mais interessantes que as do metal puro. Em exemplo típico é o do aço, uma liga de ferro e carbono. O ferro puro é relativamente mole. Quando na forma de liga intersticial contendo até 2% de carbono forma o aço, mais duro que o ferro e moldável à quente por compressão.

## 10.2. Teoria de Bandas como uma extensão da Teoria do Orbital-Molecular aplicada a retículos infinitos (discussão conjunta com retículos covalentes tridimensionais) – extensão para discussão de comportamento de isolantes e semicondutores

A formação da ligação metálica e a estabilização da estrutura por esse tipo de ligação podem ser entendidas como uma extensão da Teoria do Orbital Molecular (TOM), só que agora aplicada aos orbitais atômicos presentes num retículo tridimensional. O retículo tridimensional infinito em um metal, como visto anteriormente, é formado pelo empilhamento de esferas idênticas representadas pelos “caroços” dos átomos que formam a estrutura. Já os orbitais das camadas de valências dos átomos que ocupam os pontos do retículo metálico se combinam linearmente, formando um sistema de “orbitais moleculares gigantes” abrangendo toda a estrutura do metal. Nesse sistema de orbitais são colocados os elétrons que estavam originalmente nas camadas de valência dos átomos que formaram o retículo, os elétrons não estando associados a nenhum par de átomos adjacentes, mas sim deslocalizados por toda a estrutura do metal. Com isto, os elétrons podem se deslocar facilmente pela estrutura metálica quando o metal é ligado a uma fonte externa de energia elétrica, o que explica a condutividade elétrica presente em todos os metais, mesmo em fase sólida. Do mesmo modo, quando a estrutura inicial do metal é deformada para formar fios ou lâminas, os elétrons rapidamente se adaptam à nova situação, mantendo a estrutura metálica coesa.

Para ilustrar o processo de formação da ligação metálica, em vez de um retículo tridimensional infinito, por facilidade vamos considerar o processo de formação de uma linha de átomos de Li regularmente espaçados, que vai sendo formada pela adição gradativa de um átomo por vez. Cada átomo de Li tem um elétron na camada de valência, em um orbital **2s**. Após cada adição hipotética de um átomo de Li à linha anterior, verificaremos como os orbitais atômicos se combinam para gerar os orbitais moleculares correspondentes e iremos propor o diagrama de orbitais moleculares correspondentes. Esse processo imaginário é esquematizado a seguir, iniciando com a formação de  $\text{Li}_2$ .

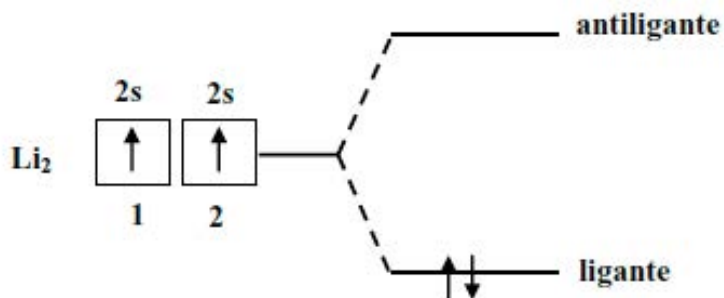


Diagrama de energia resultante da interação entre os orbitais atômicos de dois átomos de Li

Adicionando mais um átomo de Li à linha de átomos, formando a molécula Li<sub>3</sub>, temos o esquema que se segue.

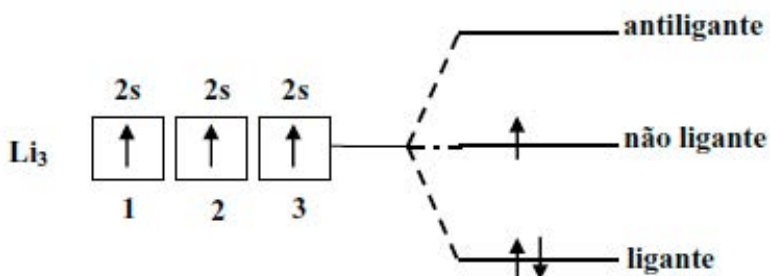


Diagrama de energia resultante da interação entre os orbitais atômicos de três átomos de Li alinhados



Nesse caso, são combinados três orbitais  $2s$ , ocorrendo a formação de um orbital ligante, um orbital antiligante e um orbital não ligante.

Para a  $\text{Li}_4$  temos a situação esquematizada a seguir.

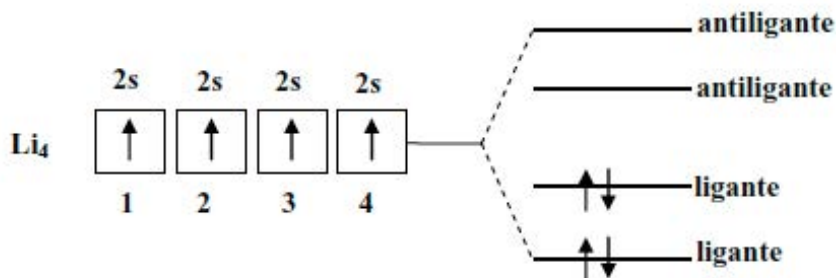


Diagrama de energia resultante da interação entre os orbitais atômicos de quatro átomos de Li dispostos em linha

Essa situação merece alguns comentários. Quase sempre surge a pergunta: por que os dois orbitais moleculares ligantes formados não têm as mesmas energias? Por que o mesmo não ocorre com os dois orbitais moleculares antiligantes? A resposta a essas questões é relativamente simples, se notarmos que a espécie  $\text{Li}_4$  não é simplesmente a soma de duas unidades  $\text{Li}_2$  separadas. Se isto ocorresse, o átomo 1 só interagiria com o 2, e vice-versa. O mesmo ocorreria em relação ao átomo 3, que só interagiria com o 4, e vice-versa. Realmente, se essa fosse a situação, os dois orbitais de cada tipo teriam as mesmas energias.

No entanto, não é isto o que ocorre, pois os átomos estão formando uma linha de átomos regularmente separados, na qual surgem possibilidades de interações adicionais. Quando os átomos fazem parte de um retículo linear, o átomo de Li 2 interage com os átomos 1 e 3, e o átomo 3 interage com os átomos 2 e 4, o que não acontece no caso anterior considerado. Já os átomos 1 e 4 continuam fazendo o mesmo número de interações que anteriormente. As possibilidades de interações adicionais fazem com que os orbitais moleculares de um mesmo tipo formado pelas interações tenham energias levemente diferentes.

Continuando com o processo imaginário até que tenhamos um número  $N$  de átomos de lítio formando o retículo linear, será formado um conjunto

composto de orbitais moleculares de energias tão próximas uns dos outros que na prática diz-se que se formou uma **banda de energia**. Essa banda será formada pelos  $N$  orbitais moleculares obtidos no processo. Essa banda é denominada de **banda de valência**, pois é formada pela combinação dos orbitais atômicos das camadas de valências dos  $N$  átomos que formam o retículo.

Como cada orbital que forma a banda de valência pode comportar 2 elétrons, a banda de valência formada por  $N$  orbitais moleculares pode acomodar até  $2N$  elétrons. Como cada átomo de lítio que formou a banda tem apenas 1 elétron cada, os  $N$  átomos que deram origem à banda têm apenas  $N$  elétrons. Logo, a banda de valência do  $\text{Li}_N$  está apenas semipreenchida! Sendo este o caso, a aplicação de uma corrente elétrica de uma fonte externa simplesmente faz com que os elétrons que ocupam a metade inferior da banda sejam promovidos para a metade vazia, deixando um vazio no local que ocupavam anteriormente, e um elétron livre na metade vazia da banda. Isto provoca movimentação de cargas pelo metal, e explica porque o  $\text{Li}_N$  é um condutor elétrico!

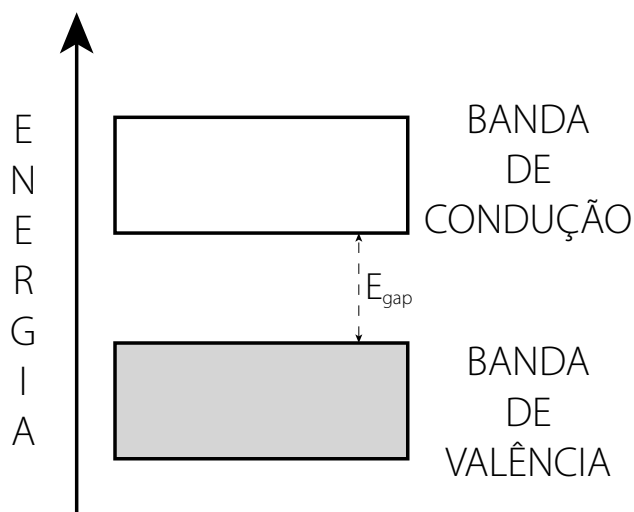
A ideia empregada no processo hipotético de formação de banda de energia a partir da linha de átomos de  $\text{Li}$ , estendida para uma estrutura metálica tridimensional, representa um dos modos de se encarar a formação de bandas de energia pela combinação de um número muito grande de orbitais atômicos dispostos com espaço regular no retículo. Essa abordagem constitui o que conhecemos por **Teoria de Bandas**.

Vamos agora considerar o metal cálcio, com 2 elétrons na camada de valência. Como no caso do lítio, o cálcio forma uma banda de valência de modo semelhante ao descrito para o lítio. Só que agora os  $N$  átomos de cálcio que dão origem à banda de valência, têm  $2N$  elétrons, que preenchem totalmente sua banda de valência. Como se pode explicar a condutividade elétrica do metal cálcio, se sua banda de valência está totalmente preenchida? A resposta está no fato de que, ao se formarem bandas de energia num retículo tridimensional regular, não só os orbitais atômicos da camada de valência interagem entre si e dão origem à banda da camada de valência, mas sim todos os orbitais dos átomos que formam o retículo tridimensional, ocupados ou não por elétrons.

Das bandas formadas no processo, além da banda de valência, é de fundamental importância a primeira banda vazia de energia mais baixa, a chamada

**banda de condução.** A separação energética entre a banda de valência preenchida de uma substância e sua banda de condução vazia é que determina as propriedades elétricas da substância. No caso do cálcio metálico, a banda de condução vazia está interpenetrada na sua banda de valência preenchida, com energia de separação zero. Deste modo, apesar do cálcio ter sua banda de valência totalmente preenchida, quando submetido à ação de uma fonte externa de energia elétrica os elétrons que ocupam essa banda passam facilmente para a sua banda de condução vazia e interpenetrada.

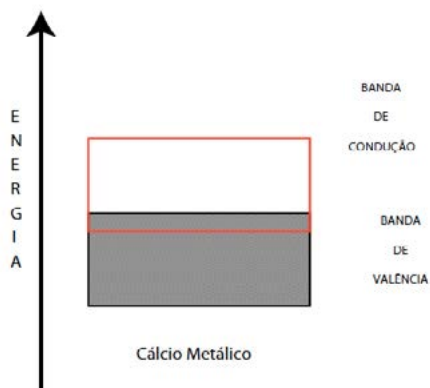
Há várias maneiras de se representar as bandas de energia das substâncias, mas vamos utilizar a mais simples delas, a representação das bandas por faixas, distribuídas em função de um eixo vertical de energia, e a situação da ocupação de cada banda por elétrons indicada por sombreamento da faixa, como mostrado a seguir.



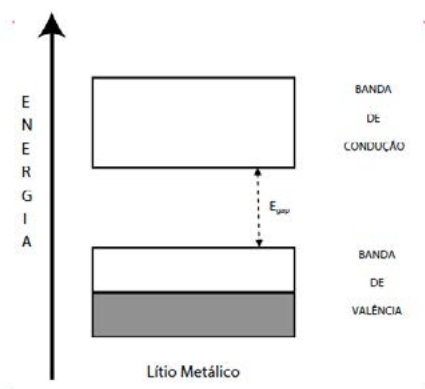
Representação da banda de valência ocupada (sombreamento proporcional à ocupação por elétrons) e da banda de condução vazia de um sólido

Nesse diagrama, o estado da ocupação da banda de valência por elétrons e a energia de separação das bandas de valência e de condução de uma substância, denominada  $E_{\text{gap}}$  (gap significa separação), é que determinam as

suas propriedades elétricas. Para os casos de Li e Ca metálicos, os diagramas que explicam suas condutividades elétricas são fornecidos a seguir.



Representação da banda de valência semipreenchida e da banda de condução vazia de um metal alcalino



Representação da banda de valência preenchida, interpenetrada pela banda de condução vazia, observada nos metais alcalinoterrosos]

A Teoria de Bandas pode ser estendida para racionalizar as propriedades de substâncias como o diamante, o silício metálico, o dióxido de silício e o arsenieto de gálio, dentre outras. Tomando o caso do diamante como exemplo, que forma um retículo tridimensional infinito mantido por ligações covalentes

estendidas, as bandas são formadas pela interação dos orbitais híbridos **sp<sup>3</sup>** dos átomos de C que formam seu retículo. O diamante tem uma energia de separação entre as bandas de valência e de condução (**E<sub>gap</sub>**) tão elevada, que ele é um excelente isolante. Já o silício metálico, para o qual a **E<sub>gap</sub>** é bem menor, é um semicondutor.

Essas diferenças de propriedades em função do valor de **E<sub>gap</sub>** podem ser ilustradas pelos exemplos da tabela a seguir.

Relação entre o **E<sub>gap</sub>** e as propriedades elétricas de algumas substâncias

Sólido	<b>E<sub>gap</sub></b> (kJ mol <sup>-1</sup> )	Condutividade (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Tipo de sólido
Diamante	580	10	Isolante
Silício	105	1,7 x 10	Semicondutor
Germânio	68	2 x 10	Semicondutor
Estanho (cinza)	~ 0	1	"Quase metal"
Prata	0	6,3 x 10 <sup>7</sup>	Metal

Fonte: Lide (2009).

Como se pode ver pelos dados da tabela, um valor de **E<sub>gap</sub>** elevado implica que a condutividade elétrica da substância é muito baixa. Um exemplo típico desse caso é o do diamante. Tendo um **E<sub>gap</sub> = 580 kJ mol<sup>-1</sup>**, uma energia da ordem de uma ligação covalente, o diamante tem uma condutividade elétrica muito baixa, sendo um isolante. No outro extremo está a prata metálica, com um **E<sub>gap</sub> = 0**, e uma condutividade elevada, típica de um metal. Na região intermediária temos o silício e o germânio, com **E<sub>gap</sub>** entre 70 e 100, com condutividades elétricas intermediárias, e que são conhecidos como semicondutores.

Embora esses assuntos estejam fora dos objetivos do curso, além de explicar o comportamento da condutividade elétrica de isolantes e condutores, a Teoria de Bandas é um excelente instrumento para a interpretação de funcionamento de diodos, transistores, lasers de semicondutores, células

fotogalvânicas etc., todos os dispositivos cujo funcionamento está baseado em semicondutores.

Após detalharmos os fundamentos básicos qualitativos que levam à Teoria de Bandas, que é a adotada atualmente para descrever a ligação química e as propriedades dos metais, é interessante analisarmos e correlacionarmos as propriedades observadas e as previsões da teoria. As propriedades como ductilidade, maleabilidade e capacidade dos metais formarem ligas já foram devidamente discutidas anteriormente, e interpretadas como decorrentes da formação da estrutura dos metais por empilhamento de esferas idênticas. Os aspectos relacionados com a condutividade elétrica dos metais foram convenientemente discutidos em termos da ocupação e características das bandas de valência e de condução dos metais. Resta agora as propriedades físicas dos metais, especialmente a dureza, os seus pontos de fusão e de ebulição. A tabela que se segue agrupa esses dados.

Pontos de Fusão e Ebulição e dureza de Metais				
Metal	Grupo	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Dureza (Escala de Mohs) <sup>1</sup>
Na	metais alcalinos	98	890	0,4
K		64	766	0,5
Rb		39	701	0,3
Cs		29	685	0,2
Mg	metais alcalino-terrosos	650	1120	2,0
Ca		838	1492	1,5
Sr		768	1370	1,5
Ba		714	1638	1,25
Al	13 (antigo IIIA)	660	2447	2-2,9
Ga		30	2237	1,5
Sc	metais de transição	1539	2480	ND
Ti		1668	3280	6,0
V		1900	3380	6,7
Cr		1875	2642	9,0
Mn		1245	2041	6,0
Fe		1537	2887	4-5
Co		1495	2887	5,0
Ni		1453	2837	4,0
Cu		1083	2582	2,5 - 3
Zn	metal de pós-transição	420	908	2,5

<sup>1</sup> Os valores fornecidos estão na escala de Mohs, na qual o talco tem dureza 1 e o diamante dureza 10.

**Observação:** Pode-se notar que os dados dos primeiros elementos de cada série, todos pertencentes ao segundo período da Tabela Periódica, foram omitidos. A razão para isto é que a camada preenchida anterior, com configuração  $1s^2$ , tem raio médio muito pequeno. Como consequência, os primeiros elementos de cada grupo a partir do segundo período sofrem mais fortemente os efeitos da carga positiva do núcleo, e têm propriedades e estruturas que os diferencia em relação aos outros elementos do grupo.

Fonte: Lide (2009).

É citado em alguns textos didáticos, como uma generalização, que uma das características dos metais é serem duros. Pelos valores listados podemos ver que, se essa generalização é verdadeira para a maior parte dos metais de transição, o mesmo não ocorre em relação aos metais alcalinos e alcalinoterrosos. Pelos valores referentes a esses últimos elementos, pode-se ver que eles são bastante moles! É bem conhecido o fato que metais alcalinos podem ser facilmente cortados com uma faca!

Por que há essas diferenças? Parece que a dureza do metal está relacionada com dois fatores: (i) o tipo de subnível da camada de valência do átomo que forma a estrutura do metal e; (ii) com o número de elétrons presentes na camada de valência dos átomos que formam o retículo metálico, que contribuem para a ocupação da banda de valência e a estabilização do metal. Esses dois fatores, junto com a Teoria de Bandas, racionalizam facilmente as propriedades gerais dos metais referentes às suas durezas.

Apenas complementando as informações, o metal mais duro encontrado até hoje é o lutécio, símbolo Lu, um elemento do sexto período da Tabela Periódica, número atômico 71, (o valor numérico da dureza na escala de Mohs não foi encontrado na literatura), configuração eletrônica  $Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ , e com grande número de orbitais e elétrons energeticamente muito próximos, que podem contribuir para a formação e ocupação da sua banda de valência.

Se compararmos os pontos de fusão e ebulição dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, notamos que os alcalinoterrosos apresentam valores maiores que os dos alcalinos. Como nos elementos de ambos os grupos suas bandas de valência são formadas pela combinação de subníveis **ns** ( $n$  = número do período a que pertence o elemento), os dados sobre os pontos de fusão e ebulição desses metais mostram claramente o efeito do maior número de elétrons na banda de valência dos metais alcalinoterrosos sobre essas propriedades. Fundir um sólido metálico significa afastar os átomos que formam o retículo de suas posições de equilíbrio. Isto significa que, quanto maior a força da ligação metálica, mais difícil será efetuar essa separação, exigindo maior energia térmica e resultando em temperatura de fusão mais elevada. A mesma tendência vale para os pontos de ebulição.



Indo agora para os metais de transição, verifica-se que seus pontos de fusão e ebulição são bem mais altos que os dos elementos que têm suas bandas de valência formadas por orbitais **ns**. As temperaturas elevadas observadas para os metais de transição estão relacionadas com a configuração eletrônica da camada de valência envolvendo orbitais **d** semipreenchidos, e com o número de elétrons nela presente. A associação dos valores elevados dos pontos de fusão e ebulição com a presença de orbitais **d** semipreenchidos fica evidente quando se compara os dados de elementos que antecede e sucede os elementos da primeira série de transição (que se inicia com escândio, número atômico 21, e se encerra como o cobre, número atômico 29), o cálcio ( $Z = 20$ ) e Zn ( $Z = 30$ ), respectivamente. Os valores dos pontos de fusão de Ca e Sc, iguais a  $838^{\circ}\text{C}$  e  $1539^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, mostram claramente a tendência discutida. A mesma tendência pode ser vista quando são comparados os ponto de fusão de Cu e Zn,  $1083^{\circ}\text{C}$  e  $420^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

Quando se comparam os pontos de fusão e ebulição dentro da série dos metais de transição, pode-se verificar que a variação ao se ir de um elemento para o subsequente não é tão previsível. Isto se deve às características próprias dos orbitais **d** envolvidos na formação das bandas de valências dos metais de transição, um assunto que deixaremos para outro momento.

Dentro dos grupos dos metais alcalinos, ao se ir de Na a Cs – pontos de fusão iguais a  $98^{\circ}\text{C}$  e  $29^{\circ}\text{C}$ , respectivamente –, verifica-se que os pontos de fusão vão diminuindo gradativamente à medida que se aumenta o número atômico dos elementos. A mesma tendência se observa quando se vai de Ca a Ba – pontos de fusão  $838^{\circ}\text{C}$  e  $714^{\circ}\text{C}$ , respectivamente –, série dos metais alcalinoterrosos. A justificativa para as tendências observadas nos dois casos é que à medida que se vai do elemento de um período para o subsequente, o raio médio do átomo aumenta. Assim, com o aumento da distância entre o núcleo e os elétrons da banda de valência, a atração núcleo-elétrons da banda de valência dos metais diminui conforme se caminha de Ca para Ba, acarretando a diminuição dos pontos de fusão no mesmo sentido.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 11

### Ligação iônica

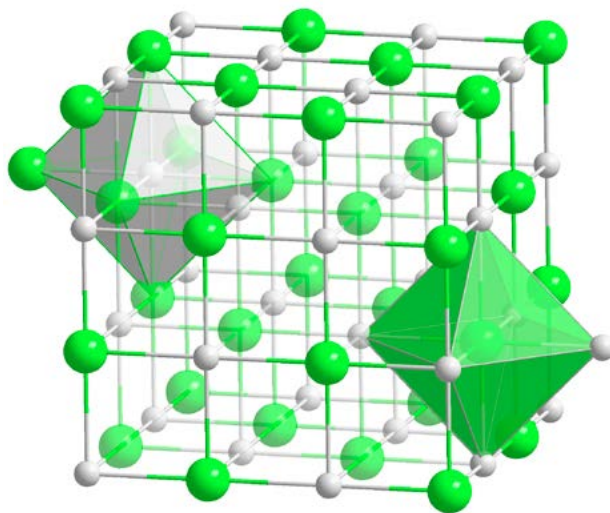
A ligação iônica, como já discutido em termos gerais na parte I, é formada pela interações entre íons de cargas opostas, dispostos num arranjo regular tridimensional, no qual cátions e ânions se alternam. As interações eletrostáticas de atração e repulsão entre os íons levam a uma estabilização global do arranjo tridimensional infinito dos íons em relação aos íons isolados, envolvendo a chamada **energia reticular**. O que não foi abordado até o momento é a compreensão de como o arranjo de íons alternados dá origem à estrutura tridimensional de sólidos iônicos. Essa é nossa próxima tarefa!

#### 11.1. As estruturas de retículos iônicos como resultante de empacotamentos de esferas de cargas e raios diferentes

Começemos a discussão do problema das estruturas de sólidos iônicos considerando um exemplo concreto, que se aproxime ao máximo das características de um sólido iônico ideal – estrutura formada por cargas elétricas pontuais localizadas nos pontos reticulares da estrutura, e interações eletrostáticas iguais em todas as direções ao redor de cada íon do retículo, com suas inten-

sidades dependendo apenas da distância de separação entre os centros das cargas que interagem no retículo (interações onidirecionais). Talvez a substância iônica que mais se aproxime desse modelo seja o fluoreto de lítio (LiF), mas vamos utilizar o caso do NaCl, o sal de cozinha, por estar muito próximo de nós no dia a dia, e por se aproximar bastante do modelo ideal de composto iônico.

Dados experimentais sobre o NaCl mostram que sua estrutura, denominada de estrutura de sal de rocha (nome sob o qual o sal é encontrado na forma cristalina em jazidas minerais), consiste num [ref. 7] cubo de face centrada, onde os íons de carga oposta se alternam e cada íon  $\text{Na}^+$  está rodeado de 6 íons  $\text{Cl}^-$ , localizados todos a iguais distâncias de separação do íon central, nas direções dos vértices de um octaedro regular (diz-se que o íon  $\text{Na}^+$  tem um número de coordenação  $\text{NC} = 6$ ). Por outro lado, cada íon  $\text{Cl}^-$  que compõem a estrutura está em arranjo semelhante, rodeado por seis íons  $\text{Na}^+$  a igual distância de afastamento do íon  $\text{Cl}^-$  central do arranjo (o  $\text{Cl}^-$  também tem  $\text{NC} = 6$  na estrutura). A estrutura tridimensional resultante para o NaCl é mostrada na figura que se segue, na qual as bolas verdes, de raio maior, representam os ânions  $\text{Cl}^-$ , e as bolas cinzas, de menor raio, os cátions  $\text{Na}^+$ . Os octaedros em cinza e verde nas faces do cubo destacam, respectivamente, os octaedros formados por seis íons de cargas opostas à mesma distância, ao redor de um íon  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , respectivamente.

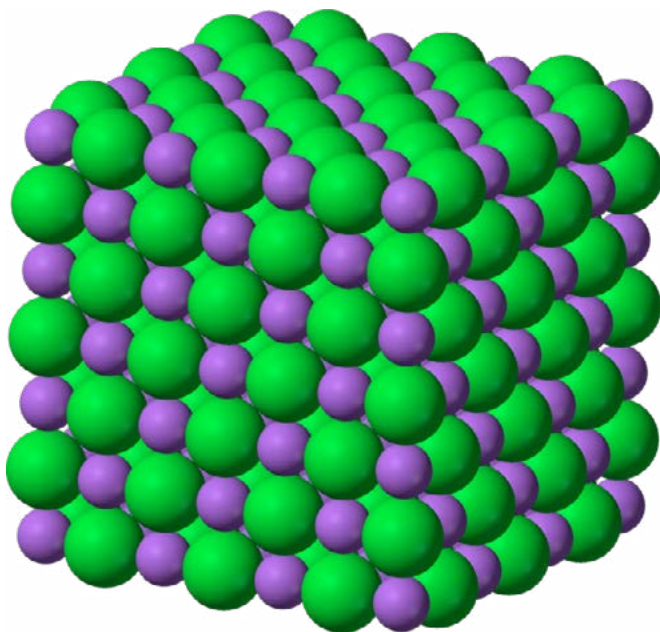


Representação da estrutura cristalina de NaCl, mostrando NC = 6 para o cátion e ânion

Para tentarmos entender como uma estrutura deste tipo é formada, vamos fazer algumas considerações sobre as entidades que a compõem, os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , ambos com configuração eletrônica de gás nobre, tendo camada eletrônica fechada, com simetria esférica. Dados facilmente encontrados em tabelas indicam que os raios dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  com NC = 6, são iguais a 102 e 181 pm, respectivamente.

Podemos tentar agora utilizar uma extensão do modelo que descreve as estruturas dos metais em termos do empacotamento denso de esferas iguais para descrever as estruturas de compostos iônicos do tipo do NaCl. A diferença é que no caso do NaCl a estrutura envolve dois íons esféricos de cargas e raios diferentes, que devem se alternar para formar a estrutura do sólido. Podemos dividir o problema, e a tentativa de sua resolução, considerando um processo hipotético que envolve a aproximação dos íons de carga opostas para formar a estrutura do sólido iônico, em duas partes. Na primeira parte podemos supor que os íons de maior raio, no caso os ânions  $\text{Cl}^-$ , formem um retículo básico pelo empacotamento denso de ânions. Já sabemos, a partir dos estudos das estruturas de metais, que mesmo em estruturas formadas por empacotamento denso de esferas há vazios na estrutura, os interstícios. Na segunda parte do

processo hipotético, os íons menores, no caso os cátions  $\text{Na}^+$ , ocupariam o tipo de interstício condizente com seu  $\text{NC} = 6$ , com 6 ânions a igual distância do cátion  $\text{Na}^+$  na estrutura do composto iônico. A situação resultante é esquematizada a seguir.



Representação do retículo de NaCl através do empacotamento de esferas de cargas e raios diferentes. Esferas verdes – ânions  $\text{Cl}^-$ . Esferas azuis – cátions  $\text{Na}^+$ .

O que regula o número de íons de uma determinada carga em torno de um íon central de carga oposta, através de interações puramente iônicas, é a relação entre os raios dos íons. É mais ou menos intuitiva a ideia de que, se o íon central de tal arranjo de cargas for grande, ele poderá acomodar um número maior de íons de cargas opostas ao seu redor do que um íon central pequeno. Pode-se calcular para os diferentes números de coordenação NC (número de íons de mesma carga elétrica, que estão situados a iguais distâncias de um íon central com carga oposta), através de cálculos geométricos simples (mas de qualquer modo fora de nossos objetivos aqui), usando apenas conceitos de Geometria Espacial e a aplicação do Teorema de Pitágoras. Essas relações entre

o raio do íon maior e o raio do íon menor, e as faixas em que um determinado NC pode existir, são mostradas na tabela que se segue.

**Previsão dos números de coordenação e geometrias ao redor de um átomo central num sólido iônico, através da relação entre raio do íon menor/raio do íon maior**

Número de Coordenação (NC)	Geometria	Raio menor/Raio maior
2	Linear	$<0,155$
3	Triangular plana	$0,155 \rightarrow 0,225$
4	Tetraédrica	$0,225 \rightarrow 0,414$
6	Octaédrica	$0,414 \rightarrow 0,732$
8	Cúbica de corpo centrado	$0,732 \rightarrow 0,999$
12	Dodecaédrica	$<1,000$

Como exemplo de aplicação dessas relações, vamos utilizar os dados que dispomos sobre os raios iônicos de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , iguais a 102 e 181 pm, respectivamente. A relação raio do íon menor/raio do íon maior =  $102/181 = 0,564$ , está compreendida na faixa  $0,414 \rightarrow 0,732$ . Para essa faixa está prevista um NC = 6. Como a relação estequiométrica que existe entre os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  é 1:1, ambos os íons devem ter NC = 6. Assim, podemos prever que o NaCl formará uma estrutura em que ambos os íons terão NC = 6, e estarão presentes na relação 1:1, exatamente a estrutura determinada experimentalmente.

Esse tipo de cálculo permite racionalizar as estruturas dos compostos iônicos mais conhecidos em termos de empacotamento de esferas de raios e cargas diferentes. Infelizmente, a extensão do assunto não é compatível com nossos propósitos aqui. Os interessados podem obter mais exemplos de aplicações dessa abordagem para outros retículos usuais em compostos iônicos em Kotz; Treichel; Weaver (2010).

## 11.2. A energética da ligação iônica – cálculo teórico da energia reticular. Comparação entre dados calculados e medidos num ciclo de Born-Haber

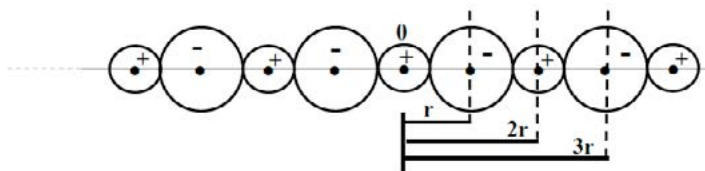
Agora, dispondo de um modelo para a estrutura de um sólido iônico, podemos nos preocupar com a origem da energia que estabiliza um retículo iônico e, caso possível, calculá-la teoricamente.

Anteriormente, já havia sido discutido que a suposta estabilidade de íons como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , pelo simples fato de envolverem íons que obedecem a regra do octeto não justificam energeticamente a formação do sólido iônico  $\text{NaCl}$ . A seguir discutiu-se o fato de que a energia de estabilização que acompanha a formação de 1 mol de  $\text{NaCl}$  sólido em relação aos seus íons constituintes no estado gasoso, denominada **energia reticular** (representada usualmente por  $U$ ), é um fator decisivo para que o processo global de formação de  $\text{NaCl}$  sólido através da reação  $\text{Na(s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl(s)}$  seja espontâneo.

Posteriormente foi mostrado como, a partir de um ciclo de Born-Haber montado para a reação de formação de 1 mol de  $\text{NaCl}$  sólido a partir das substâncias  $\text{Na}$  sólido e  $\text{Cl}_2$  gasoso em seus estados padrões, e dispondo-se dos valores de todas as energias envolvidas nas etapas elementares em que se pode dividir o processo, exceto a energia reticular  $U$ , pode-se obter o valor de  $U$ . O valor da energia reticular obtido a partir do ciclo de Born-Haber para um sólido iônico é tomado como o valor experimental de sua energia reticular, representado pelo símbolo  $U_{\text{experimental}}$ . É importante salientar que a obtenção dessa grandeza por método realmente experimental é praticamente impossível fisicamente, uma vez que o processo envolveria a manipulação de um mol de cada um dos íons no estado gasoso, formados e mantidos isoladamente! Além de propiciar uma visão detalhada sobre as energias envolvidas num processo, essa aplicação é uma das grandes utilidades dos ciclos de Born-Haber: permitir a determinação de grandezas que de outro modo seriam experimentalmente inacessíveis!

Agora, vamos nos dedicar a calcular a energia reticular teoricamente,  $U_{\text{calculado}}$ , para posteriormente compará-los com os valores obtidos a partir dos ciclos de Born-Haber correspondentes,  $U_{\text{experimental}}$ . Para calcular a energia

reticular precisamos levar em conta todas as interações eletrostáticas de atração e repulsão que surgem numa estrutura tridimensional de um sólido iônico, em que íons de carga oposta se alternam na estrutura. Isto pode ser feito a partir dos dados de uma estrutura tridimensional real, como a do NaCl. No entanto, como essa abordagem exige uma visão espacial da localização e distâncias entre os íons dentro da estrutura, optamos por utilizar uma simplificação que leva essencialmente aos mesmos resultados do ponto de vista qualitativo. A simplificação é supor que, em vez de uma estrutura tridimensional, formamos uma linha reta de íons de cargas opostas alternados, com seus núcleos alinhados sobre uma reta. Começemos o processo hipotético colocando um íon central de uma dada carga, por exemplo,  $\text{Na}^+$ , com seu núcleo localizado sobre o ponto **O**, o ponto de origem do retículo linear a ser formado. Agora adicionemos dois íons de cargas opostas simultaneamente, de modo que seus núcleos fiquem sobre a reta e em posições opostas em relação ao íon central, e cada um deles tocando um lado do íon central, com os centros das esferas de cargas opostas separados por uma distância  $r$  do ponto **O**. Na etapa seguinte, adicionemos mais duas esferas de cargas opostas às das anteriores, com cada uma tocando a de carga oposta colocada anteriormente, com os centros das esferas adicionadas nessa etapa separadas de uma distância  $2r$  do ponto **O**. O processo é continuado indefinidamente, de modo a resultar numa linha infinita de íons alternados. A cada etapa do processo podemos calcular as novas interações eletrostáticas que surgem a partir da situação anterior e, somando as contribuições que surgem em cada etapa do processo, obter a variação total de energia eletrostática que acompanha a formação de 1 mol dessa linha de íons de cargas opostas e alternados na estrutura. A situação é esquematizada a seguir.



Interações entre o íon central  $\text{Na}^+$  e os íons de cargas opostas que se alternam formando um retículo linear hipotético]



O cátion  $\text{Na}^+$  marcado com **0** é o ponto de partida escolhido arbitrariamente para o início da montagem da linha de íons, e para a contabilização das interações eletrostáticas existentes. A distância entre os núcleos dos íons de carga opostas adjacentes é sempre igual a  $r$ . Como o ponto de partida de contagem das distâncias é o núcleo do íon de  $\text{Na}^+$  central, a medida que se afasta do ponto central, as distâncias entre os núcleos de íons subsequentes sempre aumentam por  $r$ . Sabemos que as energias de interação eletrostática entre íons genéricos de cargas  $Z_1$  e  $Z_2$  é dada pela expressão advinda da eletrostática:

$$E = \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Em que

**E**: é a energia de interação eletrostática entre os íons de carga  $Z_1$  e  $Z_2$ . E pode ter sinal negativo ou positivo, dependendo dos sinais das cargas serem opostos ou iguais. No caso de cargas de sinais opostos, a atração eletrostática estabiliza o sistema e pela convenção termodinâmica que utilizamos terá sinal negativo. Se os sinais forem iguais, a interação será de repulsão, e o sinal será positivo.

**e**: é a carga do elétron, que no Sistema Internacional de unidades (SI) tem valor igual a  $-1,602 \times 10^{-19}$  coulombs.

**$\epsilon_0$** : é a permissividade do vácuo, que no SI tem valor igual a  $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-2} \text{ N}^{-1}$ .

**r:** é a distância entre os núcleos dos íons que interagem, expressa na unidade SI de comprimento, o metro.

Agora precisamos calcular as energias de atração e repulsão que vão surgindo sobre o íon arbitrariamente escolhido como origem à medida que nossa linha hipotética de íons é formada. Quando se adiciona os dois primeiros ânions ao lado do cátion de partida temos as seguintes interações eletrostáticas:

- duas interações de atração entre o íon central de carga positiva, e cada um dos íons negativos adjacentes, cada um deles afastado a uma distância  $r$  do ponto zero, resultando em

$$E^1_{\text{atração}} = -2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Continuando com o nosso processo hipotético de construção de um retículo iônico em forma de uma linha reta, adicionamos agora dois cátions, cujos centros estão a uma distância  $2r$  do átomo central. Esses dois íons interagem com o átomo central através de duas interações de repulsão, resultando em

$$E^2_{\text{repulsão}} = +2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 (2r)}$$

Na terceira sequência de adição de íons à linha anterior, agora são adicionados dois ânions à sequência anterior, cujos centros estão a uma distância  $3r$  do átomo central. A interação entre esses ânions e o átomo central agora é de atração, e a energia da interação é dada por

$$E_{\text{atração}}^3 = + 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0(3r)}$$

Esse processo pode continuar indefinidamente, mas podemos notar que há um padrão de repetição, e é interessante fazermos um balanço de todas as interações sobre o átomo central que surgiram até o presente momento, calculando a energia total da interação.

$$E_{\text{total}} = 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0(2r)} - 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0(3r)} = - 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left( 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots \right)$$

$$E_{\text{total}} = - 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left( 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots \right)$$

O termo 2 que aparece na expressão decorre do próprio “retículo iônico” linear que adotamos para exemplificar o problema, pois na construção do mesmo os íons são adicionados aos pares à sequência anterior do retículo.

Se o processo fosse continuado indefinidamente, o termo inicial, envolvendo várias constantes e a variável  $r$ , não sofreria nenhuma modificação. O que se modificaria seria a sequência de números representada entre parênteses, em que os termos decrescentes têm sinais positivos e negativos que se alternam, constituindo o que os matemáticos denominam de *série*. A soma dos termos da série converge para um limite, que no caso os matemáticos nos dizem ser igual a 0,693. Esse limite representa uma contribuição da estrutura para a energia total de estabilização eletrostática do retículo, e é denominada **constante de Madelung**, representada usualmente por  $M$ .

Assim, para o exemplo simplificado que escolhemos para o estudo da estabilização de retículos iônicos pelas interações eletrostáticas entre os íons que o formam, a equação resultante será

$$E_{\text{total}} = -2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} M$$

Estendendo esse tipo de raciocínio para retículos iônicos tridimensionais, a expressão será semelhante à obtida para nosso retículo iônico linear infinito, sendo dada pela expressão geral a seguir.

$$E_{\text{total}} = - \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} M$$

Como nosso retículo real é formado por um número muito grande de íons, é conveniente expressar o resultado em termos de um mol do retículo iônico formado, bastando para isto multiplicar o resultado obtido para um íon pela constante de Avogadro,  $N = 6,02 \times 10^{23}$ , resultando na fórmula

$$E_{\text{total}} = - \frac{|Z_1 Z_2| e^2 N}{4\pi\epsilon_0 r} M$$

Para retículos tridimensionais encontrados regularmente em sólidos iônicos, o valor da constante de Madelung tem valor ao redor de 1,6. Para o caso particular de um retículo como o do NaCl,  $M = 1,7476$ . O que isto significa? Analisemos primeiro o significado dos termos da equação obtida. O termo

$-\frac{|Z_1 Z_2| e^2 N}{4\pi\epsilon_0 r}$  por exemplo, representa a energia de interação eletrostática de

atração existente entre um mol de dois íons de cargas opostas,  $Z_1$  e  $Z_2$ , separados por uma distância  $r$ . Logo, a constante de Madelung  $= 1,7476$  obtida para a estrutura do NaCl significa que a existência da estrutura tridimensional, e não um mol de pares de íons isolados, implica num aumento de aproximadamente

75% no valor da energia de estabilização eletrostática total em relação aos pares isolados.

Agora, se examinarmos com atenção a equação obtida, pode-se verificar facilmente que a interação resultante é sempre negativa, isto é, ela sempre estabiliza o sistema, havendo uma atração total resultante. Se o retículo fosse formado realmente por pontos de cargas, sem dimensões, as cargas nele presentes se atrairiam com força crescente à medida que a atração as aproximasse (pode-se ver pela equação que a energia da interação aumenta à medida que diminui a distância entre os íons). Se a atração fosse o único tipo de interação existente no sistema, as cargas se aniquilariam, e o retículo não seria estável! Obviamente os íons reais não são pontos de carga, e à medida que a distância entre os centros de cargas diminui surgem forças de repulsão de curta distância, que aumentam rapidamente conforme a distância diminui. A estabilidade global de um composto iônico é então um balanço entre essas duas contribuições, e a estrutura final formada pelo sistema é um compromisso entre a máxima atração e a mínima repulsão possíveis. O problema da inclusão da correção do modelo pela introdução das repulsões de curta distância não é conceitualmente difícil, mas está também fora de nossos objetivos aqui. Aos interessados recomenda-se consulta o [caderno temático 4 da revista \*Química Nova na Escola\*](#).

Para testar nosso modelo de cálculo de energias reticulares por expressões do tipo que foram aqui discutidos, precisamos comparar os valores calculados com os obtidos em ciclos de Born-Haber para a formação de NaCl. O valor obtido para a energia reticular através da equação teórica, sem a correção pelo termo de repulsão e com essa correção, são iguais a  $-863$  e  $-755 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. O valor obtido pelo ciclo de Born-Haber correspondente,  $U_{\text{experimental}} = -787 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Isto dá um desvio de  $+10\%$  para o valor calculado sem correção pela repulsão, e de  $-4\%$  para o valor calculado com a referida correção. A concordância entre os dados calculados e os “experimentais” pode ser considerada excelente!

Para possibilitar uma visão mais ampla dos resultados calculados e experimentais obtidos para um número maior de exemplos, são fornecidos os dados da tabela a seguir.

Comparação entre os valores de energias reticulares experimentais (obtidos num ciclo de Born- Haber) e os calculados teoricamente

Fórmula	Energia reticular experimental ( $U_{\text{Born-Haber}}$ ), $\text{kJ mol}^{-1}$	Energia reticular calculada, com correção de repulsão ( $U_{\text{calculado}}$ ), $\text{kJ mol}^{-1}$
LiF	1034	1028
LiCl	840	811
LiBr	781	766
LiI	718	708
CsF	744	723
CsCl	630	623
CsBr	612	600
CsI	584	568

Fonte: Lide (2009).



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 12

Ligação intermolecular: descrição de alguns tipos (dispersão de London e ligação hidrogênio) e energética de algumas delas. O caso das propriedades da água

Dentre as interações que existem entre espécies químicas, as mais fracas são as interações atrativas que ocorrem entre átomos de gases nobres e entre moléculas de camada fechada. Esse tipo de interação, designadas genericamente como **forças de van der Waals**, é a mais fraca dentre as responsáveis pela formação de um sólido, aparecendo nos gases nobres, no iodo sólido, nas parafinas e em substância polares, como a água e o clorofórmio. O nome dessas interações foi dado em homenagem ao cientista holandês que as estudou, Johannes Diderik van der Waals (1837-1923).



Johannes Diderik van der Waals

Até recentemente, essas interações fracas não eram consideradas junto com as outras interações químicas mais intensas, consideradas “verdadeiras ligações químicas”, sendo tratadas separadamente, sob a denominação interações, ou forças, intermoleculares. Atualmente, pela definição adotada pela [ref. 13] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), sempre que haja qualquer interação entre átomos ou grupo de átomos que leve à formação de uma entidade molecular independente, considera-se que existe uma ligação química entre esses átomos ou grupos. Foi com base nessa definição que se elaborou o presente material.

As interações de van der Waals, um termo genérico, costumam ser definidas como englobando os seguintes tipos de interações:

- Dipolo instantâneo–dipolo induzido, também conhecidas como **forças de dispersão de London**.
- Interações dipolo permanente–dipolo permanente.
- Interação íon–dipolo permanente.
- Interação de dipolo induzido com um íon, ou uma molécula polar.
- Ligações hidrogênio.

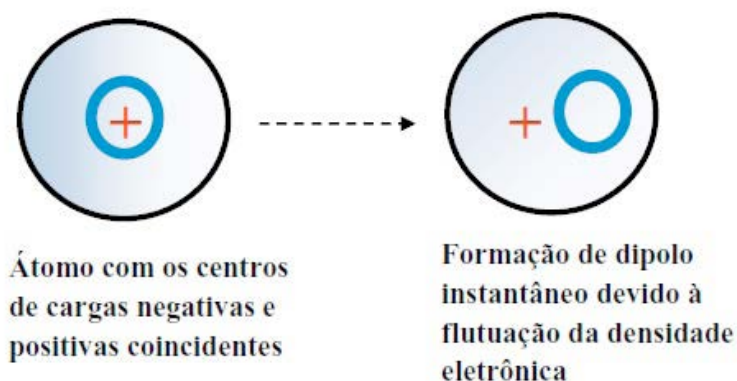


Para saber o que são, e como são formadas as ligações intermoleculares, é mais fácil utilizar exemplos do que fornecer definições. Vamos começar com as forças de dispersão de London, que são responsáveis pela formação de sólidos ou líquidos de gases nobres. Tomemos como exemplo o caso do neônio, cujo ponto de fusão é igual a aproximadamente  $-248^{\circ}\text{C}$ . Qual é a origem da pequena interação entre os átomos de neônio, que é capaz de estabilizar um sólido por formação de um retículo ordenado, mesmo que numa temperatura extremamente baixa? A razão da pergunta se torna clara quando consideramos as particularidades dos átomos de gases nobres, e do neônio em particular. Esses átomos têm camadas eletrônicas fechadas e nuvens de densidade eletrônica com simetria esférica ao redor do núcleo. Normalmente um átomo desse tipo se apresenta como entidade isolada, com nenhuma ou baixíssima tendência a interagir com um átomo vizinho, nas condições de temperatura e pressão ambientes. Como um átomo desse tipo pode interagir com outro, se eles são neutros e têm distribuição homogênea de suas cargas elétricas, de modo que, na média, os centros de cargas positivas e negativas estão localizados sobre o núcleo do átomo?

A resposta para essas questões está relacionada com a natureza probabilística associada à descrição da nuvem eletrônica dos átomos. Na média, a probabilidade máxima de encontrar o centro da densidade eletrônica está localizada sobre o núcleo do átomo, coincidindo com o seu centro de carga positiva. No entanto, a natureza probabilística associada à densidade eletrônica possibilita que uma deformação instantânea da nuvem eletrônica resulte, num dado instante, no deslocamento dos centros de cargas, de modo a não mais coincidirem sobre o núcleo fazendo com que o átomo forme um **dipolo instantâneo**. Esse dipolo pode provocar um deslocamento dos centros de cargas de um átomo vizinho, gerando um **dipolo induzido** sobre ele. Ocorre então uma interação fraca entre os dois átomos vizinhos, do tipo **dipolo instantâneo–dipolo induzido**. Se os átomos estiverem em temperatura suficientemente baixa, de modo que a energia térmica dos átomos seja pequena, e em pressão suficientemente alta para que haja um número elevado de átomos na unidade de volume, as interações dipolo instantâneo–dipolo induzido podem se tornar suficientemente fortes para dar origem ao retículo

de neônio sólido. Isto só ocorre para o neônio quando sua temperatura é de  $-248^{\circ}\text{C}$ , o que dá uma ideia de como interações desse tipo são fracas! Como os átomos de neônio têm simetria esférica, as estruturas de seus sólidos seguem o modelo das estruturas de empacotamento de esferas idênticas, geralmente a cúbica de face centrada.

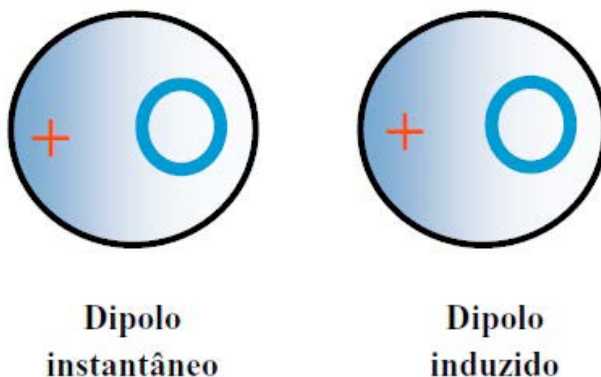
O esquema do que ocorre em nível submicroscópico na formação desse tipo de interação é representado a seguir, dividido em duas partes. Nas duas partes representou-se a forma esférica da simetria esférica da camada fechada do gás nobre com a esfera de raio maior. No interior da esfera representou-se com um “anel azul” a densidade eletrônica média do átomo, inicialmente centrada no núcleo. O sinal de + em vermelho representa a localização do centro das cargas positivas do átomo. A primeira parte do processo, apresentada a seguir, representa inicialmente a posição coincidente dos centros de carga positivo e negativo, seguido do deslocamento do centro de carga negativa em relação ao centro positivo, pela flutuação instantânea da densidade eletrônica do átomo, formando um dipolo instantâneo.



Representação da formação de um dipolo instantâneo num átomo de gás nobre, em decorrência da flutuação da distribuição da nuvem eletrônica

Na segunda etapa da representação do processo idealizado, o dipolo instantâneo formado se aproxima de um átomo vizinho inicialmente com seus centros de carga coincidentes no núcleo, que devido à presença do dipolo instantâneo forma um dipolo induzido, ocorrendo deslocamento dos seus centros

de carga em direção oposta ao do dipolo instantâneo. A seguir, os dois dipolos interagem através de uma interação do tipo dipolo instantâneo–dipolo induzido.



Representação de um processo de formação de um dipolo induzido num átomo de gás nobre vizinho a um dipolo instantâneo formado anteriormente

No quadro a seguir são apresentados os pontos de fusão e ebulição dos gases nobres.

Pontos de fusão e ebulição dos gases nobres

Elemento	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
He	-272	-269
Ne	-248	-246
Ar	-189	-186
Kr	-157	-151
Xe	-111	-107
Ra	-71	-62

Fonte: Lide (2009).

Uma inspeção rápida das baixas temperaturas em que eles se apresentam no estado sólido, e as estreitas faixas compreendidas entre suas fusões e ebulições, dá uma boa ideia das baixas intensidades das interações que estabilizam esses sólidos e líquidos. Sabe-se que a estabilização advinda das forças de dispersão para esses casos são menores que  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , inteiramente

coerente com as interações dipolo instantâneo–dipolo induzido envolvidas nesses processos.

Nota-se também que os pontos de fusão e ebulição dos gases nobres aumentam à medida que se desce no grupo, variando continuamente de  $-272$  para He até  $-71^{\circ}\text{C}$  para Ra. Esse aumento também está coerente com o modelo proposto para essas interações. À medida que se desce dentro do grupo o raio médio dos átomos aumenta, e torna-se mais fácil deformar as nuvens eletrônicas dos átomos devido às flutuações instantâneas das densidades de suas nuvens eletrônicas. Com isto os centros de carga são mais facilmente afastados, as intensidades dos dipolos instantâneos e dos dipolos induzidos aumentam, e as interações dipolo instantâneo–dipolo induzido também se tornam mais intensas, resultando num aumento das temperaturas de fusão e ebulição com o aumento do tamanho do átomo.

As interações responsáveis pelas interações entre moléculas de camada fechada em seus estados sólidos, como, por exemplo, as moléculas diatômicas  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  e  $\text{I}_2$ , são também interações do tipo van der Waals. Os pontos de fusão e ebulição das moléculas diatômicas formadas pelos halogênios estão listados no quadro que se segue.

**Pontos de fusão e ebulição de moléculas diatômicas formadas por halogênios**

Molécula	Ponto de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ponto de ebulição ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{F}_2$	-219	-188
$\text{Cl}_2$	-101	-34
$\text{Br}_2$	-7	59
$\text{I}_2$	114	184

Fonte: Lide (2009).

Uma comparação das faixas de temperaturas observadas para o processo de fusão e ebulição dessas moléculas com as dos gases nobres mostra que elas apresentam temperaturas bem mais elevadas. Como no caso das moléculas, os dipolos instantâneos e dipolos induzidos se originam da deformação de nuvens eletrônicas moleculares, muito maiores e mais facilmente deformáveis que as de um átomo pequeno e isolado de gás nobre. Espera-se então que as interações resultantes entre moléculas vizinhas sejam muito mais intensas que as

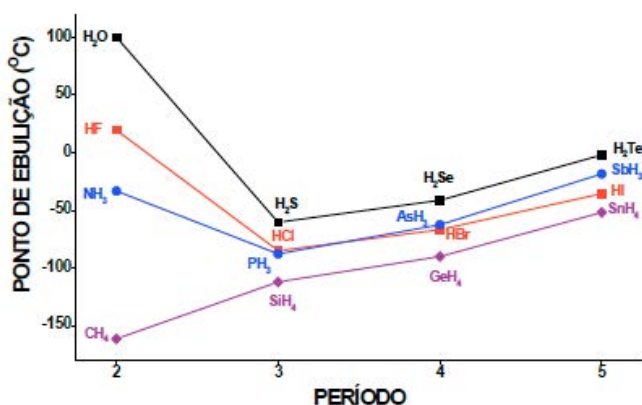
que atuam entre átomos de gás nobre. Com isto, as interações molécula–molécula são mais difíceis de serem rompidas, o que resulta em pontos de fusão e ebulição maiores que os dos gases nobres.

### 12.1. Ligação hidrogênio

Devido à importância que tem, principalmente por seu envolvimento nas propriedades da água e de substâncias de grande importância biológica, a seguir daremos atenção especial às ligações hidrogênio. Os outros tipos de interação serão apenas listados numa tabela final geral, onde são comparadas as energias e entidades formadoras dos diferentes tipos de interações químicas.

A rigor, a ligação hidrogênio é simplesmente um tipo de interação dipolo permanente–dipolo permanente, só que mais intensa que o usual. Uma ligação hidrogênio é definida como sendo a ligação que existe quando um átomo de hidrogênio está ligado a dois ou mais átomos. Como um átomo de hidrogênio só tem um orbital 1s de baixa energia para interagir via ligação covalente, a ligação hidrogênio não pode ser associada com uma ligação covalente comum. A rigor, a descrição da formação da ligação hidrogênio só pode ser feita pela aplicação dos princípios da TOM ao sistema.

O efeito da existência de ligações hidrogênio pode ser visualizado macroscopicamente, através da variação dos pontos de fusão e de ebulição ao longo das séries de hidretos formados pelos elementos dos grupos do carbono, do nitrogênio, do oxigênio e do flúor, cujos primeiros membros são  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HF}$ , respectivamente. Os dados referentes aos pontos de ebulição dessas moléculas são apresentados no gráfico que se segue.

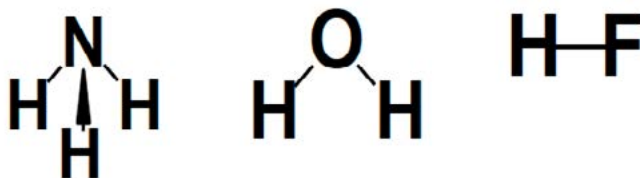


Variação dos pontos de ebulição dentro de séries homólogas de hidretos.  
Fonte: Dados extraídos de Lide (2009). Gráfico produzido pelos autores

Para as séries que se iniciam com  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ao se ir do primeiro para o segundo membro de cada série, observa-se uma quebra nos gráficos resultantes, devido aos primeiros membros de cada série apresentarem pontos de ebulição acentuadamente maiores que os dos membros subsequentes. A partir daí, em todos os casos, os pontos de ebulição dos hidretos subsequentes aumentam sistematicamente, de uma maneira praticamente linear.

O que diferencia o comportamento dos primeiros hidretos de cada grupo,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{NH}_3$ , do comportamento dos seus membros subsequentes, no tocante aos seus pontos de ebulição? Os pontos de ebulição mais elevados observados para o primeiro hidreto de cada tipo significa que, para eles, as interações molécula–molécula são mais intensas que nos subsequentes. Esse comportamento é atribuído à formação de ligações hidrogênio entre as moléculas! Por que isto ocorre, e por que as interações via ligações hidrogênio só são significativas para o primeiro hidreto da cada tipo?

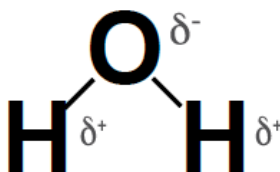
Vamos iniciar considerando a geometria dos hidretos  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{NH}_3$ . Aplicando nossos conhecimentos anteriores da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência (TRPECV), pode-se determinar facilmente suas formas geométricas, fornecidas a seguir.



Geometrias das moléculas de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HF}$

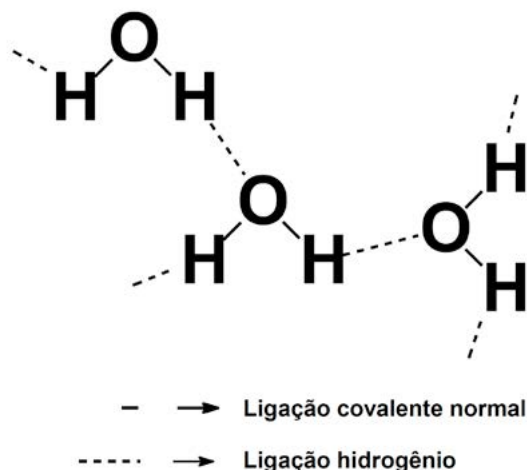
Uma característica comum a esses três hidretos são as grandes diferenças existentes entre as eletronegatividades do átomo de H e o átomo central de cada hidreto (eletronegatividades iguais a 3,98; 3,44 e 3,04, para F, O e N, respectivamente, na escala de Pauling). Devido às diferenças de eletronegatividades existentes entre os átomos centrais do hidretos e o átomo de H, cada uma das suas ligações é bastante polar. A polaridade de cada ligação, aliada às geometrias moleculares, faz com que todas as moléculas desses hidretos sejam polares.

Tomemos como exemplo a molécula  $\text{H}_2\text{O}$ . Como o átomo central de O é mais eletronegativo que o de H, a densidade eletrônica da ligação O – H estará mais deslocada para o lado do átomo de O, gerando uma carga parcial negativa sobre ele. A densidade de carga negativa parcial sobre o átomo de O é representada por  $\delta^-$  na estrutura; a carga parcial positiva sobre o átomo de H é representada por  $\delta^+$ .



Distribuição de cargas parciais na molécula de água, geradas pelas diferenças de eletronegatividades entre os átomos de O e H]

Uma vez que cada molécula tem centros de cargas parciais  $\delta$  de sinais opostos, elas se orientaram no espaço, formando ligações hidrogênio, segundo arranjos tridimensionais ordenados. A situação para a água no estado líquido é esquematizada a seguir.



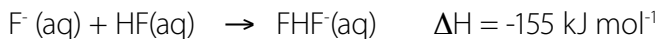
Esquema de ligações de hidrogênio na água líquida, devido à polaridade da molécula

As ligações hidrogênio, embora mais longas e menos intensas que as ligações covalentes normais, representam uma estabilização adicional de  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a estabilização total da substância água. Essa energia extra de estabilização altera profundamente as propriedades físicas da água!

Fenômenos semelhantes ocorrem para os outros hidretos abordados anteriormente,  $\text{NH}_3$  e  $\text{HF}$ . Ambos são polares, e também são estabilizados por ligações hidrogênio, formando interações tridimensionais semelhantes às formadas na água.

O caso do  $\text{HF}$  é único, pois a ligação hidrogênio é tão intensa, que ela apresenta uma entalpia próxima à de uma ligação covalente normal. Praticamente ocorre a formação de uma nova espécie,  $\text{FHF}^-$ , como representada pela equação:





Por que, em cada uma das séries de hidretos, os hidretos subsequentes não são tão estabilizados por ligações hidrogênio como os primeiros membros de cada série? A resposta está nas diferenças entre os valores das eletronegatividades dos elementos centrais de cada hidreto e os átomos de H periféricos, que são máximas para os primeiros elementos das séries, e depois diminui para os elementos subsequentes. Com isto, as maiores polaridades das ligações ocorrem para os primeiros membros das séries, HF, H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>. Podemos exemplificar com os casos de H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>S, onde as eletronegatividades de O e S são iguais a 3,44 e 2,58, respectivamente, na escala de Pauling. Em consequência da diminuição da eletronegatividade do elemento central, no caso do H<sub>2</sub>S os dipolos formados não são tão intensos quanto em H<sub>2</sub>O, e as interações entre as moléculas de H<sub>2</sub>S passam a ser dominadas pelas interações de van der Waals, muito mais fracas. Como consequência, o ponto de ebulição da substância H<sub>2</sub>S é muito mais baixo que o de H<sub>2</sub>O. Para o H<sub>2</sub>S e membros seguintes da série, as interações aumentam com a facilidade de deformação das nuvens eletrônicas das moléculas, o que aumenta com o crescimento do raio do átomo central. Isto explica o crescimento praticamente linear dos pontos de ebulição observado a partir do segundo membro de cada série de hidretos consideradas.

Analisando o gráfico de pontos de ebulição para a série que se inicia com CH<sub>4</sub>, pode-se notar que na série CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub>, SnH<sub>4</sub>, os pontos de ebulição aumentam de maneira aproximadamente linear ao se ir de CH<sub>4</sub> para SnH<sub>4</sub>. A quebra da sequência dos pontos de ebulição ao se ir do primeiro para o segundo membro de cada uma das séries já descritas não é observada para o presente caso! A explicação desse comportamento envolve dois aspectos. O primeiro é que todos os elementos centrais dos compostos dessa série têm eletronegatividades baixas, ao redor de 2 na escala de Pauling, o que resulta em baixa polaridade da ligação do átomo central com cada átomo de H periférico. O segundo aspecto é que, embora cada ligação isolada dos hidretos possa até apresentar caráter fracamente polar, a geometria tetraédrica apresentada por todos os hidretos faz com que a polaridade global se anule, e a molécula como um todo seja apolar. Esses dois fatores juntos faz com que não haja possibilida-

de de formação de ligação hidrogênio entre suas moléculas! As interações entre as moléculas dos hidretos dessa série ocorrem através de interações fracas de van der Waals, resultando em temperaturas de ebulição baixas. Com o aumento da massa e do tamanho dos hidretos, torna-se mais fácil deformar as nuvens eletrônicas das moléculas. Isto faz com que se observe o aumento praticamente linear dos pontos de ebulição com o aumento do tamanho e da massa molar desses hidretos.

## 12.2. A importância da ligação hidrogênio em água

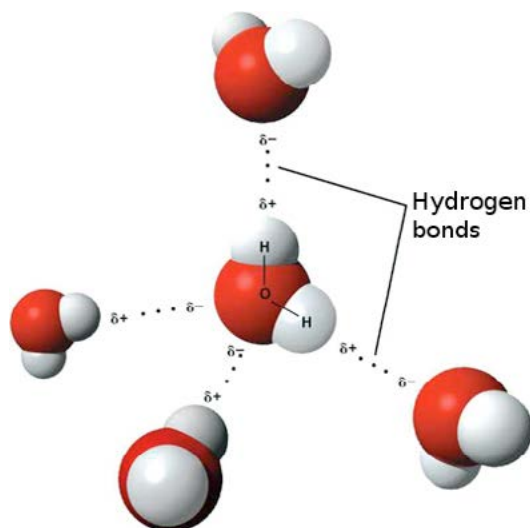
As ligações hidrogênio exercem enorme influência na determinação das propriedades da substância água, influenciando em seus pontos de fusão e ebulição e fazendo com que o gelo apresente densidade menor do que a água líquida em temperaturas ao redor do seu ponto de fusão. A água líquida tem sua densidade máxima a 4°C, sendo que ao congelar o gelo tem densidade igual a 0,916 g cm<sup>-3</sup> a 0°C, enquanto que a água nessa mesma temperatura apresenta densidade igual a 0,998 g cm<sup>-3</sup>. Com isso o gelo flutua sobre a água líquida!

O fato de o gelo ter menor densidade que a água líquida faz com que ele flutue sobre a água. Esse fenômeno é de fundamental importância para a preservação da vida em países frios durante o inverno. Se o gelo tivesse o comportamento normalmente observado para a maioria das substâncias, para as quais os sólidos têm densidades maiores do que as dos seus respectivos líquidos, o congelamento da água de rios, lagos e mares no inverno ocorreria desde a superfície até o fundo da massa de água. Caso isso acontecesse, toda a vida presente na água seria destruída! Ao contrário, as propriedades únicas da água fazem com que o gelo flutue sobre a água líquida, e forme uma camada protetora de gelo sobre sua superfície. Essa camada superficial evita também a perda de calor pela água líquida abaixo de sua superfície para o ambiente, mantendo a temperatura da água dentro de limites adequados para a manutenção da vida!

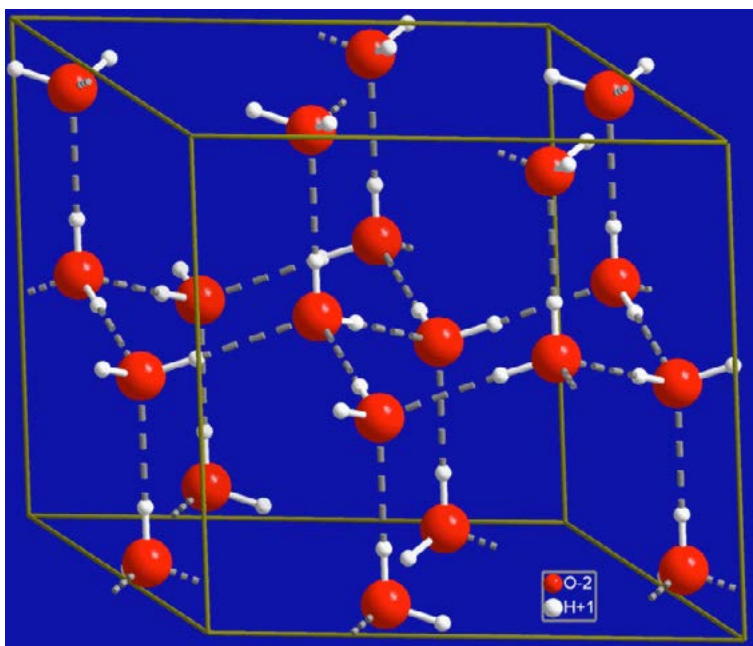
Além disto, como a água compõe praticamente 70% da massa dos organismos dos animais e seres humanos, ela é essencial para a manutenção da

vida como a conhecemos. Como os processos metabólicos vitais ocorrem praticamente numa solução aquosa no interior do organismo, suas propriedades influíram até na adaptação dos seres vivos durante a evolução, ao longo da qual desenvolveram estruturas celulares capazes de garantir a coexistência de moléculas orgânicas apolares, ou pouco polares – como, por exemplo, lipídios, proteínas, ácidos nucleicos –, com o meio essencialmente aquoso e polar!

Vamos começar analisando o que ocorre na estrutura submicroscópica da água quando ela passa para o estado sólido, que faz com que o volume de uma massa de água aumente em relação ao líquido, diminuindo sua densidade. Já vimos que uma molécula polar de água no estado líquido forma ligação hidrogênio com suas vizinhas, de uma maneira mais ou menos ordenada no líquido. Quando se começa a formar os cristais de gelo, a estrutura das ligações hidrogênio se torna bastante ordenada, ocorrendo a formação de um tetraedro ao redor de cada átomo de O, constituído por duas ligações covalentes normais, e duas ligações hidrogênio. Como consequência da formação desse arranjo ordenado, ocorre a formação de uma estrutura menos compacta no sólido, fazendo o volume da massa de gelo aumentar em relação ao da água. Com isto, a densidade do gelo diminui! Figuras representando o arranjo das moléculas de água formando o tetraedro de ligações e a estrutura do gelo são apresentadas a seguir.



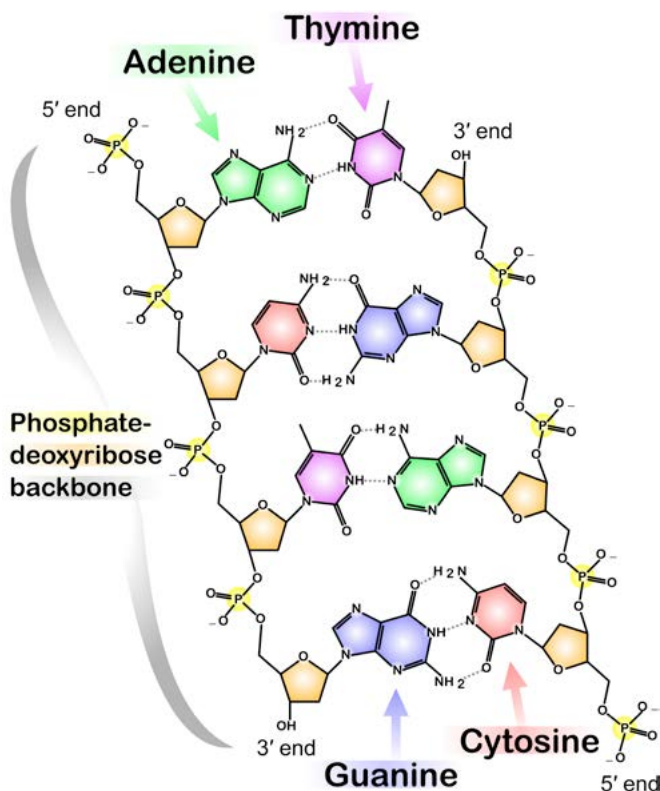
Representação do tetraedro de ligações hidrogênio formado ao redor de cada molécula de água, ao ocorrer a formação do gelo a 0°C



Representação das interações por ligações hidrogênio da moléculas de água contidas na cela unitária do gelo

Além de a ligação hidrogênio atuar sobre os organismos vivos em decorrência da influência que ela exerce sobre as propriedades da água, ela também está envolvida diretamente na própria estabilização de moléculas biológicas essenciais para a vida. Como exemplos, podem ser citados a estabilização de estruturas de proteínas e do DNA, esta última relacionada à transmissão dos caracteres hereditários das espécies.

Vamos analisar o papel da ligação hidrogênio no caso da molécula do DNA (ácido desoxirribonucleico). Um pedaço da estrutura de dupla hélice do DNA, destacando as ligações hidrogênio entre as bases complementares adenina-timina e citosina-guanina é mostrado a seguir.



Representação das ligações hidrogênio existentes entre as bases nucleicas que formam a dupla hélice existente na molécula de DNA

A molécula do DNA humano, por exemplo, contém cerca de 3 bilhões de pares de bases nucleicas! A estrutura e estabilidade dessa molécula gigante estão diretamente ligadas ao enorme número de ligações hidrogênio que ocorrem nessa estrutura. Apesar das ligações hidrogênio terem intensidades que variam entre fraca e média quando existentes em pequena extensão numa molécula pequena, quando estão presentes em estruturas moleculares enormes como DNA, proteínas, etc., assumem um papel de fundamental importância para a estabilização dessas moléculas gigantes, tanto estruturalmente como energeticamente!

**Tipos de interações químicas, faixas das energias de interação, tipos de estruturas, unidades formadoras das estruturais e exemplos de substâncias de cada tipo**

Tipo de interação	Energia de interação (kJ/mol)	Unidade estrutural/Tipo de estrutura	Exemplos
dipolo instantâneo–dipolo induzido	~ 0,1 – 5	Moléculas/Molecular	H <sub>2</sub> (PE 20 K) CH <sub>4</sub> (PE 112 K) CF <sub>4</sub> (PE 112 K) CCl <sub>4</sub> (PE 350 K) n-C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> (PE 336 K)
Dipolo–dipolo induzido	~0,1 – 5	Moléculas/Molecular	Xe(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>
Íon–dipolo induzido		Íon e molécula/Molecular	Íons numa matriz molecular
Dipolo–dipolo	5 – 20	Moléculas/Molecular	NF <sub>3</sub> – NF <sub>3</sub> (PE 144K) BrF – BrF (PE 293 K)
Íon–Dipolo	67	Íon e molécula/Molecular	K(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>+</sup>
Ligação hidrogênio	4 – 50 (em moléculas neutras)	Moléculas/Molecular	(H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> , (HF) <sub>x</sub> , álcoois, aminas
Ligação iônica	400 – 500 (para íons de carga +1 e -1)	Cátions e ânions/Retículo infinito	NaCl, Na <sub>2</sub> O
Ligação covalente isolada	Variável, na faixa 10 <sup>2</sup> – 10 <sup>3</sup>	Átomos/Molécula isolada	H <sub>2</sub> (Energia de Ligação = 432 kJ/mol) F <sub>2</sub> (Energia de Ligação = 156 kJ/mol) Li <sub>2</sub> (Energia de Ligação = 100 kJ/mol)
Ligação covalente estendida	Variável, na faixa de 10 <sup>2</sup> a 10 <sup>3</sup>	Átomos/Molécula gigante	Diamante Silício
Ligação metálica	Variável, na faixa de 10 <sup>2</sup>	Átomos metálicos/Retículo infinito	Entalpia de sublimação Ti (473 kJ/mol), Li (161 kJ/mol)

Fonte: Lide (2009).



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 13

### A ligação química em substâncias reais

O desenvolvimento de todos os conteúdos sobre a ligação química abordados nas partes I e II foi baseado em modelos ideais para as ligações, supondo que a estabilização de uma dada substância se deve exclusivamente a um único tipo de ligação existente entre as entidades que a formam. A principal razão para o emprego dessa estratégia foi o de evitar complicar desnecessariamente a abordagem inicial do assunto, por si já razoavelmente complexo. Assim, as ligações do tipo forte (covalente, iônica e metálica) foram consideradas seguindo os modelos ideais de cada uma delas, caracterizadas por:

- 1) ligações covalentes entre átomos adjacentes, formadas pelo compartilhamento de elétrons, com densidade eletrônica uniformemente distribuída entre os átomos envolvidos em cada ligação;
- 2) ligações iônicas formadas por interações puramente eletrostáticas entre íons adjacentes de cargas elétricas opostas presentes num retículo tridimensional infinito, no qual os íons seriam pontos de cargas (sem dimensão), e as forças de interação eletrostática iguais em todas as direções



(onidirecionais), dependendo apenas da distância que separa os pontos de cargas da estrutura e;

(3) ligações metálicas, onde os pontos do retículo são ocupados por átomos neutros, cujos “caroços” (núcleo + elétrons das camadas internas preenchidas, com configuração do gás nobre da camada anterior) formam a estrutura do metal, e cujos elétrons das camadas de valência são totalmente livres e compartilhados por todos os átomos que formam o retículo do metal.

No tocante às ligações intermoleculares, que além de muito mais fracas se originam das interações entre diferentes tipos de unidades estáveis – átomos isolados, moléculas isoladas e íons – não há um padrão definido capaz de abranger todas as suas características gerais, como foi feita para as substâncias envolvendo ligações fortes.

No mundo real, vários efeitos tornam a situação da ligação química mais complexa e mais rica do que ocorreria se apenas os tipos idealizados de ligação contribuíssem para a estabilidade de uma substância. Dentre esses efeitos pode-se citar o fato que: (i) íons têm volume diferente de zero; (ii) um par de elétrons compartilhado entre dois átomos que formam uma ligação pode não estar uniformemente distribuído entre eles e; (iii) os núcleos dos diferentes átomos que formam uma ligação têm diferentes poderes de atração pelos elétrons que o rodeiam na estrutura da substância.

Embora geralmente uma substância química apresente um tipo de ligação predominante, pode haver também contribuição de outros tipos de ligações menos importantes, cujas energias de estabilização se somam para a estabilização total da substância, influenciando em suas propriedades.

Os casos de ligações químicas fortes mais facilmente abordados são os de: (i) substâncias covalentes em que há contribuição de formas iônicas para a estabilidade total; (ii) substâncias iônicas em que há contribuição de algum grau de covalência para sua estabilidade total e; (iii) substâncias metálicas que adquirem algum caráter de covalência, por localização parcial de elétrons entre

átomos adjacentes, elétrons que inicialmente supunha-se estarem totalmente deslocalizados pela estrutura metálica.

A seguir, vamos abordar simplificadaamente alguns desses casos, assim como discutir em linhas gerais a influência do surgimento de ligações químicas intermediárias sobre as propriedades físicas de compostos de uma série homóloga.

### 13.1. Caráter iônico em substâncias covalentes: eletronegatividade e polaridade

Um dos meios que possibilita prever com alguma aproximação se a interação entre os átomos de dois elementos ocorrerá por ligação predominantemente iônica ou covalente, ou se será covalente polar, envolve o uso dos valores das [ref. 4] eletronegatividades (representadas pela letra grega  $\chi$ ) dos elementos em questão. Se dois átomos que formam uma ligação por compartilhamento de par de elétrons têm eletronegatividades diferentes, o de maior eletronegatividade ficará com uma parcela significativa do par eletrônico deslocado para o seu lado, criando uma carga parcial negativa ao seu redor, representada por  $\delta^-$ . Por outro lado, o átomo de menor eletronegatividade adquire carga parcial positiva ao seu redor, representada por  $\delta^+$ , como consequência da diminuição da densidade eletrônica inicial ao seu redor. Empiricamente se verificou que quando a diferença entre os valores das eletronegatividade dos átomos, expressos na escala de Pauling, for menor que 2, a ligação resultante normalmente será covalente polar. Quando a diferença das eletronegatividades for maior que 2, o deslocamento de densidade eletrônica ao redor dos átomos será tão grande, que a interação provavelmente assumirá caráter iônico.

Utilizando a escala de eletronegatividade de Pauling, vamos analisar inicialmente a formação de NaCl a partir dessas regras empíricas.

$$\chi_{\text{Na}} = 0,93 \quad \chi_{\text{Cl}} = 3,2 \Rightarrow |\Delta\chi| = |3,2 - 0,93| = 2,27 \Rightarrow$$

De acordo com essas regras, a ligação química existente na substância NaCl provavelmente será iônica!

Essa previsão é realmente verificada experimentalmente, com a substância NaCl se apresentando como um sólido iônico formado por um retículo tridimensional infinito, cujos pontos reticulares são ocupados por íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  alternados. Em decorrência do tipo de interação ser forte, NaCl tem ponto de fusão ao redor de  $800^\circ\text{C}$ .

Agora vamos analisar o caso da substância HCl à luz dessas regras empíricas:

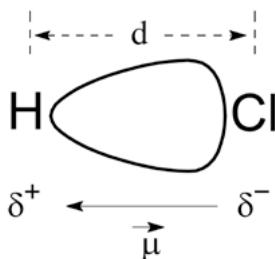
$$\chi_{\text{H}} = 2,2 \quad \chi_{\text{Cl}} = 3,2 \Rightarrow |\Delta\chi| = |2,2 - 3,2| = 1,0 \Rightarrow$$

A ligação em HCl é prevista ser covalente, com caráter polar parcial, como realmente se verifica experimentalmente! O HCl é uma substância gasosa à temperatura e pressão ambientes, formada por unidades isoladas, cujas interações com as vizinhas ocorrem por interações intermoleculares fracas, do tipo dipolo permanente-dipolo permanente.

Como em toda regra empírica, a previsão do caráter da ligação que será formada em uma interação química é apenas uma generalização útil, mas que não pode ser considerada como absoluta, mesmo porque não existe uma linha divisória clara entre ligação iônica e covalente.

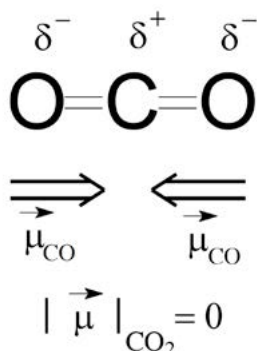
Do ponto de vista da distribuição do par eletrônico localizado entre os átomos de H e Cl, ele estará deslocado para o lado do átomo mais eletronegativo, o Cl, que adquire assim uma carga negativa parcial  $\delta^-$  ( $0 > \delta^- > -1$ ). Por outro lado, o átomo de H, por ter diminuída a densidade eletrônica ao seu redor, adquire uma carga positiva parcial  $\delta^+$  ( $0 < \delta^+ < +1$ ). Como os centros de cargas estão separados por uma distância  $d$  (distância que separa os centros de carga dos íons), a molécula será polar. A polaridade de uma molécula é medida pelo seu momento de dipolo elétrico, uma grandeza vetorial representada pelo símbolo  $\vec{\mu}$  que, por convenção, é representado por um vetor orientado do centro de carga negativa para o de carga positiva (na convenção mais antiga, o sentido adotado era oposto ao atual). O módulo de  $\vec{\mu}$  é dado pela expressão  $|\vec{\mu}| = |\delta| d$ .

A situação relacionada com a distribuição desigual da densidade eletrônica no eixo compreendido entre os átomos de H e Cl na molécula HCl, a representação em corte da nuvem eletrônica compartilhada pelos dois átomos e das grandezas físicas associadas são mostradas no esquema que se segue.



Representação em corte da nuvem eletrônica da molécula de HCl, com as cargas parciais formadas devido à diferença das eletronegatividades de H e Cl

A polaridade de uma molécula é uma propriedade importante, que por vezes influi fortemente em suas propriedades. Pelo que foi visto no exemplo anterior, sempre que uma ligação envolver dois átomos diferentes, que necessariamente têm eletronegatividades diferentes, a ligação resultante será polar. No entanto, nem sempre uma molécula que possui ligações polares tem um momento de dipolo elétrico total resultante,  $\mu_r$ , diferente de zero. A outra condição a ser considerada para que a molécula seja polar é sua geometria. Esse assunto é mais facilmente abordado usando o exemplo da molécula linear  $\text{CO}_2$ , que tem duas ligações duplas  $\text{C}=\text{O}$ . Como as eletronegatividades de C e O são iguais a 2,6 e 3,4, respectivamente, cada ligação será polar, com os átomos de O sendo os centros de cargas parciais negativas  $\delta^-$  e o átomo de carbono o centro de carga parcial positiva  $\delta^+$ . Os vetores  $\vec{\mu}$  associados a cada ligação  $\text{C}=\text{O}$  da molécula são representados no esquema que se segue.



Distribuição dos centros de carga e dipolos elétricos das ligações C – O na molécula de  $\text{CO}_2$

Cada ligação polar CO dá origem a um vetor de momento de dipolo, cada um deles com sentido oposto ao do outro, resultando num momento de dipolo total nulo para a molécula. Embora cada ligação CO da molécula seja polar, sua geometria faz com que a molécula como um todo seja apolar!

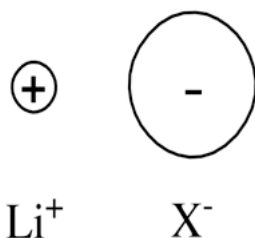
### 13.2. Caráter covalente em ligações iônicas

Para ilustrar o caso do aparecimento gradativo de caráter covalente em ligações primordialmente iônicas, vamos considerar a série de haletos de  $\text{Li}^+$ :  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$  e  $\text{LiI}$  e seus pontos de fusão, iguais a 870, 613, 546 e 446°C, respectivamente. Uma pergunta que surge de imediato é: por que o pontos de fusão diminuam ao se ir de  $\text{LiF}$  para  $\text{LiI}$ , se é suposto que em todos esses compostos estão envolvidos, em princípio, em interações puramente eletrostáticas entre o cátion  $\text{Li}^+$  e os ânions  $\text{X}^- = \text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ ?

Se nesses compostos a interação eletrostática realmente ocorresse entre pontos de cargas positivos e negativos, que não ocupam lugar no espaço, não se esperaria a variação observada. No entanto, é óbvio que cátions e ânions não são pontos de cargas elétricas, mas ocupam lugar no espaço, isto é, têm dimensões finitas e diferentes de zero!

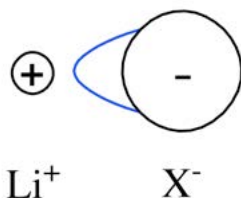
Consideremos agora que cátions e ânions ocupam volume no espaço, e que um cátion geralmente tem raio menor que um ânion formado por elementos próximos na tabela periódica, podemos representar a interação puramente

eletrostática inicialmente suposta predominante entre duas esferas rígidas de cargas opostas que compõem o retículo do sólido iônico de  $\text{Li}^+ \text{X}^-$ , com os centros de cargas localizados nos centros das esferas, como mostrado no esquema que se segue.



Representação da posição média dos centros de carga de  $\text{Li}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , coincidentes com as posições dos núcleos

Como o raio de  $\text{Li}^+$  (90 pm) é pequeno (compare com os raios de  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , iguais a 119, 167, 182 e 206 pm, respectivamente), sua densidade de carga por unidade de área, representada pela relação carga/raio, é elevada. Em razão dessa densidade de carga elevada, o cátion  $\text{Li}^+$  tem elevada capacidade de polarizar um ânion grande que lhe seja vizinho, em que polarizar significa deslocar a densidade da nuvem eletrônica do ânion vizinho na estrutura cristalina em direção do cátion. Como consequência da polarização da nuvem eletrônica do ânion  $\text{X}^-$  pelo cátion  $\text{Li}^+$ , agora há uma concentração de densidade eletrônica na direção do eixo  $\text{Li}^+ - \text{X}^-$ , que não existiria se as esferas de cargas fossem rígidas! Essa localização de densidade eletrônica entre dois íons vizinhos, que inicialmente supõe-se interagirem unicamente através de atração eletrostática não direcional (onidirecional), significa conferir algum grau de covalência à ligação inicialmente suposta ser puramente iônica. Essa situação é representada no esquema que se segue, onde em preto se representa a situação original, na qual a interação é considerada inicialmente ser de natureza inteiramente eletrostática entre esferas rígidas de carga, e em azul é representada a polarização provocada pelo cátion sobre a nuvem eletrônica do ânion.



Representação do efeito de polarização da nuvem eletrônica de  $\text{X}^-$  pelo cátion  $\text{Li}^+$

Obviamente, espera-se que o efeito de polarização da nuvem eletrônica do ânion pelo cátion seja tanto maior quanto maior for o raio da nuvem eletrônica do ânion, pois à medida que o tamanho da nuvem eletrônica do ânion aumenta, ela se torna mais facilmente deformável pelo cátion. Assim, espera-se que o caráter covalente da ligação  $\text{Li} - \text{X}$  cresça ao se ir de  $\text{F}^-$  para  $\text{I}^-$  (raios iguais a 119 e 206 pm, respectivamente). O aumento do caráter covalente da interação  $\text{Li}^+ \text{X}^-$ , significa que se fortalece a interação entre íons adjacentes no retículo tridimensional às custas do enfraquecimento das interações do retículo como um todo. Com tal enfraquecimento, torna-se mais fácil romper as interações existentes no retículo como um todo, o que resulta na diminuição do ponto de fusão dos sólidos ao se ir de  $\text{LiF}$  para  $\text{LiI}$ , como observado experimentalmente.

### 13.3. Caráter covalente em ligações inicialmente metálicas

Um dos exemplos mais característicos desse comportamento é observado no elemento estanho. Além de ser usado em soldas até hoje, antigamente era também utilizado na fabricação de tubos de órgãos de igrejas e botões de uniformes militares.

À temperatura ambiente ao redor de  $20^\circ\text{C}$  e um pouco mais elevada, o estanho tem propriedades tipicamente metálicas, sendo maleável, dúctil e um bom condutor térmico e elétrico, com um ponto de fusão de  $232^\circ\text{C}$ . Essa forma de estanho é conhecida como estanho  $\beta$ .

Em temperaturas abaixo de  $13,2^\circ\text{C}$  o estanho se apresenta na forma de um pó cinzento, que não conduz corrente elétrica. Essa forma é conhecida como estanho  $\alpha$ .

O que faz com que substâncias formadas pelo mesmo elemento apresentem propriedades tão diferentes? A resposta está nos tipos de ligações e estruturas existentes nas duas formas apresentadas pelo elemento em suas substâncias. Os dados experimentais sobre a forma  $\beta$  do estanho indicam que ela tem uma estrutura metálica cúbica, o que explica suas propriedades de maleabilidade, ductilidade e condutividade elétrica e térmica elevada.

Por outro lado, os dados experimentais sobre a forma  $\alpha$  do estanho, que se forma em temperaturas abaixo de  $13,2^{\circ}\text{C}$ , mostram que ela apresenta uma estrutura covalente estendida semelhante à do diamante, com um átomo de estanho se ligando covalentemente e tetraedricamente a quatro outros átomos vizinhos na estrutura. Nessa estrutura, os quatro elétrons da camada de valência do estanho são utilizados para formar ligações com os átomos vizinhos, não sobrando elétrons para conduzir corrente elétrica. Por isso, nessa estrutura o estanho não é condutor de eletricidade. Em decorrência da mudança de estrutura, o estanho perde também a propriedade da ductilidade e maleabilidade, típica dos metais.

Sobre as mudanças de fases observadas para o estanho em função da temperatura e as diferenças de propriedades associadas, há diversos registros. Um deles, a assim denominada “peste do estanho”, foi observado ao longo da Idade Média, quando tubos de órgãos de igrejas construídos com estanho se deterioravam em invernos muitos longos e rigorosos! O processo se inicia lentamente, mas uma vez iniciado a transformação se acelera.

O outro registro, sem comprovação histórica, foi a de que a derrota de Napoleão na Rússia teria sido em parte acarretada pelo fato dos uniformes dos soldados terem botões de estanho. Segundo esses registros, devido às baixas temperaturas reinantes na Rússia, o estanho presente nos botões teria mudado da estrutura metálica (forma  $\beta$ ) para a forma covalente (forma  $\alpha$ ), fazendo com que os botões dos uniformes dos soldados se pulverizassem, expondo-os ao intenso frio reinante. Tal assunto é abordado no livro de divulgação científica traduzido como *Os botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a história*, de autoria de Penny Le Couteur e Jay Burreson (2006). Recomenda-se a leitura aos interessados.

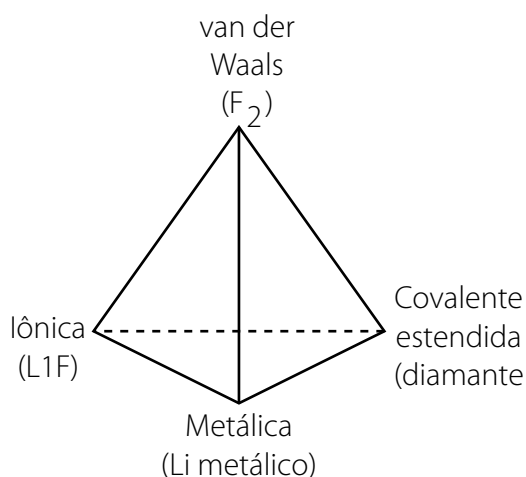


Há outros tipos de ligações intermediárias que não serão aqui abordadas, por limitações de espaço e tempo.

### 13.4. Considerações finais sobre tipos de ligações químicas em fase sólida

Os tipos de ligações químicas existentes em fase sólida são convenientemente representados pelo Tetraedro de Ligações, proposto por Michael Laing (1993).

O Tetraedro de Ligações, no qual em cada vértice é colocado um tipo de ligação idealizada e a substância que mais aproxima dessa descrição, é apresentado a seguir.



Tetraedros de Ligações Químicas existentes em substâncias no estado sólido.  
Fonte: Elaborado pelos autores com base no texto de Laing (1993)

Nas arestas do tetraedro são colocadas as substâncias em que atuam dois tipos de ligação, sendo as porcentagens de contribuição de cada tipo de ligação para a estabilidade total da substância representadas pela localização em que cada substância é colocada ao longo da aresta.

Nos textos anteriores foram abordados alguns dos casos possíveis de substâncias estabilizadas por ligações intermediárias, a saber: metálica – covalente estendida (caso do estanho); van der Waals – iônica (caso de HCl); iônica – van der Waals (caso dos haletos de lítio). Outras situações são possíveis, inclusive casos em que há contribuições de até três tipos de ligações envolvidas na estabilização de uma dada substância. Nesse caso, um sistema desse tipo seria representado por um ponto localizado na face do tetraedro formada pelos três vértices significando os tipos de ligações extremas envolvidas.

O cálculo das contribuições de cada tipo de ligação para a estabilidade de uma dada substância não é um assunto trivial, e às vezes até impossível de ser realizado na prática. De qualquer modo, a maior utilidade do Tetraedro de Ligações é apresentar um quadro qualitativo geral sobre o assunto, cujo principal mérito é resolver a ambiguidade existente no caso de espécies químicas formadas por interações covalentes, diferenciando claramente as que existem como entidades isoladas estáveis, como o  $I_2$  e  $CH_4$ , das que formam retículos covalentes estendidos, como o caso do diamante.

Uma consideração final sobre o assunto é a de que atualmente há uma tendência crescente de se descrever as propriedades das substâncias sólidas em termos do tipo de estrutura formada em cada caso, e não do tipo de ligação existente entre as unidades que as formam.

Como exemplo dessa descrição das propriedades em termos da estrutura, pode-se citar o caso das substâncias MgO, diamante e tungstênio metálico, cujos pontos de fusão são iguais a 2802°C, 3547°C e 3407°C, respectivamente. Quanto ao tipo de ligação existente entre as entidades que formam cada uma dessas substâncias, MgO tem sua estrutura formada por ligação iônica, diamante por ligação covalente estendida e tungstênio por ligação metálica.

O que essas três substâncias têm em comum é que todas apresentam estruturas tridimensionais infinitas, e é essa estrutura que enormemente as estabiliza, embora as entidades que ocupam os pontos dos retículos sejam diferentes em cada caso, como especificado a seguir:

a) na substância MgO os pontos reticulares são ocupados alternadamente por íons  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , e a estrutura é estabilizada por interações eletrostáticas;

b) na substância diamante os pontos reticulares são ocupados por átomos de carbono tetraédrico, hibridação  $\text{sp}^3$ , sendo cada átomo de carbono ligado covalentemente a quatro outros átomos vizinhos na estrutura e;

c) na substância tungstênio metálico os pontos reticulares são ocupados por átomos de tungstênio, com seus “caroços” formando um retículo por empacotamento de esferas iguais, e os elétrons de suas camadas de valência formando uma nuvem eletrônica deslocalizada, compartilhada por todos os átomos que formam o retículo.

Assim, os altos pontos de fusão dessas substâncias estão associados às estruturas tridimensionais infinitas formadas por todas elas, e não especificamente aos tipos de ligações químicas existentes entre as unidades que as formam.

Os interessados podem encontrar material sobre o assunto em Jensen (1998).

## Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2001.

JENSEN, W. B. Logic, History, and the Chemistry Textbook. *Journal of Chemical Education*, v.75, n.7, p.817-828, 1998.

KOTZ, J. C.; TREACHEL, P. M.; WEAVER, G. C. *Química Geral e reações químicas*. v.1. São Paulo: Cengage Learning, 2010. (Trad. da 6.ed. estadunidense).

KUHN, T. S. *A estrutura das revoluções científicas*. 7.ed. São Paulo: Perspectiva, 2002.

LAING, M. A Tetrahedron of Bonding. *Education in Chemistry*, v.30, p.160-163, 1993.

LE COUTEUR, P.; BURRESSON, J. *Os botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a história*. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2006.

LIDE, D. R. (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics*. 89.ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.

LOPES, A. R. C.; MORTIMER, E. F.; ROCHA-FILHO, R. C. (Orgs.). *Cadernos temáticos de Química nova na escola*. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/04/>>. Acesso em: 18 abr. 2011.

MORTIMER, E. F.; HORTA MACHADO, A. H. *Química para o ensino médio*. São Paulo: Scipicione, 2008.

PERUZZO, T. M.; CANTO, E. *Química na abordagem do cotidiano*. v.1. 4. ed. São Paulo: Moderna, 2006.

QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A. Funções biológicas do óxido nítrico. *Química Nova*, São Paulo, v.22, n.4, p.584-590, 1999. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1999/vol22n4/v22\\_n4\\_%20\(16\).pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1999/vol22n4/v22_n4_%20(16).pdf)>. Acesso em: 15 abr. 2011.

TOMA, H. E. Ligação química: abordagem clássica ou quântica. *Química Nova Na Escola*, São Paulo, n.6, p.8-12, nov. 1997. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc06/conceito.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2011.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Tomo 2 Parte III

# Energia elétrica e reações químicas

*MAURICIO CESAR PALMIERI*

Doutor em Biotecnologia. Orientador educacional *on-line* da Fundação para o Desenvolvimento da Unesp, São Paulo

*ANA MARIA PIRES*

Doutora em Química. Professora assistente doutora do Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Unesp, Presidente Prudente

*SILVANIA LANFREDI*

Doutora em Química. Professora assistente doutora do Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Unesp, Presidente Prudente



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Introdução

Quando falamos sobre reações de oxirredução, estamos considerando uma classe muito importante de reações químicas com aplicações em diversas áreas, como a alimentícia, galvanoplastia, medicina, além de constituírem atualmente uma importante fonte de energia na forma de pilhas e baterias. São reações em que estão envolvidas transferências de elétrons entre espécies químicas. As espécies que perdem elétrons sofrem reações de oxidação enquanto que as espécies que ganham elétrons sofrem reações de redução. Nesses processos, as reações de oxidação e redução ocorrem simultaneamente e por isso são chamadas de oxirredução.

Quando uma reação de oxirredução ocorre espontaneamente, a energia liberada é utilizada para executar trabalho elétrico. As células voltaicas ou galvânicas são tipos de aparelhos ou dispositivos onde esse trabalho elétrico é produzido espontaneamente a partir da transferência de elétrons através de um circuito externo. Neste caso, os elétrons fluem do anodo para o catodo, conseqüentemente, o anodo é negativo e o catodo é positivo. Os elétrons não conseguem fluir através da solução, eles têm que ser transportados por um fio externo.

A força eletromotriz ou potencial da pilha de uma célula voltaica depende das chamadas semicélulas, ou seja, das reações do catodo e do anodo envolvidos no processo. Se todas as combinações possíveis de catodo/anodo fossem feitas, os potenciais-padrão da célula poderiam ser tabelados. No entanto,

é mais conveniente que se atribua um potencial-padrão para cada semicélula individual, que pode ser utilizado posteriormente para a determinação do potencial de redução da célula.

Uma das aplicações das reações eletroquímicas que tem atualmente uma importância significativa para a nossa sociedade é a geração de energia elétrica por meio de pilhas e baterias. Apesar de utilizarmos os termos pilhas e baterias indistintamente no dia a dia, podemos definir uma pilha como um dispositivo constituído unicamente de dois eletrodos e um eletrólito, organizados de forma a produzir energia elétrica.

Outro processo que envolve reações de transferência de elétrons é a eletrólise. Trata-se de um processo eletroquímico não espontâneo, ou seja, a presença de corrente elétrica fará com que ocorra as reações químicas de oxirredução nos eletrodos. Durante o processo de eletrólise, os íons irão migrar para os eletrodos onde participarão das reações redox. As reações não espontâneas necessitam de uma corrente externa para fazer com que a elas ocorram. Na célula eletrolítica os elétrons são forçados a fluir do anodo para o catodo.

Além das pilhas, baterias e da eletrólise, outro processo que está associado a reações de oxirredução é a corrosão. O estudo desse processo é importante do ponto de vista industrial e ambiental, uma vez que afeta a durabilidade das estruturas e peças metálicas (ou não), construções e monumentos, entre outros.





VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 14

### Reações de oxirredução (redox): a Química e a eletricidade

Quando falamos sobre reações de oxirredução estamos considerando uma classe muito importante de reações químicas com aplicações em diversas áreas. Podemos encontrar exemplos de reações de oxirredução na metalurgia (reações de corrosão e de eletrodeposição), na Bioquímica (processos de degradação de nutrientes para geração de energia no metabolismo de organismos quimiolitotróficos), na aplicação de pilhas, baterias, e outras fontes de energia, em reações de combustão, escurecimento de alguns alimentos (banana, batata) e muitos outros exemplos do nosso cotidiano.

Em termos gerais, essas reações de oxirredução envolvem a transferência de elétrons entre espécies químicas. Dessa forma, podemos ter reações químicas espontâneas que produzem eletricidade e o uso de eletricidade para forçar reações químicas não espontâneas a acontecerem.

Essas reações são estudadas pelo ramo da química chamado de Eletroquímica.

## 14.1. Reações de oxirredução são uma combinação de uma reação de oxidação e uma reação de redução

No sentido químico original, uma oxidação se referia a uma reação com o oxigênio em que este é incorporado à espécie química. Um exemplo desse conceito que foi observado empiricamente são os processos de corrosão, em que a oxidação de um metal, como o ferro, produz o seu óxido.

Por outro lado, uma redução originalmente era considerada uma reação de extração de um metal a partir do seu óxido pela reação com hidrogênio, carvão ou monóxido de carbono. Atualmente, o conceito de reação de oxirredução é muito mais abrangente e não está relacionado com a presença do oxigênio na reação, mas sim com a transferência de elétrons que ocorre entre as espécies envolvidas.

Como já dito anteriormente, uma reação de oxirredução é constituída de uma reação de oxidação e de uma reação de redução que ocorrem simultaneamente.

Dessa forma, em uma reação de oxidação, ocorre a *perda de elétrons* pela espécie reagente produzindo uma espécie química *oxidada*, enquanto que uma reação de redução ocorre o *ganho de elétrons* pela espécie reagente produzindo uma espécie química *reduzida*.

Em íons monoatômicos pode ser fácil definir se a reação ocorre com ganho ou perda de elétrons com base na mudança da sua carga, porém, para compostos poliatômicos essa análise pode não ser tão simples.

Para isso foi convencionado a utilização do que se chama **número de oxidação (nox)**. A variação do número de oxidação auxilia na determinação da transferência de elétrons entre as espécies de uma reação. Não se deve confundir, porém, com outro termo que é muito comum chamado de *estado de oxidação*.

O número de oxidação (nox) se refere a um número fixado de acordo com determinadas regras convencionadas (que serão citadas a seguir).

O estado de oxidação é a condição real de uma espécie com um dado número de oxidação.

Com exceção dos íons monoatômicos, o número de oxidação não reflete uma condição química real, pois supõe que os átomos em uma molécula poliatômica são íons, entretanto, este é um conceito muito útil na determinação da transferência de elétrons entre espécies.

As regras para determinação do número de oxidação de uma espécie são:

- 1) Cada átomo em um elemento não combinado ou substância simples apresenta número de oxidação zero. Ex.: Fe(s), I<sub>2</sub>, S<sub>8</sub>, Cu(s) – nox = 0.
- 2) Para íons monoatômicos o número de oxidação é igual à carga do íon. Ex: Na<sup>+</sup> nox = +1, Fe<sup>3+</sup> nox = +3, Mg<sup>2+</sup> nox = +2.
- 3) O flúor apresenta sempre número de oxidação -1 em compostos com todos os outros elementos.
- 4) Cl, Br e I sempre tem número de oxidação -1 em compostos, exceto quando combinados com oxigênio ou flúor.
- 5) O número de oxidação do hidrogênio é +1 e do oxigênio é -2 na maioria dos seus compostos.  
Exceto:  
Hidretos – nox do hidrogênio = -1. Ex: CaH<sub>2</sub>  
Peróxidos – nox do oxigênio = -1. Ex: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 6) A soma algébrica dos números de oxidação em um composto neutro deve ser zero.
- 7) A soma algébrica dos números de oxidação em um íon poliatômico deve ser sempre igual à carga do íon.

Para entendermos melhor a utilização do número de oxidação vamos considerar a seguinte situação:

O Zn adicionado ao HCl produz a seguinte reação espontânea:



O número de oxidação do Zn aumentou de 0 (regra 1, elemento simples) para +2 (regra 2 – íon monoatômico).

O número de oxidação do H reduziu de +1 (regra 5, nox hidrogênio) para 0 (regra 1, substância simples).

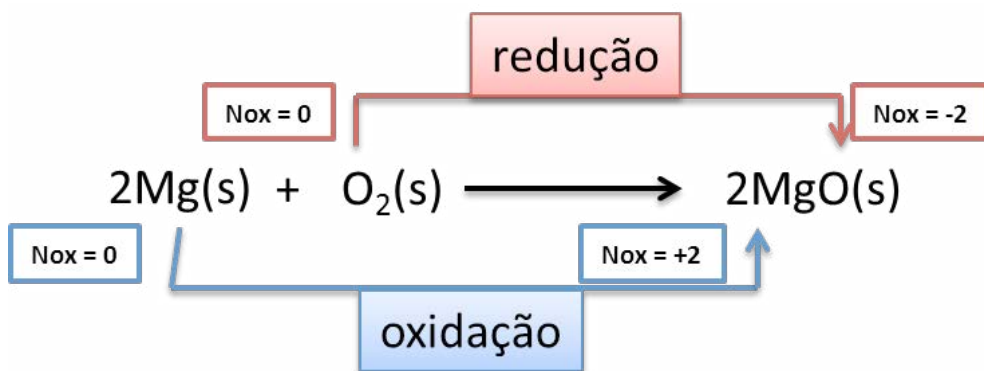
O Zn é oxidado a  $\text{Zn}^{2+}$  enquanto o  $\text{H}^+$  é reduzido a  $\text{H}_2$ .

O  $\text{H}^+$  faz com que o Zn seja oxidado e é o agente de oxidação.

O Zn faz com que o  $\text{H}^+$  seja reduzido e é o agente de redução.

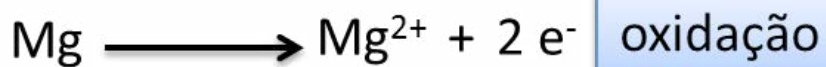
Observe que o agente de redução é oxidado e o agente de oxidação é reduzido.

A partir da *Lei da conservação de massa* sabe-se que a quantidade de cada elemento presente no início da reação deve estar presente no final. Já a *Lei da Conservação da carga* define que os elétrons não são perdidos em uma reação química. Para facilitar a forma de expressar, interpretar e balancear as reações de oxirredução é mais adequado escrevê-las como semirreações. Tomemos como exemplo a reação entre magnésio metálico e o gás oxigênio.



Reação de oxirredução entre o Magnésio e o Oxigênio

As etapas de oxidação e de redução se complementam, ou seja, na reação magnésio é oxidado, enquanto oxigênio é reduzido. Portanto, magnésio age como *agente redutor* enquanto  $\text{O}_2$  atua como *agente oxidante*. Esta reação pode então ser escrita em termos de duas semirreações, mas é importante lembrar que *nenhuma delas ocorre isoladamente*.



oxidação



redução

Semirreações de oxidação e redução para a reação do magnésio com o oxigênio

Deve-se lembrar também que o termo **redox** é uma abreviação de redução-oxidação, e frequentemente é aplicado na descrição de variadas situações.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 15

### Células galvânicas (pilhas e baterias)

Quando uma reação de oxirredução ocorre espontaneamente, a energia liberada é utilizada para executar trabalho elétrico. As células voltaicas ou galvânicas são tipos de aparelhos ou dispositivos em que o trabalho elétrico é produzido espontaneamente a partir da transferência de elétrons através de um circuito externo.

Essas células receberam os nomes dos cientistas que estudaram e desenvolveram estes equipamentos, Luigi Galvani (1737-1798) e Alessandro Volta (1745-1827).

Um exemplo de sistema onde ocorre reação de oxirredução espontânea consiste na inserção de uma fita de Zn em uma solução de  $\text{CuSO}_4$ . Neste caso, o Cu metálico é depositado no Zn e o Zn metálico dissolve-se formando  $\text{Zn}^{2+}$ , pois à medida que ocorre a oxidação o Zn é convertido em  $\text{Zn}^{2+}$  e  $2\text{e}^-$ . Os elétrons fluem no sentido do anodo onde eles são usados na reação de redução. Espera-se, portanto, que o eletrodo de Zn perca massa e que o eletrodo de Cu ganhe massa.

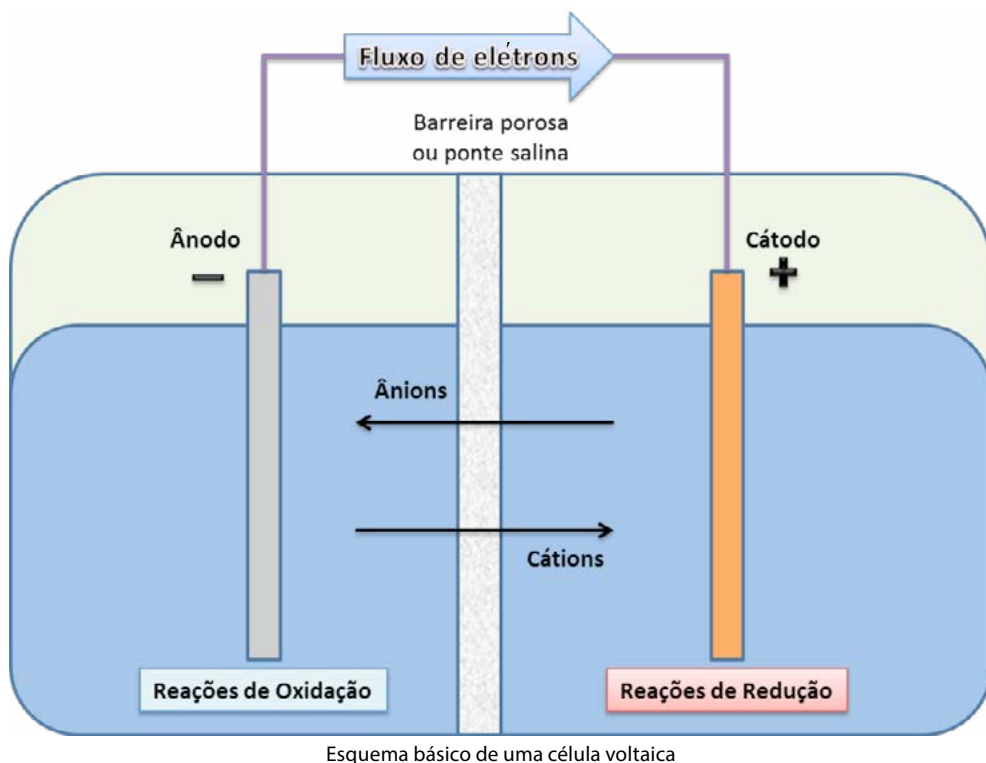
A partir dos conceitos relacionados, algumas “regras” para células voltaicas podem ser estabelecidas, a saber:

Regra 1. No anodo os elétrons são produtos (oxidação).

Regra 2. No catodo os elétrons são reagentes (redução).

Regra 3. Os elétrons não podem ser conduzidos através da água, originando a conhecida frase: “Os elétrons não podem nadar”, ou seja, sempre há um carregador de carga para a mobilidade eletrônica, seja os íons em solução, ou o fio metálico utilizado para transportar a corrente elétrica.

Considerando então uma célula voltaica espontânea, os elétrons fluem do anodo para o catodo, conseqüentemente, *o anodo é negativo e o catodo é positivo*. Os elétrons não conseguem fluir através da solução, eles têm que ser transportados por um fio externo (conforme Regra 3 e imagem a seguir).



As células galvânicas (assim como todas as eletroquímicas) podem ser representadas de acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) por meio de um diagrama de célula como no esquema abaixo:



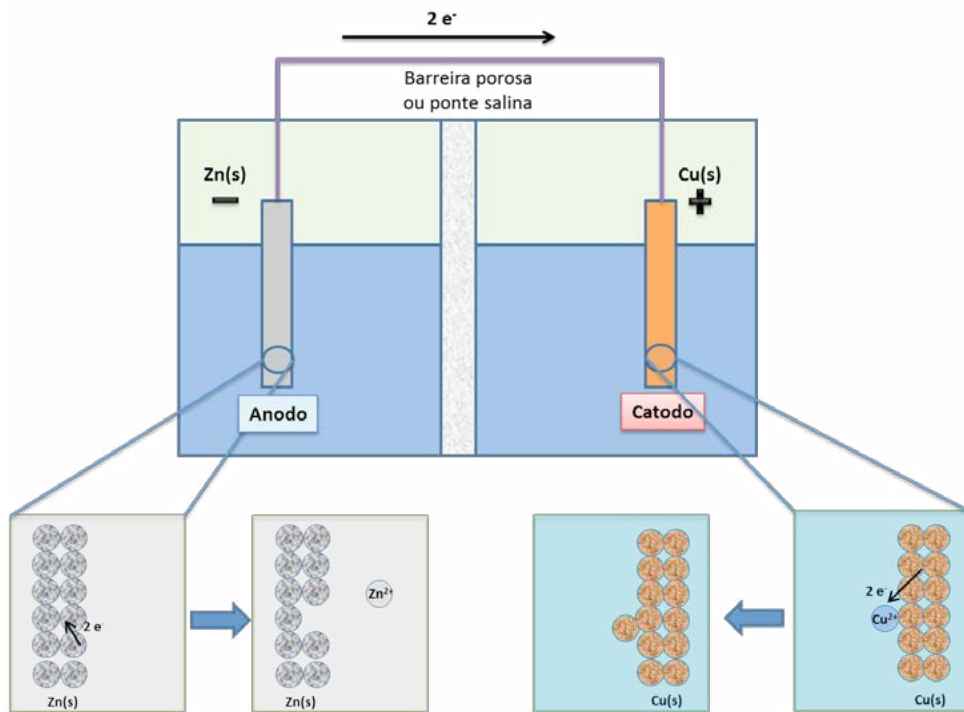
à esquerda estão representadas as reações de oxidação e à direita as reações de redução; cada barra horizontal representa uma interface de reação.

Se as duas semicélulas da célula galvânica forem unidas por um meio líquido, essa junção é representada por uma linha vertical pontilhada; se for realizada por uma ponte salina para separar as duas semicélulas, é representada por dois traços verticais (||). Entretanto, alguns sistemas eletroquímicos não obedecem a esta regra geral quando citados. Os casos mais comuns são os sistemas chumbo/óxido de chumbo (que são conhecidos comercialmente como chumbo/ácido), cádmio/óxido de níquel (conhecidos como níquel/cádmio), entre outros. Na montagem de uma célula voltaica genérica, conforme observado no esquema da última imagem, os ânions e os cátions movimentam-se através de uma barreira porosa ou ponte salina. Os cátions movimentam-se dentro do compartimento catódico para neutralizar o excesso de íons carregados negativamente. Na imagem a seguir tem-se um exemplo específico de célula, em que no catodo de cobre ocorre a seguinte reação:

Catodo:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ , logo, o contraíon do Cu está em excesso.

Já os ânions movimentam-se dentro do compartimento anódico para neutralizar o excesso de íons de  $\text{Zn}^{2+}$  formados pela oxidação.





Esquema representativo de uma célula galvânica de Zn e Cu

Veja [neste link](#) uma animação sobre o funcionamento de uma célula galvânica.

Como pode ser observado na imagem anterior, o fluxo de elétrons que ocorre do anodo para o catodo é *espontâneo*. Os elétrons fluem do anodo para o catodo porque o catodo tem uma energia potencial elétrica mais baixa do que o anodo.

A diferença de potencial neste caso é a diferença no potencial elétrico e é medida em volts.

Por definição, um volt (V) é a diferença potencial necessária para conceder um joule (J) de energia por uma carga de um Coulomb (C):

A partir dessas definições, neste momento é importante estabelecer o significado de *força eletromotriz* ou *eletromotiva (fem)*.

Essa força é aquela necessária para impulsionar os elétrons através do circuito externo. Desta forma, o *potencial de célula* ( $E_{\text{cel}}$ ) é a *fem* de uma célula.

Para soluções com concentração 1 mol/L a 25°C (condições padrão), a *fem* padrão (potencial-padrão da célula) é representada por  $E^{\circ}_{\text{cel}}$ .

### 15.1. Potenciais-padrão de redução (semicélula)

A *fem* ou potencial da pilha de uma célula voltaica depende das chamadas *semicélulas*, ou seja, das reações do catodo e do anodo envolvidos no processo. Se todas as combinações possíveis de catodo/anodo fossem feitas, os potenciais-padrão da célula poderiam ser tabelados. No entanto, é mais conveniente que se atribua um potencial-padrão para cada *semicélula* individual, que pode ser utilizado posteriormente para a determinação de  $E^{\circ}_{\text{cel}}$ .

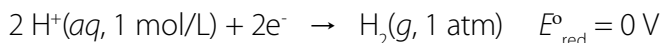
Tecnicamente falando, o potencial da célula é a diferença entre dois potenciais de eletrodos, um associado ao catodo e o outro ao anodo. O potencial associado a cada eletrodo é escolhido como o potencial para a redução que ocorre naquele eletrodo, meramente por convenção. Assim, nas tabelas de potenciais-padrão do eletrodo têm-se valores associados às reações de redução, e, portanto, são denominados de potenciais-padrão de redução ( $E^{\circ}_{\text{red}}$ ). A partir dessas definições, podemos estabelecer que o potencial da célula ( $E^{\circ}_{\text{cel}}$ ) é obtido pela diferença entre o potencial-padrão da reação no catodo ( $E^{\circ}_{\text{red catodo}}$ ) e o potencial-padrão de redução da reação no anodo ( $E^{\circ}_{\text{red anodo}}$ ):

$$E^{\circ}_{\text{cel}} = E^{\circ}_{\text{red}} (\text{catodo}) - E^{\circ}_{\text{red}} (\text{anodo})$$

Lembrando que toda célula voltaica é composta por duas *semicélulas*, e não se pode medir diretamente o potencial-padrão de redução de uma das *semicélulas*. Por outro lado, se utilizarmos o artifício de considerar uma *semirreação* como sendo referência, todos os potenciais-padrões de redução de outras *semirreações* poderão ser estimados relativamente a esta *semicélula*.

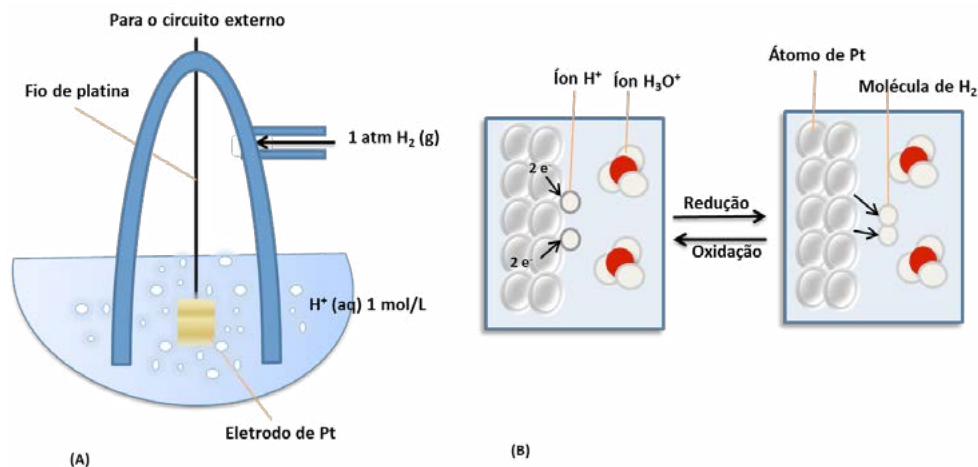
Novamente por convenção, a *semirreação* escolhida para atuar como referência é a redução de  $\text{H}^+(\text{aq})$  a  $\text{H}_2(\text{g})$ , sob condições padronizadas. Neste caso,

atribui-se que nessas especificações o potencial-padrão desta semirreação de redução é exatamente 0 V (zero volts).



O eletrodo que foi desenvolvido para produzir essa semirreação é denominado *eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH)*.

Um esquema ilustrativo do eletrodo-padrão de hidrogênio está representado a seguir. Basicamente ele possui um fio de platina (Pt) conectado a uma lâmina também de Pt recoberta com platina finamente dividida, o que aumenta sua área superficial, e atua como uma superfície inerte para que a reação ocorra de modo mais eficiente. Todo o eletrodo de Pt fica confinado em um tubo de vidro de forma que o  $\text{H}_2(\text{g})$  a 1 atm (condições padrão) seja borbulhado sobre a platina, assim como a solução contendo  $\text{H}^+(\text{aq})$ , também sob condições padrão (1 mol/L).



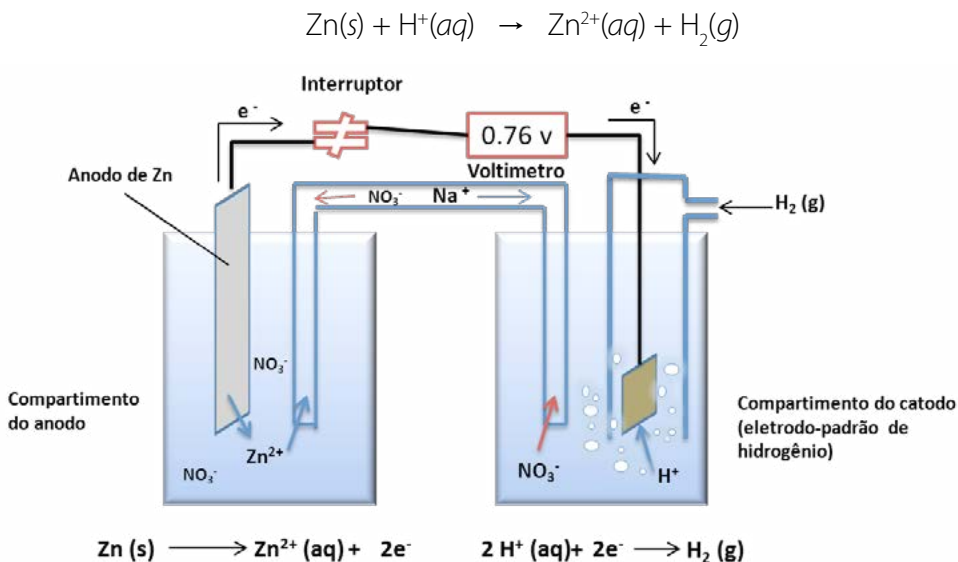
Desenho esquemático de um eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH) utilizado como eletrodo de referência.

(a) Um EPH é constituído de um eletrodode Pt em contato com  $\text{H}_2(\text{g})$  a 1 atm de pressão e solução ácida com  $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$ . (b) Representação molecular dos processos que ocorrem no EPH

Quando EPH é o catodo de uma célula, cada um dos dois íons  $\text{H}^+$  recebe um elétron do eletrodo de Pt e são reduzidos a átomos de H, os quais se ligam para formar  $\text{H}_2$ . Quando o EPH é o anodo de uma célula, ocorre o processo inverso: uma molécula de  $\text{H}_2$  na superfície do eletrodo cede dois elétrons e é oxidada a  $\text{H}^+$ . Os íons  $\text{H}^+$  em solução são hidratados formando os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Veja [neste link](#) um vídeo sobre o funcionamento de um eletrodo-padrão de hidrogênio.

Como exemplo, podemos demonstrar como é utilizado o EPH para a estimativa do potencial-padrão de redução de um eletrodo-padrão de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , cujo esquema de montagem da célula voltaica correspondente está representado na próxima ilustração, ou seja, da reação que ocorre espontaneamente que é a oxidação de Zn e redução de  $\text{H}^+$ .



Célula voltaica para medida do potencial-padrão de redução do eletrodo de zinco utilizando um EPH

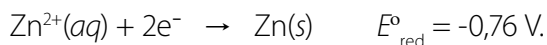
Neste caso, o anodo é eletrodo de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , o catodo é o EPH, e a voltagem da célula medida experimentalmente é de +0,76 V. Sabendo que  $E_{\text{cel}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{catodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{anodo})$ , podemos substituir os valores:

$$0,76 \text{ V} = 0 \text{ V} - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{anodo})$$

Consequentemente,

$$E_{\text{red}}^{\circ}(\text{anodo}) = -0,76 \text{ V}$$

Desta forma, um potencial-padrão de redução de  $-0,76 \text{ V}$  pode ser atribuído à redução de  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Zn}$ .



Uma vez que o  $E_{\text{red}}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$ , concluímos que a *redução* do  $\text{Zn}^{2+}$  na presença do EPH não é espontânea. Já a *oxidação* do  $\text{Zn}$  com o EPH é espontânea.

Como o potencial elétrico mede a energia potencial por carga elétrica, os potenciais-padrão de redução são propriedades intensivas. Assim, a variação do coeficiente estequiométrico não afeta o  $E_{\text{red}}^{\circ}$ . Portanto,



Na tabela a seguir, têm-se os potenciais-padrão de redução de uma série de semirreações, todas em meio aquoso, medidos a  $25^{\circ}\text{C}$ .

TABELA 20.1 Potenciais-padrão de redução em água a 25 °C

Potencial(V)	Semirreação de redução
+2,87	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}(\text{aq})$
+1,51	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1,36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$
+1,33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1,23	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1,06	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$
+0,96	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+0,80	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$
+0,77	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
+0,68	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
+0,59	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$
+0,54	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$
+0,40	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$
+0,34	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$
0	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$
-0,28	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$
-0,44	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$
-0,76	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$
-0,83	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
-1,66	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$
-2,71	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$
-3,05	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$

Fonte: Brown; Lemay; Burstein (2005)

### Resumindo:

- As reações com  $E_{\text{red}}^{\circ} > 0$  (valores positivos) são **reduções espontâneas** em relação ao EPH.
- As reações com  $E_{\text{red}}^{\circ} < 0$  (valores negativos) são **oxidações espontâneas** em relação ao EPH.
- Quanto maior a diferença entre os valores de  $E_{\text{red}}^{\circ}$ , maior é o  $E_{\text{cel}}^{\circ}$ .
- Em uma célula (espontânea) voltaica (galvânica) o  $E_{\text{red}}^{\circ}$  (catodo) é mais positivo do que  $E_{\text{red}}^{\circ}$  (anodo).

## 15.2. Agentes oxidantes e redutores

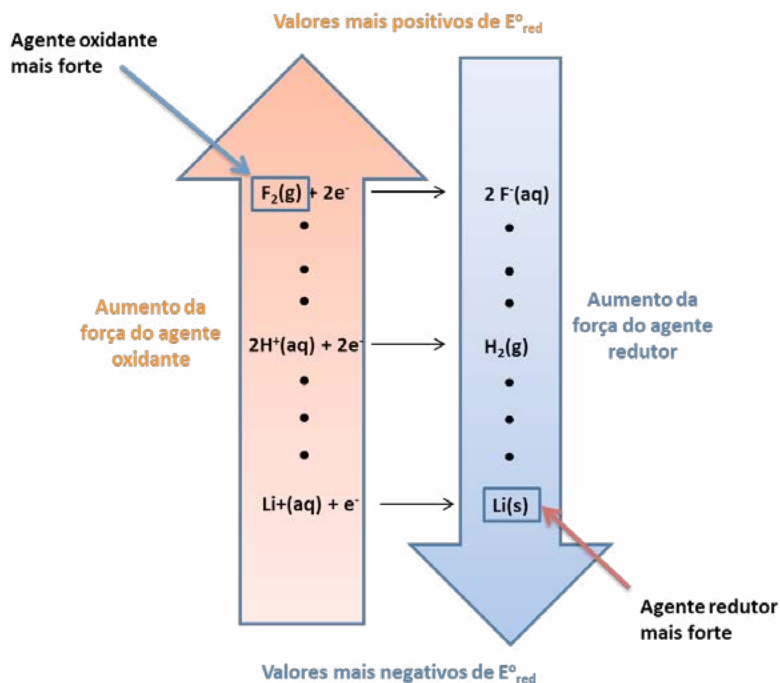
A partir dos valores tabelados de potenciais-padrão de redução (Tabela 1) é possível estabelecer uma série de generalizações que auxiliam na interpretação de reações em ambiente aquoso:

- Quanto mais positivo o  $E^{\circ}_{\text{red}'}$ , mais forte é o agente oxidante à esquerda.
- Quanto mais negativo o  $E^{\circ}_{\text{red}'}$ , mais forte é o agente redutor à direita.
- Uma espécie na parte esquerda superior da tabela de potenciais-padrão de redução oxidará espontaneamente uma espécie que está na parte direita inferior da tabela.

Na imagem a seguir, está sistematizado esse comportamento, chamando a atenção para os casos extremos e intermediários que facilitam a classificação do comportamento dos eletrodos considerados.

Por exemplo, de acordo com o esquema, o  $\text{F}_2$  oxidará o  $\text{H}_2$  ou o  $\text{Li}$ ; o  $\text{Ni}^{2+}$  oxidará o  $\text{Al(s)}$ .

Quanto mais positivo o  $E^{\circ}_{\text{red,}}$ , maior a força oxidante das espécies à esquerda; por outro lado, quanto mais negativo o  $E^{\circ}_{\text{red}'}$ , as espécies à direita têm sua força redutora aumentada.



Os potenciais-padrão de redução ( $E^{\circ}_{\text{red}}$ ), listados na Tabela 1 estão diretamente relacionados ao comportamento oxidante ou redutor de substâncias. Assim, espécies do lado esquerdo das semirreações podem atuar como agentes oxidantes, e as que estão à direita, agentes redutores





VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 16

### Espontaneidade de reações redox

Para avaliarmos a espontaneidade de uma reação de oxirredução devemos considerar que em uma célula (espontânea) voltaica (galvânica) o  $E^\circ_{\text{red}}$  (catodo) é mais positivo do que o  $E^\circ_{\text{red}}$  (anodo), uma vez que:

- Um  $E^\circ_{\text{red}}$  positivo indica um processo *espontâneo* (célula galvânica).
- Um  $E^\circ_{\text{red}}$  negativo indica um processo não espontâneo.

#### 16.1. Força eletromotriz (*fem*) e variação de energia livre

Vale à pena recordar que a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é uma medida termodinâmica da espontaneidade de um processo que ocorre a temperatura e pressão constantes. Desta forma, como a *fem*,  $E$ , de uma reação redox indica se a reação é espontânea, a *fem* e a variação de energia livre podem ser expressas pela seguinte equação:

$$\Delta G = -nFE$$

- $\Delta G$  é a variação da energia livre;
- $n$  é a quantidade de matéria de elétrons transferidos;
- $F$  é a constante de Faraday; e
- $E$  é a *fem* da célula.

Podemos definir:

$$1F = 96.500 \text{ C/mol} = 96.500 \text{ J/V mol}$$

Já que  $n$  e  $F$  são positivos, se  $\Delta G > 0$ , logo  $E < 0$ .

## 16.2. Efeito da concentração na força eletromotriz (*fem*) de uma pilha

Até aqui foi discutido como é possível calcular a *fem* de uma célula quando tanto reagentes quanto produtos estão sob condições padrão. Porém, deve-se lembrar que ao longo do funcionamento de uma célula voltaica, há o consumo dos reagentes à medida que os produtos são gerados, conduzindo a variações nas respectivas concentrações. Desta forma, a *fem* tende a cair progressivamente até o ponto máximo em que  $E = 0$ , ou seja, neste momento dizemos que a pilha cessou de produzir corrente.

Logicamente, com  $E = 0$ , as concentrações de reagentes e produtos param de variar, e o sistema entra em equilíbrio. Podemos então analisar o efeito na *fem* gerada sob condições não padrões e assim estimá-la usando uma equação que primeiramente foi deduzida por Walther Nernst (1864-1941), um importante químico alemão na área eletroquímica. Assim, a equação com a qual vamos trabalhar agora tem o seu nome.

### 16.2.1. A equação de Nernst

Se uma célula voltaica é funcional até  $E = 0$ , ponto no qual o equilíbrio é alcançado, podemos escrever:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ -nFE &= -nFE^\circ + RT \ln Q\end{aligned}$$

- $\Delta G$  é a variação da energia livre;
- $\Delta G^\circ$  é a variação da energia livre padrão;
- $R$  é a constante dos gases ideais;
- $T$  é a temperatura em Kelvin;
- $Q$  é a razão entre a concentração molar de produtos sobre reagentes;
- $n$  é a quantidade de matéria de elétrons transferidos;
- $F$  é a constante de Faraday; e
- $E$  é a *fem* da célula.

Isso se reordena para fornecer a equação de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

A equação de Nernst pode ser simplificada coletando todas as constantes juntas usando uma temperatura de 298 K:

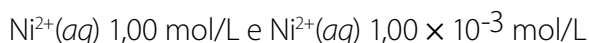
$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

(Observe a mudança do logaritmo natural para o log na base 10.)  
Lembre-se que  $n$  é a quantidade de matéria de elétrons.

### 16.3. Pilhas de concentração

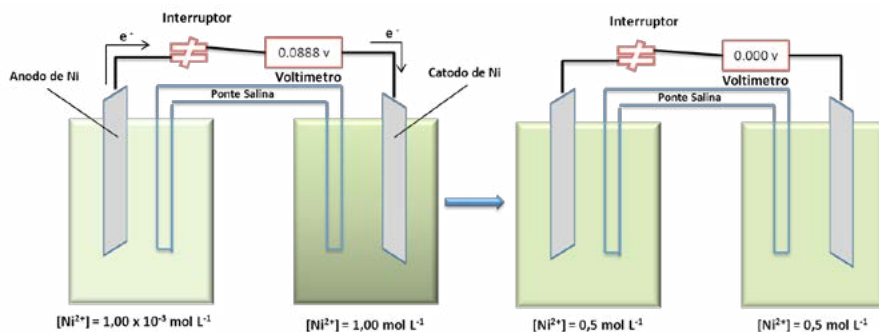
Podemos usar a equação de Nernst para produzir uma célula que tem uma *fem* baseada apenas na diferença de concentração.

Na próxima imagem temos um exemplo de pilha de concentração envolvendo soluções de  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$  em diferentes concentrações. Um compartimento consistirá de uma solução concentrada, enquanto o outro tem uma solução diluída.



A célula tende a igualar as concentrações do  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$  em cada compartimento.

A solução concentrada tem que reduzir a quantidade de  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$  para  $\text{Ni}(\text{s})$ , logo, deve ser o catodo (ocorre deposição do níquel sobre o eletrodo).



Pilha de concentração baseada na reação de célula do  $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}$ . Em (a), as concentrações  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$  nos dois compartimentos são diferentes, e a pilha gera uma corrente elétrica. A pilha funciona até que as concentrações de  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$  nos dois compartimentos tornem-se iguais, (b) no ponto em que a pilha atinge o equilíbrio e está "descarregada"

## 16.4. A força eletromotriz da célula e equilíbrio químico

Um sistema está em equilíbrio químico quando a variação da energia livre do sistema é igual a zero ( $\Delta G = 0$ ).

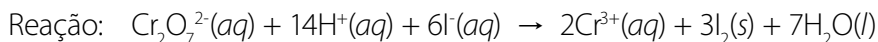
A partir da equação de Nernst, no equilíbrio e a 25°C (298 K) ( $E = 0V$ ;  $Q = K_{eq}$ ):

$$0 = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log K_{eq}$$

$$\log K_{eq} = \frac{nE^{\circ}}{0,0592}$$

sendo que  $K_{eq}$  corresponde à constante de equilíbrio, ou seja, a razão entre as concentrações molares dos produtos pelos reagentes *no equilíbrio*.

Como exemplo de aplicação da equação de Nernst e da sua relação com a concentração dos componentes de uma reação eletroquímica, vamos calcular a *fem* a 298 K gerada pela célula descrita abaixo quando  $[Cr_2O_7^{2-}] = 2,0 \text{ mol/L}$ ,  $[H^+] = 1,0 \text{ mol/L}$  e  $[Cr^{3+}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ .



Para resolver esse problema iremos utilizar a equação de *Nernst* para calcular a *fem*:

$$E = E^{\circ} - (0,0592 \text{ V/n}) \times \log Q$$

Portanto, temos que calcular primeiro a relação das concentrações dos produtos e reagentes ( $Q$ ). Vale lembrar nesse caso que são considerados apenas os componentes dissolvidos. Não se considera os componentes sólidos ou líquidos (no caso  $I_2$ ,  $H_2O$ ).

$$\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}[I^-]^6} = \frac{(1,0 \times 10^{-5})^2}{(2,0)(1,0)^{14}(1,0)^6} = 5,0 \times 10^{-11} \text{ Mol/L}$$

Substituindo o valor de  $Q$  na equação de Nernst, teremos:

$$E = 0,79 \text{ V} - (0,0592 \text{ V}/6) \times \log (5,0 \times 10^{-11} \text{ Mol/L}) = 0,89 \text{ V}$$

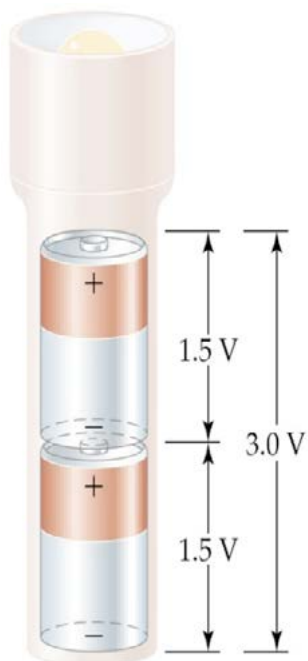
Este é um resultado esperado (qualitativamente), pois como a concentração de dicromato (reagente) é  $> 1 \text{ M}$ , a concentração de  $Cr(III)$  (Produto)  $< 1 \text{ M}$ , a  $fem$  é maior do que  $E^\circ$ .

## 16.5. Baterias ou pilhas

Uma das aplicações das reações eletroquímicas que tem atualmente uma importância significativa para a nossa sociedade é a geração de energia elétrica por meio de pilhas e baterias. Apesar de utilizarmos os termos pilhas e baterias indistintamente no dia a dia, podemos definir uma pilha como um dispositivo constituído unicamente de dois eletrodos e um eletrólito, organizados de forma a produzir energia elétrica (Bocchi; Ferracin; Biaggio, 2000). Já uma bateria é um recipiente contendo uma fonte de força eletroquímica com uma ou mais pilhas (células voltaicas) arranjadas em série ou paralelo dependendo da necessidade de maior potencial ou corrente.



Quando as células são conectadas em série, maiores *fems* podem ser alcançadas, conforme o exemplo da imagem a seguir:



Quando as pilhas são conectadas em série, como na maioria das lanternas, a *fem* total é a soma das *fem* individuais

Podemos classificar esses sistemas eletroquímicos como *baterias primárias* que são baterias essencialmente não recarregáveis, como, por exemplo, zinco/dióxido de manganês (também conhecida como *Leclanché*), zinco/dióxido de manganês (alcalina), zinco/óxido de prata, entre outros. Todas são produzidas hermeticamente fechadas em dimensões padronizadas.

Já as baterias secundárias podem ser recarregadas e reutilizadas centenas ou até milhares de vezes. De maneira geral, um sistema eletroquímico é considerado secundário quando é possível realizar 300 ciclos completos (carga e descarga) com um mínimo de 80% de sua capacidade (Bocchi, Ferracin; Biaggio, 2000).

A seguir vamos comentar alguns exemplos de pilhas e baterias.

### 16.5.1. Bateria de chumbo e ácido

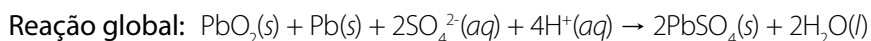
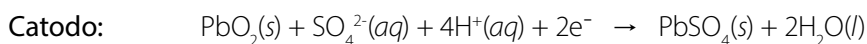
Uma bateria de carro com tensão de 12V consiste de 6 pares de catodo/anodo, cada um produzindo 2V. São colocados espaçadores de madeira ou fibra de vidro para evitar que os eletrodos se toquem, de acordo com o esquema da próxima imagem.

Bateria de chumbo (Pb) e ácido sulfúrico:

Catodo:  $\text{PbO}_2$  em uma grade de metal em ácido sulfúrico.

Anodo: Pb.

Em termos de semirreações e reação global:



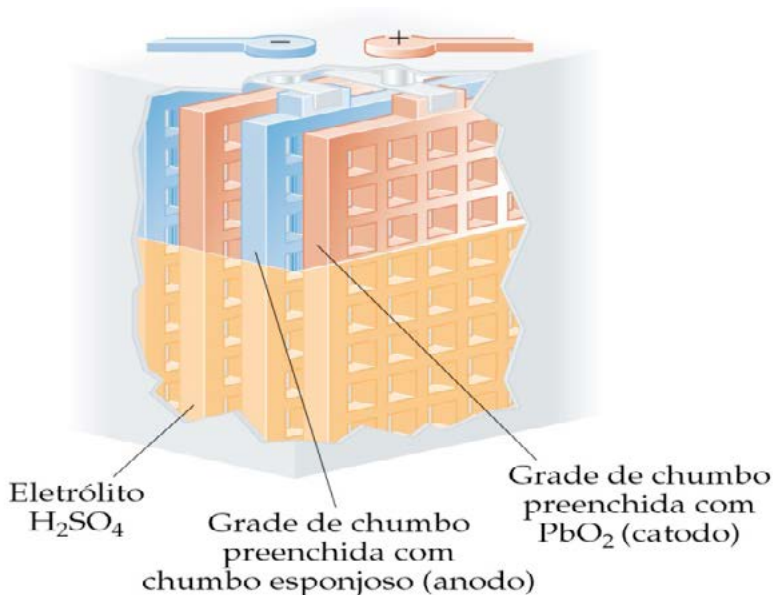
O potencial-padrão da pilha pode ser obtido a partir dos potenciais-padrão de redução listados na [tabela 1](#).



$$E_{\text{cel}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{catodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{anodo})$$

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = (+1,685 \text{ V}) - (-0,356 \text{ V})$$

$$= +2,041 \text{ V}$$



Desenho esquemático mostrando o corte de uma parte de bateria automotiva de chumbo e ácido de 12 V. Cada par anodo/catodo de eletrodos produz um potencial de 2 V. Seis pares de eletrodos estão conectados em série, produzindo a voltagem necessária da bateria

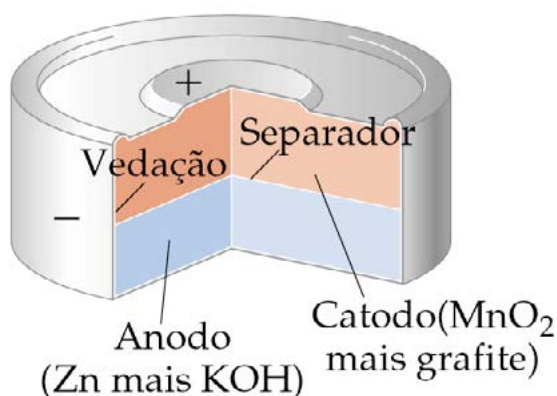
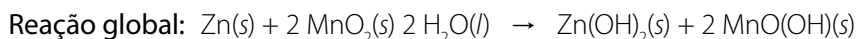
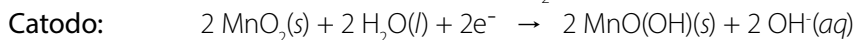
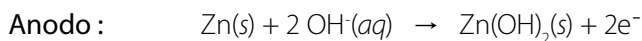
### 16.5.2. Pilhas alcalinas

A pilha primária (não recarregável) mais comum é a alcalina com uma produção anual de mais de  $10^{10}$  pilhas. Nessa pilha, ilustrada a seguir, temos:

Anodo: tampa de Zn (zinco metálico em pó imobilizado em gel) em contato com solução de KOH (o motivo do nome "alcalina").

Catodo: pasta de  $\text{MnO}_2$ , KOH e um bastão de grafite no centro (Carbono) separados do anodo por um tecido poroso.

Em termos de semirreações e reação global:

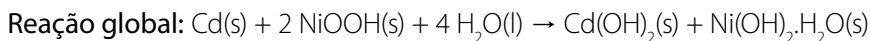
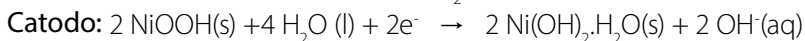
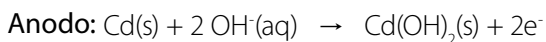


Esquema em que pode ser observado corte de uma bateria alcalina em miniatura

### 16.5.3. Bateria níquel/cádmio

A bateria de cádmio/óxido de níquel (conhecida como bateria níquel/cádmio) foi primeiramente proposta pelo sueco Waldemar Jungner em 1899. Ela consiste em um anodo formado por uma liga de cádmio e ferro e um catodo de hidróxido (óxido) de níquel (III), imersos em uma solução aquosa de hidróxido de potássio (20 a 28% em massa).

Na descarga o cádmio metálico é oxidado a hidróxido de cádmio no anodo, enquanto que o hidróxido (óxido) de níquel (III) é reduzido a hidróxido de níquel (II) hidratado no cátion:



Essas baterias fornecem um potencial de circuito aberto de aproximadamente 1,5V a temperatura ambiente e se caracterizam por apresentar correntes elétricas relativamente altas, potencial quase constante, capacidade de operar a baixas temperaturas e vida útil longa (Bocchi; Ferracin; Biaggio, 2000).

#### 16.5.4. Células de combustível

A energia térmica gerada pela queima de combustíveis pode ser utilizada para converter água em vapor; este último aciona uma turbina, que por sua vez alimenta um gerador. Em geral, apenas 40% de energia a partir da combustão é convertida em eletricidade, e o restante perdido na forma de calor. A produção direta de eletricidade com base em combustíveis a partir de uma célula voltaica poderia, a princípio, produzir maior taxa de conversão da energia química da reação. Esta é a chamada *célula de combustível*. As células de combustível não são consideradas baterias porque elas não são sistemas completos. O mais promissor sistema de células de combustível envolve a reação entre  $\text{H}_2(\text{g})$  e  $\text{O}_2(\text{g})$  para formar  $\text{H}_2\text{O(l)}$  como produto único. Por este motivo, nos voos à Lua da *Apollo* a célula de combustível  $\text{H}_2 - \text{O}_2$  era a fonte primária de eletricidade.

**Catodo** (redução de oxigênio):  $2 \text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g) + 4\text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-(aq)$

**Anodo:**  $2 \text{H}_2(g) + 4 \text{OH}^-(aq) \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O}(l) + 4\text{e}^-$

---

**Reação global:**  $2 \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$

As células de combustível eram consideradas inviáveis pelo fato de necessitarem de altas temperaturas de operação para que a reação na pilha procedesse a uma velocidade apreciável. No entanto, com o desenvolvimento de membranas semipermeáveis e catalisadores que permitem que células do tipo  $\text{H}_2\text{-O}_2$  operem a temperaturas abaixo de  $100^\circ \text{C}$  tem possibilitado sua aplicação.

### 16.5.5. Considerações ambientais sobre as pilhas e baterias



Sem dúvida, as pilhas e baterias fazem parte da sociedade moderna, fazendo funcionar equipamentos eletrônicos, computadores, jogos, relógios, lanternas, telefones celulares, apenas para dar alguns exemplos. Dessa forma, uma variedade muito grande desses sistemas tem sido desenvolvido para atender a essa demanda. Cada vez mais leves, com maior capacidade e durabilidade, as pilhas estão presentes em todos os nossos ambientes.

Entretanto, como já comentado acima, várias baterias (primárias ou secundárias) contêm em seu sistema de funcionamento, metais pesados extremamente tóxicos, como mercúrio, níquel, cádmio ou chumbo e, portanto, representam risco para o meio ambiente quando descartadas inadequadamente.

A resolução nº. 401/2008 do Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2008) define os limites máximos de cada metal constituinte das baterias e determina que as pilhas e baterias usadas jamais devem ser lançadas *in natura*

a céu aberto (tanto em áreas urbanas ou rurais), nem queimadas a céu aberto ou em recipientes, instalações ou equipamentos não adequados. Elas também não podem ser lançadas em corpos d'água, praias, manguezais, terrenos baldios, peças ou caçambas, cavidades subterrâneas, em redes de drenagem de águas pluviais, esgotos, eletricidade ou telefone, mesmo que abandonadas ou em áreas sujeitas a inundação.

Os locais apropriados para o descarte dessas pilhas e baterias usadas são os estabelecimentos que os comercializam, bem como a rede de assistência técnica autorizada pelos fabricantes e importadores desses produtos que darão a destinação correta para esses materiais.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 17

### Eletrólise

Outro processo que envolve eletricidade e reações químicas é a Eletrólise. Enquanto nos temas anteriores estudamos a transformação da energia química em energia elétrica, a Eletrólise é a parte da eletroquímica que estuda a transformação de energia elétrica em energia química, ou seja, é todo processo químico não espontâneo provocado por corrente elétrica.

A eletrólise tem várias aplicações industriais na sociedade atual, sendo que as principais são: a produção de alguns compostos químicos, como hidrogênio, cloro e hidróxido de sódio, extração e purificação de metais a partir dos seus minérios, a proteção de metais ou ligas por deposição de finas camadas protetoras para evitar a corrosão, o recobrimento de objetos com uma fina camada de metal, são alguns dos exemplos mais comuns desse processo.

Existem dois tipos de eletrólise que são classificados pelo seu meio condutor: a eletrólise aquosa, onde as substâncias iônicas possuem a capacidade de conduzir corrente elétrica, quando estão em soluções aquosas, e a eletrólise ígnea, que é a passagem da corrente elétrica em uma substância iônica no estado de fusão.

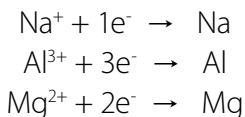
## 17.1. Princípios da eletrólise

A eletrólise é um processo eletroquímico não espontâneo, ou seja, a presença de corrente elétrica fará com que ocorram as reações químicas de oxirredução nos eletrodos. Durante o processo de eletrólise os íons irão migrar para os eletrodos onde participarão das reações redox. Esse processo é comumente chamado de descarga dos íons nos eletrodos.

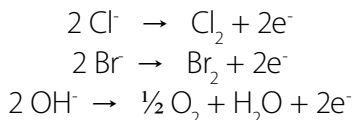


Na descarga de íons os cátions irão receber elétrons, sofrendo redução; enquanto que os ânions irão ceder elétrons, sofrendo oxidação. Alguns exemplos de descargas:

### Descarga de cátions:



### Descarga de ânions:



*As reações não espontâneas necessitam de uma corrente externa para fazer com que a reação ocorra.*

Para que ocorra a eletrólise é necessária a presença de íons livres, os quais serão descarregados durante o processo. Na eletrólise a corrente elétrica atravessa o sistema, descarrega os íons e provoca uma reação química (não espontânea) de óxidorredução.

Dessa forma, tanto nas células voltaicas como nas eletrolíticas:

- a redução ocorre no **catodo**;
- a oxidação ocorre no **anodo**.

No entanto, em células eletrolíticas, os elétrons são forçados a fluir do anodo para o catodo.



## 17.2. Tipos de eletrólise

Os processos de eletrólise podem ser classificados de acordo com a presença ou ausência de água:

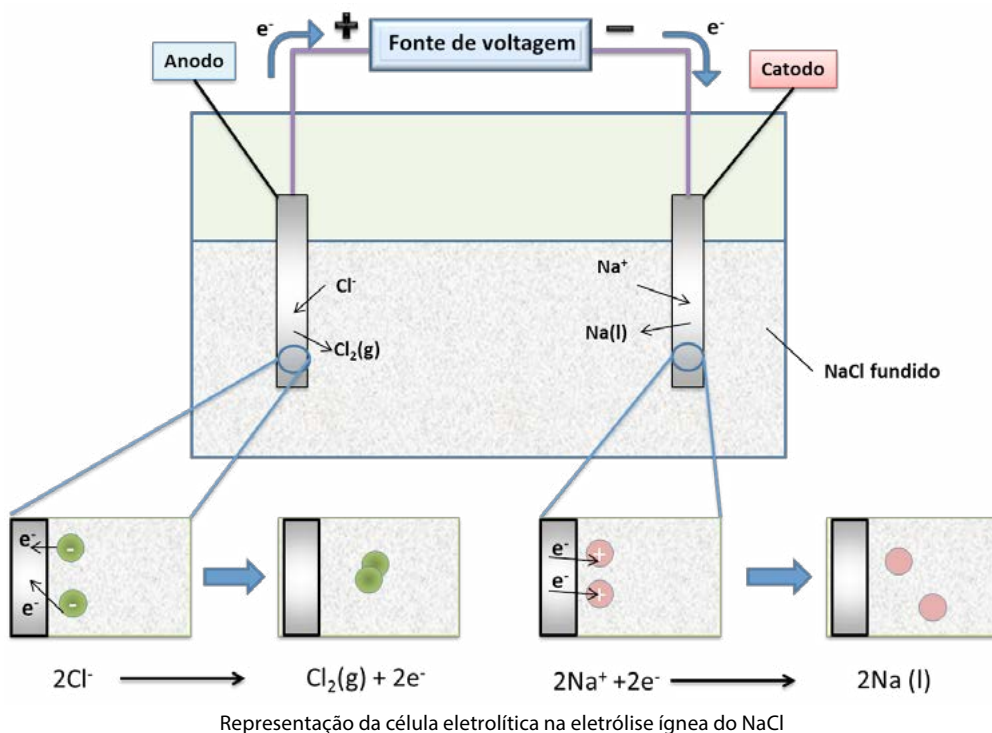
- eletrólise ígnea (ausência de água);
- eletrólise em meio aquoso.

### 17.2.1. Eletrólise ígnea

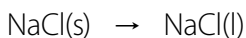
A eletrólise ígnea é realizada em ausência de água, normalmente com compostos iônicos fundidos. A eletrólise ígnea é, por exemplo, o processo utilizado para a obtenção do alumínio a partir da bauxita (minério de alumínio).

Para realizar a eletrólise é necessário ter uma fonte de corrente contínua, uma cuba eletrolítica, onde se encontra o sistema que sofrerá a eletrólise e eletrodos inertes, que podem ser fios de platina ou barras de carbono grafite.

Vamos considerar a eletrólise do NaCl para entender melhor os processos que ocorrem em uma eletrólise ígnea. A partir da eletrólise do NaCl são obtidos sódio metálico e gás cloro conforme mostrado na ilustração.



Na eletrólise ígnea o primeiro passo é fundir o material, para que os íons fiquem livres e ocorra a eletrólise:



O NaCl fundido apresenta os seguintes íons:



Quando a corrente começar a atravessar o sistema, iniciam-se as reações de oxidorredução não espontâneas. Para lembrar:

Ânion migra para o anodo e cátion migra para o catodo

**Reação catódica (redução):**  $2 \text{Na}^+(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}(\text{l})$

**Reação anódica (oxidação):**  $2 \text{Cl}^-(\text{l}) \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Cl}_2(\text{g})$

Para obter a equação global da eletrólise  
soma-se as equações de cada etapa

**dissociação:**  $2 \text{NaCl}(\text{l}) \rightarrow 2 \cancel{\text{Na}^+(\text{l})} + 2 \text{Cl}^-(\text{l})$

**reação catódica:**  $2 \cancel{\text{Na}^+(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}(\text{l})$

**reação anódica:**  $2 \cancel{\text{Cl}^-(\text{l})} \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Cl}_2(\text{g})$

---

**reação global da eletrólise:**  $2\text{NaCl}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Na}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

O exemplo mais importante industrialmente da eletrólise ígnea é a obtenção de alumínio a partir da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a qual é obtida da bauxita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  + impurezas) desidratada.

O processo industrial de obtenção do alumínio, ainda em uso, foi idealizado por Charles Martin Hall, em 1885, aos 22 anos de idade. O alemão Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer aperfeiçoou o processo em 1889. Tal método consiste na eletrólise ígnea do óxido de alumínio, conhecido como alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que tem elevadíssimo ponto de fusão, aproximadamente  $2060^\circ\text{C}$ . Para viabilizar o processo, adiciona-se à alumina o mineral criolita, de fórmula  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ , que tem propriedade fundente, ou seja, diminui o ponto de fusão. Essa mistura funde a aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$  e os íons  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{O}^{2-}$  ficam livres da organização do cristal, portanto prontos para o processo eletrolítico.

### Representação das reações do processo eletrolítico

$2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 4\cancel{\text{Al}^{3+}(\text{l})} + 6\cancel{\text{O}^{2-}(\text{l})}$ $4\cancel{\text{Al}^{3+}(\text{l})} + 12\text{e}^- \rightarrow 4\text{Al}(\text{s})$ $6\cancel{\text{O}^{2-}(\text{l})} \rightarrow 12\text{e}^- + 3\cancel{\text{O}_2(\text{g})}$ $3\cancel{\text{O}_2(\text{g})} + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g})$	<p>Dissociação</p> <p>Reação catódica – redução</p> <p>Reação anódica – oxidação</p> <p>Reação do O<sub>2</sub> formado no anodo com o carbono do eletrodo, em razão da alta temperatura</p>
$2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow 4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	Equação global

### 17.2.2. Eletrólise de soluções aquosas

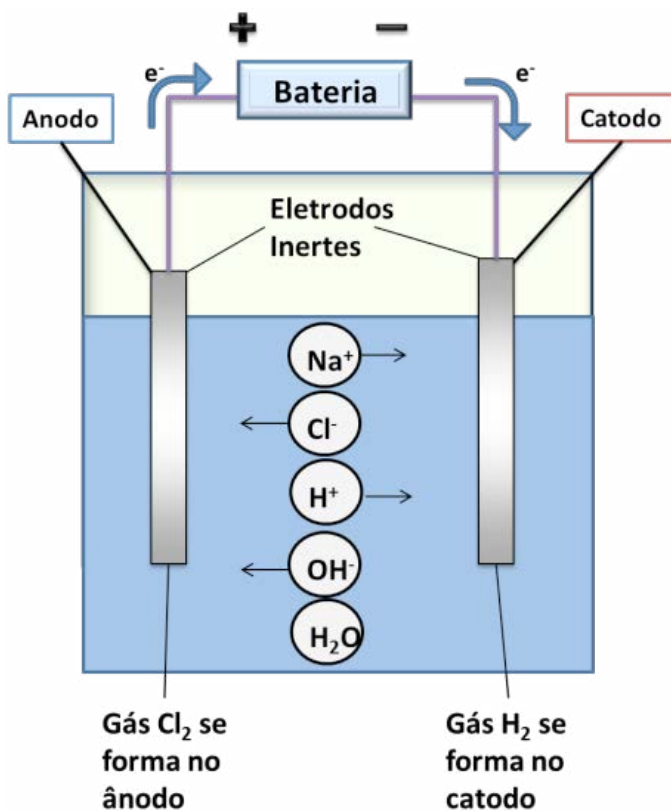
Na eletrólise em meio aquoso a água participa do processo, portanto, ela passa a ser um componente que deve ser considerado quando se faz a análise da descarga dos íons. É necessário saber a ordem de descarga dos íons frente à água, uma vez que essa interfere na descarga.

A ordem de descarga dos íons é obtida comparando o potencial de redução dos cátions e ânions e resumidamente é mostrada na tabela a seguir.

Ordem de Descarga	
Ânions	Cátions
<p><b>F<sup>-</sup></b></p> <p><b>Ânions oxigenados</b> (<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>, <b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>)</p> <p><b>H<sub>2</sub>O</b></p> <p><b>OH<sup>-</sup></b></p> <p><b>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup></b></p> <p><b>Ânions orgânicos</b></p> <p><b>Ânions não-oxigenados</b> (<b>Cl<sup>-</sup></b>, <b>Br<sup>-</sup></b>, <b>I<sup>-</sup></b>)</p>	<p><b>Metais alcalinos (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)</b></p> <p><b>Metais alcalinos terrosos</b> (<b>Mg<sup>2+</sup></b>, <b>Ca<sup>2+</sup></b>)</p> <p><b>Alumínio (Al<sup>3+</sup>)</b></p> <p><b>H<sub>2</sub>O</b></p> <p><b>H<sup>+</sup></b></p> <p><b>Mn<sup>2+</sup></b>, <b>Zn<sup>2+</sup></b>, <b>Fe<sup>2+</sup></b></p> <p><b>Cu<sup>2+</sup></b>, <b>Ag<sup>+</sup></b>, <b>Au<sup>3+</sup></b></p>

Ordem de descarga dos ânions e cátions. Fonte: Brown; Lemay; Burstein (2005).

Conhecendo a ordem de descarga dos íons pode-se montar a eletrólise em meio aquoso. Vamos considerar o exemplo da eletrólise de NaCl, entretanto, neste caso o sal estará dissolvido em meio aquoso (e não fundido como no caso da eletrólise ígnea).



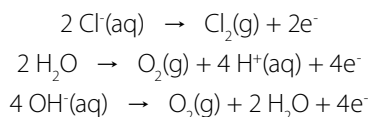
Representação da célula eletrolítica em um processo de eletrólise em solução aquosa

O importante para montar as equações da eletrólise é identificar os íons presentes no sistema, bem como *não se esquecer das moléculas de água* que estão presentes (a água ioniza muito pouco em  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ ). Neste exemplo, as espécies presentes na cuba são: NaCl que em meio aquoso dissocia em  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  e as moléculas de água.

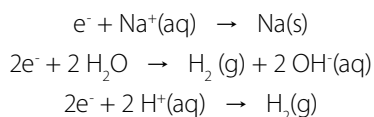
Quando se liga a fonte começa uma reação de óxidorredução não espontânea, onde os íons ou as moléculas de água serão descarregados nos respectivos polos. Neste exemplo, será descarregado primeiramente o  $\text{Cl}^-$  no anodo e  $\text{H}_2\text{O}$  no catodo.

Como existem muitas espécies na célula, várias são as reações anódicas e catódicas possíveis:

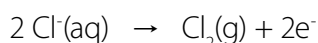
**Possíveis reações anódicas  
(oxidação):**



**Reações catódicas possíveis  
(redução):**



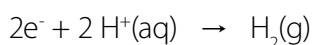
Podemos verificar pela última tabela que no anodo se produz gás cloro (menor potencial de redução, comparado com as outras semirreações possíveis). Assim, a reação do anodo é:



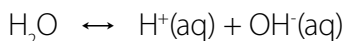
No catodo forma-se gás hidrogênio, assim sabe-se que ou  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  sofreu uma redução. A concentração de moléculas  $\text{H}_2\text{O}$  na solução aquosa de  $\text{NaCl}$  é muito maior que a dos íons  $\text{H}^+$  (aproximadamente 560 milhões de vezes maior), portanto a reação catódica pode ser representada por:



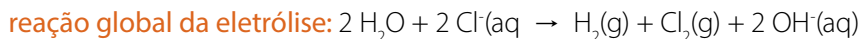
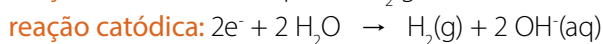
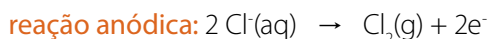
Mesmo que  $\text{H}^+$  seja a espécie que está sendo reduzida, na realidade a reação eletródica anterior representa melhor a transformação global, pois pode ser considerada como sendo a combinação de:



Seguida pelo deslocamento do equilíbrio da água:



Conduzindo a soma dessas duas reações à reação eletródica já mencionada temos:



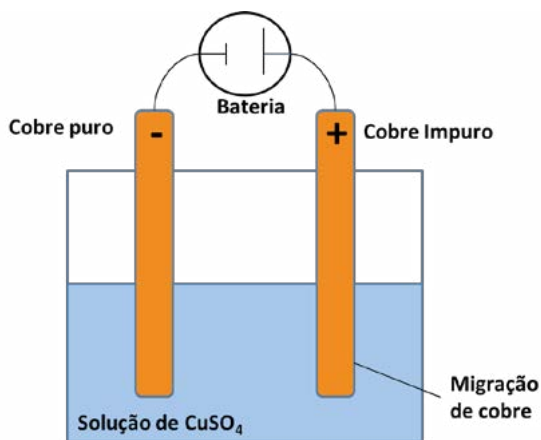
Vale a pena observar que o potencial fornecido a uma célula eletrolítica deve ser no mínimo igual ao potencial da reação a ser invertida. No caso de mais de uma espécie que possa ser reduzida, as com *maiores* potenciais de redução são preferencialmente *reduzidas*. E as com *menores* potenciais de redução serão *oxidadas*.

### 17.2.3. Eletrólise em solução aquosa com eletrodos ativos

Até aqui estamos discutindo a eletrólise, considerando que os eletrodos são inertes, ou seja, não participam das reações de oxidorredução, apenas conduzem a corrente elétrica. Vamos comentar a seguir sobre outro tipo de eletrólise onde temos eletrodos ativos.

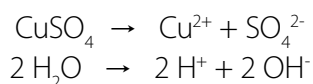
A eletrólise com eletrodos ativos ou reativos ocorre quando os eletrodos não são meros condutores de corrente elétrica, mas sim participa das reações de oxirredução. Adota-se esse processo na purificação de metais, como por exemplo, do cobre – metal, que obtido na indústria metalúrgica, tem grau de pureza de 98%, conhecido como cobre metalúrgico. Para a produção de fios elétricos, o metal precisa estar praticamente puro, isto é, com 99,9% de pureza, conhecido como cobre eletrolítico. Desse modo, o cobre metalúrgico (impuro) passa por eletrólise a fim de ser purificado. Observe a ilustração a seguir,

que mostra o bastão de cobre impuro como anodo (+) e o cobre puro como catodo (-), parcialmente submersos numa solução aquosa de  $\text{Cu}^{2+} \text{SO}_4^{4-}$ .



Eletrodos de cobre em solução de  $\text{CuSO}_4$

A cuba eletrolítica da ilustração contém:



No catodo (-), que é o cobre puro, ocorre depósito de mais cobre em virtude da redução do  $\text{Cu}^{2+}$ .

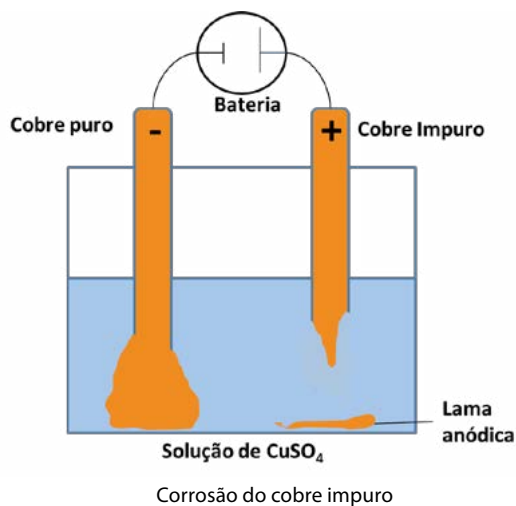


No anodo (+) não há oxidação do  $\text{SO}_4^{2-}$  nem do  $\text{OH}^-$ . A reação de oxidação é a do próprio cobre metálico.





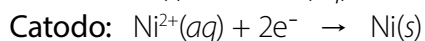
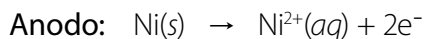
A próxima ilustração mostra a corrosão do cobre impuro.



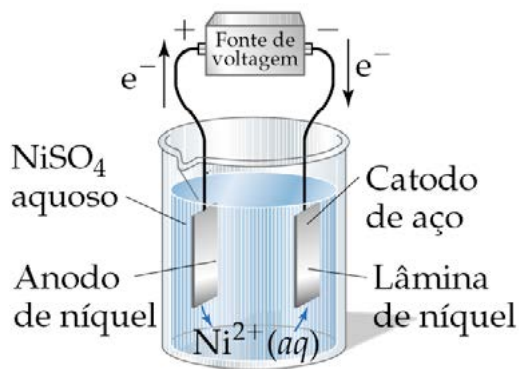
A corrosão faz a solução aumentar a concentração em  $\text{Cu}^{2+}$ , que é atraído para o catodo, formando cobre metálico livre das impurezas (nesse caso denominada de lama anódica).

Outro exemplo de aplicação de eletrodo ativo é a eletrodeposição, que consiste em depositar eletroliticamente um filme fino de metal sobre um objeto.

Vamos considerar o eletrodo de Ni utilizado em processos conhecidos como niquelação. Nesse caso temos um eletrodo de Ni ativo (anodo, que será oxidado) e outro eletrodo metálico (inerte) colocado em uma solução aquosa de  $\text{NiSO}_4$ :



O níquel então será depositado no eletrodo inerte (catodo).

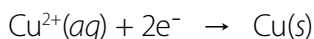


Eletrodo ativo de níquel em solução de  $\text{NiSO}_4$

Este processo, também chamado de galvanoplastia, é importante para a proteção de objetos contra a corrosão. Ele consiste em depositar um metal sobre um substrato (metálico ou não), através da redução química ou eletrolítica para proteção, melhor condutividade e melhor capacitação, para se soldar sobre a superfície tratada. Outras aplicações são: para melhorar a aparência, aglutinar partículas não condutoras à camada eletrodepositada, resistência ao atrito, melhorar a dureza superficial, resistência à temperatura, entre outras.

### 17.3. Aspectos quantitativos da eletrólise

Determinação da quantidade de material que se obtém com a eletrólise. Considere a redução do  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu(s)}$ :



Pela estequiometria da reação, pode-se prever que para cada 2 mols de elétrons fornecidos pelo sistema 1 mol de Cu será depositado.

Considerando que a carga de 1 mol de elétrons é 96.500 C (1  $F$ ), pode se utilizar a expressão:

$$Q = It$$

Em que  $Q$  corresponde à quantidade de carga (Coulomb),  $I$  se refere à corrente (ampere) que passa pelo sistema em um tempo  $t$  (segundos).

Dessa forma, a quantidade de Cu pode ser calculada pela corrente ( $I$ ) e tempo ( $t$ ) levado para a deposição.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 18

### Corrosão



**A**lém das pilhas, baterias e da eletrólise, outro processo que está associado a reações de oxirredução é a corrosão. O estudo desse processo é importante do ponto de vista industrial e ambiental, uma vez que afeta a durabilidade das estruturas e peças metálicas (ou não), construções e monumentos, entre outros. A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços ou as ligas de cobre, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicas ou concreto. A ênfase aqui descrita será sobre a corrosão

dos materiais metálicos. Essa corrosão, denominada corrosão metálica, consiste na transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação **química** ou **eletroquímica** num determinado meio de exposição, processo que resulta na formação de produtos de corrosão e na liberação de **energia**. Quase sempre, a corrosão metálica (por mecanismo eletroquímico), está associada à exposição do **metal** num meio no qual existe a presença de **moléculas de água**, juntamente com o gás **oxigênio** ou **íons** de **hidrogênio**, num meio condutor. A presença de íons metálicos no eletrólito é um fator importante nessa corrosão. No caso de os íons no eletrólito serem mais catódicos que os materiais com os quais possam ter contato, haverá corrosão devido a reações de troca entre o metal e os cátions dissolvidos, com consequente oxidação do metal da estrutura em questão.

### 18.1. Processos corrosivos

Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo todos os casos de deterioração por corrosão:

- corrosão química;
- corrosão eletroquímica.

Os *processos de corrosão química* se caracterizam basicamente por:

- ausência da água no estado líquido;
- temperaturas, em geral, elevadas, sempre acima do ponto de orvalho da água;
- interação direta entre o metal e o meio corrosivo.

Como na corrosão química não se necessita de água líquida, ela também é denominada em meio não aquoso ou corrosão seca.

Os processos de corrosão química são, por vezes, denominados corrosão ou oxidação em altas temperaturas. Esses processos são menos frequentes na natureza, envolvendo operações onde as temperaturas são elevadas.

Os *processos de corrosão eletroquímica* são frequentes na natureza e se caracterizam por:

- ocorrer necessariamente na presença de água no estado líquido;
  - temperaturas abaixo do ponto de orvalho da água, sendo a grande maioria na temperatura ambiente;
  - formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica.
  - Em face da necessidade do eletrólito conter água líquida, a corrosão eletroquímica é também denominada corrosão em meio aquoso.
- Aqui será dada ênfase na *corrosão eletroquímica*.

## 18.2. Corrosão eletroquímica ou corrosão em meio aquoso

Nos processos de corrosão os metais reagem com os elementos não metálicos presentes no meio,  $O_2$ , S,  $H_2S$ ,  $CO_2$  entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. Conclui-se, portanto, que nesses casos a corrosão corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos. (Veja [neste link](#) uma ilustração do ciclo dos metais.)

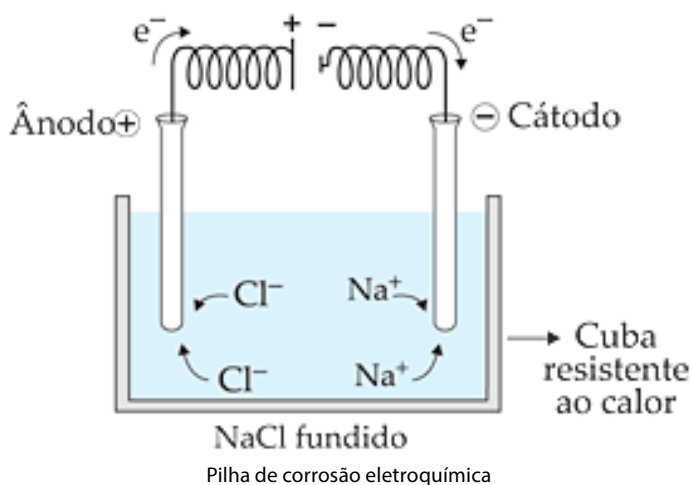
Para analisar os processos de corrosão serão mostrados a seguir alguns exemplos de Pilhas de Corrosão Eletroquímica.

## 18.3. Pilhas de corrosão eletroquímica

A pilha de corrosão eletroquímica é constituída de quatro elementos fundamentais:

- área anódica: superfície onde verifica-se a corrosão (reações de oxidação);
- área catódica: superfície protegida onde não há corrosão (reações de redução);
- eletrólito: solução condutora ou condutor iônico que envolve simultaneamente as áreas anódicas e catódicas;
- ligação elétrica entre as áreas anódicas e catódicas.

Na ilustração a seguir tem-se esquematizada uma pilha de corrosão eletroquímica.



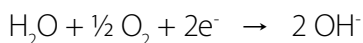
O aparecimento das pilhas de corrosão é consequência de potenciais de eletrodos diferentes, em dois pontos da superfície metálica, com a devida diferença de potencial entre eles.

Um conceito importante aplicável às pilhas de corrosão é o da reação de oxidação e redução. As reações da corrosão eletroquímica envolvem sempre reações de oxirredução.

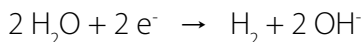
Na área anódica, onde se processa a corrosão, ocorrem reações de oxidação, sendo a principal a de passagem do metal da forma reduzida para a forma iônica (**ilustração**).

Na área catódica, que é protegida (não ocorre corrosão), as reações são de redução de íons do meio corrosivo, onde as principais são:

- em meios aerados – caso normal de água do mar e naturais:



- em meios desaerados – caso comum em águas doces industriais:



Serão discutidas a seguir as principais causas de aparecimento de *pilhas de corrosão* com as respectivas denominações das pilhas formadas.

## 18.4. Principais tipos de pilhas de corrosão

### 18.4.1. Pilha de eletrodo diferente

Como já vimos, esta pilha é também denominada de pilha galvânica e surge sempre que dois metais ou ligas metálicas diferentes são colocados em contato elétrico na presença de um eletrólito. A diferença de potencial da pilha será tão mais acentuada quanto mais distante estiverem os materiais na Tabela de potenciais no eletrólito considerado.

### 18.4.2. Pilha de ação local

Esta pilha é provavelmente a mais frequente na natureza, ela aparece em um mesmo metal devido a heterogeneidades diversas, decorrentes de composição química, textura do material, tensões internas, dentre outras (*ilustração*). As causas determinantes da pilha de ação local são:

- inclusões, segregações, bolhas, trincas;
- estados diferentes de tensões e deformações;
- acabamento superficial da superfície;
- diferença no tamanho e contornos de grão;
- tratamentos térmicos diferentes;
- materiais de diferentes épocas de fabricação;
- gradiente de temperatura.



### 18.4.3. Pilha ativa-passiva

Esta ocorre nos materiais formadores de película protetora, como por exemplo: o cromo, o alumínio, os aços inoxidáveis, titânio, dentre outros. A película protetora se constitui numa fina camada do produto de corrosão que passiva a superfície metálica. Se a película for danificada em algum ponto por ação mecânica e, principalmente pela ação de íons halogenetos (especialmente cloreto), será formada uma área ativa (anódica) na presença de uma grande área passiva (catódica) com o consequente aparecimento de uma forte pilha que proporciona corrosão localizada ([ilustração](#)).

### 18.4.4. Pilha de aeração diferencial

Essa pilha é formada por concentrações diferentes do teor de oxigênio e ocorre com frequência em frestas. Apenas as áreas anódicas e catódicas são invertidas em relação àquela. Assim, o interior da fresta, devido a maior dificuldade de renovação do eletrólito, tende a ser menos concentrado em oxigênio (menos aerado), logo, área anódica. Por sua vez, a parte externa da fresta, onde o eletrólito é renovado com facilidade, tende a ser mais concentrada em oxigênio (mais aerada), logo, área catódica. O desgaste se processará no interior da fresta ([ilustração](#)).

## 18.5. Reações no processo corrosivo

### 18.5.1. Produtos de corrosão

As reações que ocorrem nos processos de corrosão eletroquímica são reações de oxidação e redução.

As reações na área anódica (anodo da pilha de corrosão) são reações de oxidação.

A reação mais importante e responsável pelo desgaste do material é a de passagem do metal da forma reduzida para a iônica (combinada).

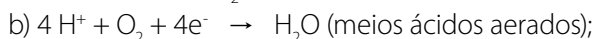
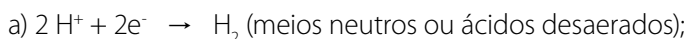
- Anódica – oxidação



- Catódica – redução

As reações na área catódica (cátodo da pilha de corrosão) são reações de redução.

As reações de redução são realizadas com íons do meio corrosivo ou, eventualmente, com íons metálicos da solução.



As reações catódicas mais comuns nos processos corrosivos são “a”, “b” e “c”, as reações “d” e “e” são menos frequentes, a última aparece apenas em processos de redução química ou eletrolítica.

Produtos da corrosão – formação de compostos insolúveis entre o íon do metal e o íon hidroxila. Exemplo: hidróxido do metal corroído, ou óxido hidratado do metal.

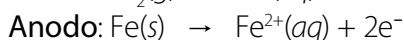
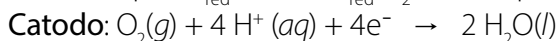
Quando o meio corrosivo contiver outros íons poderá haver a formação de outros componentes insolúveis e o produto da corrosão pode ser constituído de sulfetos, sulfatos, cloretos, dentre outras.

## 18.5.2. Exemplos de corrosão

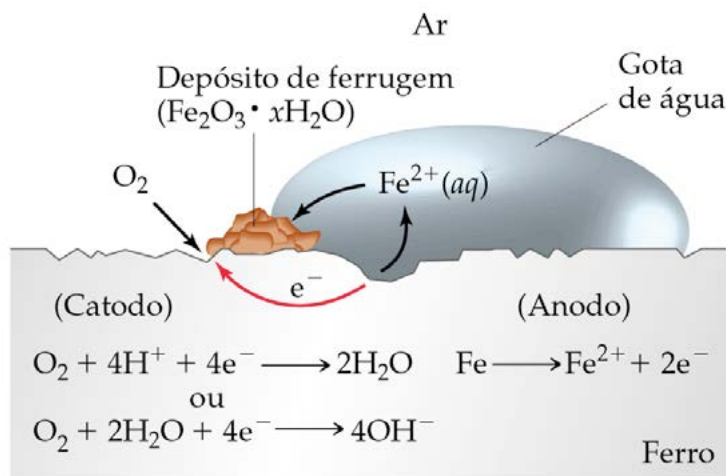
### Corrosão do ferro

O exemplo mais conhecido do processo de corrosão é o do ferro.

Uma vez que,  $E^\circ_{\text{red}}(\text{Fe}^{2+}) < E^\circ_{\text{red}}(\text{O}_2)$ , o ferro pode ser oxidado pelo oxigênio.



O oxigênio dissolvido em água normalmente provoca a oxidação de ferro. A oxidação ocorre no local com a maior concentração de  $O_2$ . O  $Fe^{2+}$  inicialmente formado pode ser ainda mais oxidado a  $Fe^{3+}$ , que forma a ferrugem,  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s)$ . O processo de corrosão do ferro é mostrado a seguir.



Processo de corrosão do ferro

Essa forte tendência que o ferro apresenta em ser corroído explica a tendência de o aço ser substituído por outras ligas menos sujeitas a estes processos em algumas aplicações. Alguns metais, tais como alumínio, zinco e chumbo, sofrem somente corrosão superficial. Essa camada impede que o processo de corrosão avance para o interior do material. No caso do ferro, a baixa aderência dos produtos da corrosão e sua solubilidade em água fazem com que a corrosão deste metal seja bastante pronunciada.

### *Prevenindo a corrosão do ferro*

A proteção de um metal contra a corrosão pode ser feita através de recobrimentos que impeçam o acesso da umidade ao mesmo. As pinturas podem

ser usadas com esta finalidade, no entanto, arranhões na mesma podem facilitar o processo de corrosão.

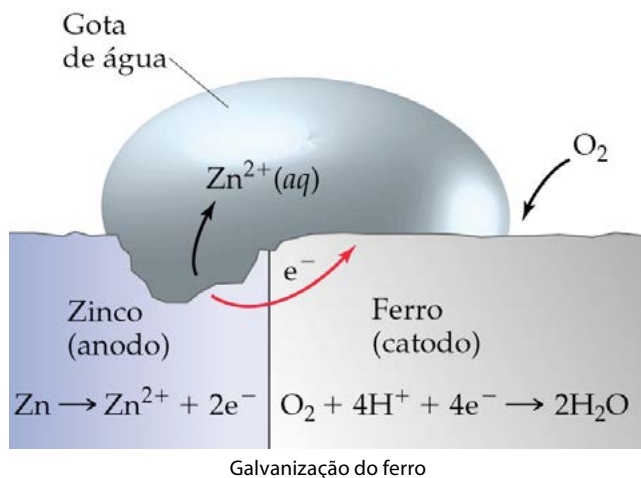
*A corrosão pode ser impedida através do revestimento do ferro com tinta ou outro metal.*

O ferro galvanizado é revestido com uma fina camada de zinco.

O zinco protege o ferro, uma vez que o Zn é o anodo e Fe é o catodo:



A imagem a seguir mostra o processo de galvanização do ferro recoberto por uma fina película de zinco.



O zinco protege o ferro do contato com água e oxigênio e atua como redutor na pilha formada por ele e o ferro, no caso da cobertura ser riscada. O Fe exposto ao ar se transforma em  $\text{Fe}^{2+}$ , que é imediatamente reduzido pelo zinco contido no recobrimento.

*Com os potenciais padrão de redução acima, o Zn é mais facilmente oxidável do que o Fe.*

Quanto mais negativo o potencial, mais anódica será a sua condição, ou seja, mais sujeito à corrosão. A tabela a seguir mostra a série eletroquímica de alguns metais com seus respectivos potenciais.

### Série eletroquímica

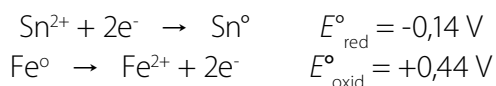
METAL	E° (V)	METAL	E° (V)
Magnésio comercial puro	-1,75	Aço acalmado (enferrujado)	-0,4 a -0,55
Liga de magnésio (6% Al, 3% Zn, 0,15% Mn)	-1,60	Aço fundido (não grafitado)	-0,50
Zinco	-1,10	Chumbo	-0,50
Liga de Alumínio (5% Zn)	-1,05	Aço acalmado em concreto	-0,20
Alumínio comercial puro	-0,80	Cobre, Latão e Bronze	-0,20
Aço acalmado (limpo e brilhante)	-0,5 a -0,8	Camada moída sobre aço	-0,20

Fonte: [Associação Brasileira de Corrosão \(Abraco\)](#). Acesso em: 30/05/2011

Para lembrar:

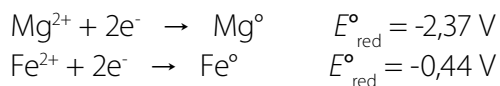
- Quanto  $> E^\circ_{\text{redução}}$   $>$  tendência a ser reduzido (ganhar elétrons).
- Quanto  $< E^\circ_{\text{redução}}$   $>$  tendência a ser oxidado (perder elétrons).

Outra forma de proteção contra a corrosão é a que é utilizada nas latas de conservas que encontramos nos supermercados. Um revestimento de estanho tem por objetivo proteger o ferro da lata. A camada de estanho impede o contato do ferro com as substâncias que podem gerar a corrosão do mesmo. Deve-se evitar a compra de latas amassadas, pois a proteção de estanho pode ter sido danificada e, neste caso, o ferro forma uma pilha com o estanho do recobrimento. Como o estanho apresenta potencial de redução mais alto que o do ferro, ele atuará como semirreação de redução e o ferro como oxidação:

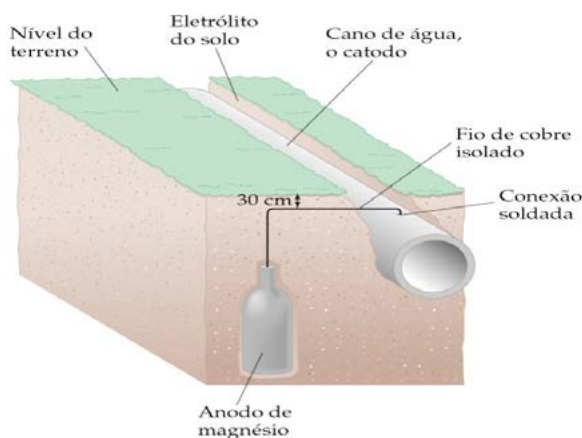


O material contido na lata seria contaminado com íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

Outra forma de proteger o ferro da corrosão é mantê-lo em contato com um metal que seja mais propenso à corrosão que ele (metal com potencial de redução menor que o do ferro). Normalmente se utiliza o metal magnésio para esta finalidade, devido ao seu baixo potencial de redução. Este metal é conhecido como metal de sacrifício. Enquanto existir este metal em contato com o ferro, este será protegido do processo de corrosão. A proteção cessa quando o metal de sacrifício se dissolve totalmente. Este tipo de proteção é muito utilizado em encanamento subterrâneo. O tubo de água é transformado no catodo e um metal ativo é usado como o anodo. Frequentemente, o Mg é usado como o anodo de sacrifício:



A próxima ilustração mostra o esquema de uma tubulação com uso de metal de sacrifício.



Esquema da proteção sacrificial de tubulações

## Lista de abreviações

### *Reações de oxirredução (redox)*

Nox = número de oxidação

### *Células galvânicas (pilhas e baterias)*

IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry

V = volt

J = Joule

C = Coulomb

**fem** = Força eletromotriz ou eletromotiva

$E_{\text{cel}}$  = Potencial de célula

$E^{\circ}_{\text{cel}}$  = Potencial padrão da célula

$E^{\circ}_{\text{red}}$  = Potencial padrão da redução

EPH = eletrodo-padrão de hidrogênio

### *Espontaneidade de reações redox*

$\Delta G$  = Energia livre de Gibbs

$n$  = quantidade de matéria de elétrons transferidos

$F$  = constante de Faraday

$E = \text{fem da célula}$

$1F = 96.500 \text{ C/mol} = 96.500 \text{ J/V-mol}$

$R = \text{constante dos gases ideais}$

$T = \text{temperatura em Kelvin}$

$Q = \text{razão entre a concentração molar de produtos sobre reagentes}$

$K_{\text{eq}} = \text{constante de equilíbrio}$

### ***Eletrólise***

$e^- = \text{carga do elétron}$

$(+) = \text{anodo}$

$(-) = \text{catodo}$

$Q = \text{quantidade de carga}$

$I = \text{corrente}$

$t = \text{tempo}$

$F = \text{Faraday}$

$C = \text{Coulomb}$

$W_{\text{max}} = \text{trabalho elétrico máximo}$

$E = \text{tensão}$

$N_A = \text{número de Avogadro}$

$n = \text{número de mol}$

$J = \text{Joules}$

$V = \text{Volt}$

$\Delta G = \text{Energia livre de Gibbs}$

$\Delta G^\circ = \text{Energia livre padrão de Gibbs}$

$E^\circ = \text{potencial padrão}$

$\text{fem} = \text{força eletromotriz}$

### ***Eletrometalurgia***

$M = \text{metal}$

$Mn^+ = \text{íon metálico}$

$E_{\text{red}}^\circ = \text{potencial padrão de redução}$



## Referências bibliográficas

ATKINS, P. W. *Físico-Química*. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 3v.

ATKINS, P. W.; JONES, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Tradução Ignez Caracelli et al. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n.11, p. 3-9, maio 2000. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a01.pdf>>. Acesso em: 11 maio 2012.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEIN, B. E. *Química: a ciência central*. 9.ed. Toronto: Pearson/Prentice Hall, 2005.

CARVALHO, L. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O. Um estudo sobre a oxidação enzimática e a prevenção do escurecimento de frutas no ensino médio. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n.22, p.48-50, nov. 2005. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc22/a10.pdf>>. Acesso em: 05 set. 2013.

CASTELLAN, G. *Fundamentos de Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC, 1989.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional [...] e dá outras providências. Resolução n. 401, de 4 de novembro de 2008. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 5 nov. 2008. Seção 1, p.108-109. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>>. Acesso em: 05 set. 2013.

FRANCISCO JUNIOR, W. E.; DOCHI, R. S. Um experimento simples envolvendo oxido-redução e diferença de pressão com materiais do dia a dia. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n.23, p.49-51, maio 2006. Disponível em: <<http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc23/a12.pdf>>. Acesso em: 5 set. 2013.

HIOKA, N.; SANTIN-FILHO, O.; MENEZES, A. J.; YONEHARA, F. S.; BERGAMASKI, K.; PEREIRA, R. V. Pilhas de Cu/Mg construídas com material de fácil obtenção. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n.11, p.40-44, maio 2000. Disponível em: <<http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc11/v11a09.pdf>>. Acesso em: 5 set. 2013.

MENDONÇA, R. J.; CAMPOS, A. F.; JOFILI, Z. M. S. O conceituo de oxidação-redução nos livros didáticos de química orgânica do ensino médio. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n.20, p.45-48, nov. 2004. Disponível em: <<http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc20/v20a08.pdf>>. Acesso em: 05 set. 2013.

WARTHA, E. J.; REIS, M. S; SILVEIRA, M. P; GUZZI FILHO, N. J; JESUS, R. M. A maresia no ensino de química. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n.26, p.17-20, nov. 2007. Disponível em: <<http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc26/v26a05.pdf>>. Acesso em: 5 set. 2013.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Tomo 2 Parte IV

# A Química da biosfera

### *ROSEBELLY NUNES MARQUES*

Doutora em Química Analítica pelo Instituto de Química da Unesp – Araraquara (2002) e em Educação pela Faculdade de Ciências e Letras da Unesp – Araraquara (2012). Professora doutora do Departamento de Economia, Administração e Sociologia da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (Esalq) da USP – Piracicaba. Também é docente cadastrada no Programa de Pós-graduação em Química da UFSCar

### *IÊDA APARECIDA PASTRE*

Doutora em Físico-Química pela USP (1994). Atualmente é professora-assistente doutora do Departamento de Química e Ciências do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce) da Unesp – São José do Rio Preto



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Apresentação

O ser humano, desde seu surgimento na face da Terra, aprendeu a transformar substâncias encontradas na natureza para melhorar sua qualidade de vida e seu bem-estar. Porém, foi nos últimos 100 anos que ele desenvolveu efetivamente sua capacidade de efetuar transformações químicas e industriais que causaram mudanças significativas no meio ambiente. O aumento da produtividade agropastoril e industrial, se por um lado foi positivo amenizando muitos problemas como fome, saúde, moradia etc., por outro, ações descontroladas como o uso excessivo de produtos químicos e dos recursos naturais acarretam sérios problemas ambientais que se constituem em perigos potenciais para a vida do planeta. O crescimento econômico mundial depende dos processos químicos que vão desde o tratamento de água aos mais complexos processos industriais. Neste sentido, nesta parte do livro aplicamos os princípios da Química para o entendimento das causas e efeitos desses processos no ambiente. Discutimos também a importância de aspectos relacionados à formação de professores na temática ambiental e a inclusão do eixo Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente (CTSA). Pretendemos mostrar que o gerenciamento da hidrosfera, da atmosfera e da litosfera de forma a manter e aumentar a qualidade de vida global no planeta é uma das mais importantes preocupações da sociedade atual.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Introdução

“Química é a ciência que estuda as substâncias, sua estrutura (tipos e formas de organização dos átomos), suas propriedades e as reações que as transformam em outras substâncias.”

Linus Pauling (1901-1994)

A Química surgiu da Alquimia e, no início de sua história, foi dividida em dois eixos: a Química Orgânica, que estudava as substâncias formadas com base na combinação de átomos de carbono e seus derivados; e a Química Inorgânica, que se dedicava ao estudo dos minerais. Devido a sua importância e distinção, esses dois ramos ainda permanecem até hoje.

Atualmente, a Química está dividida de forma mais ampliada e diversificada, sendo que as principais divisões são: Química Orgânica, Química Inorgânica, Físico-Química, Química Analítica e Bioquímica.

Com o desenvolvimento dessa ciência, aumentou-se muito sua produção de conhecimento e suas contribuições para o desenvolvimento de diversas tecnologias. Outra consequência é a redução cada vez maior da distância entre as principais áreas da Química, criando novas áreas em comum.

Uma nova área da Química que vem crescendo rapidamente é a Química Ambiental, que estuda o efeito de agentes químicos, naturais ou artificiais

que afetam a biosfera. Esta vem se desenvolvendo para diminuir as ameaças ao meio ambiente tentando compreender a natureza e o tamanho dos problemas e, principalmente, encontrar soluções para superação desses problemas.

Para essa compreensão é necessário reconhecer que a ciência e a tecnologia desempenham um papel muito importante na resolução dos problemas ambientais através de sua aplicação adequada.

## Aspectos importantes da Química Ambiental

A Química Ambiental pode ser definida como um estudo de espécies ou agentes químicos que afetam a biosfera, suas origens, reações, efeitos, movimentação e destino desses agentes na água, ar e solo, bem como a influência da atividade humana sobre esses processos, ou seja, a Química Ambiental é a ciência dos fenômenos químicos no meio ambiente.

Outro aspecto da importância das pesquisas da Química Ambiental é a possibilidade de contribuir para a conscientização a respeito da extração dos materiais de suas fontes nativas, e sua manipulação, considerando diversos fatores para que se possa viabilizar o desenvolvimento sustentável. Essa conscientização não só garante para as futuras gerações a possibilidade de utilizar a atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera como fontes de materiais, assim como a certeza de um ambiente harmonicamente saudável e equilibrado, preservando todas as espécies existentes.

A seguir, as áreas da Química Ambiental e suas interfaces.

## Áreas da Química Ambiental

A Química Ambiental estuda as reações químicas que ocorrem na biosfera (hidrosfera, litosfera e atmosfera) e suas interfaces, principalmente as que comprometem o ser humano. A fim de facilitar o entendimento, é adequado subdividir o estudo do conhecimento específico da Química Ambiental em: Química da hidrosfera, Química da litosfera, Química da atmosfera e Química da biosfera.

A Química da hidrosfera refere-se ao estudo dos oceanos, rios, lagos, represas, reservatórios, picos, geleiras, calotas polares e lençóis freáticos, ou seja, a água em todas as suas formas. São estudadas também as espécies químicas e as reações que ocorrem na forma líquida da água.

A Química da litosfera destina-se aos estudos sobre a camada sólida mais externa da Terra que engloba todos os materiais encontrados na crosta, como os minerais, matéria orgânica e, principalmente, o solo, que é a parte mais significativa.

A Química da atmosfera é entendida a partir de conceitos relacionados à camada gasosa que envolve a Terra, a qual é dividida em regiões diferentes, dependendo da altitude. A composição da atmosfera depende da altitude, da exposição à radiação solar, dentre outros fatores.

A Química da biosfera pode ser entendida como a área destinada a estudos referentes a todos os organismos vivos e é fortemente influenciada pela Química do meio ambiente.

A imagem a seguir apresenta um resumo das áreas da Química Ambiental e suas relações.

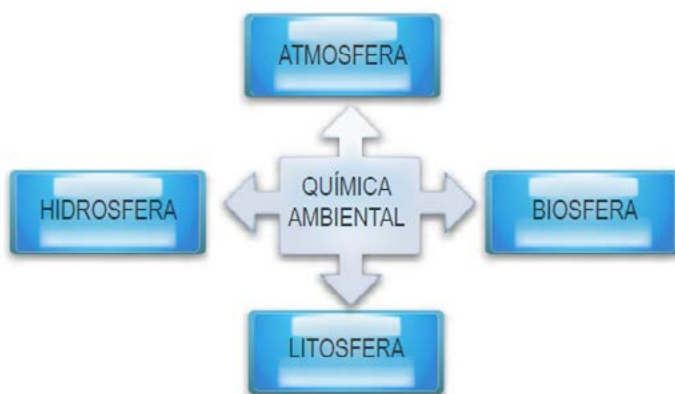


Diagrama resumido das áreas da Química Ambiental

## ***A Química Ambiental em constante movimento***

Quando uma espécie química é introduzida no meio ambiente, pode ser distribuída de forma local ou pode atingir grandes proporções de forma global. A distribuição depende da espécie química e da forma como é introduzida no meio em questão. Alguns gases poluentes quando lançados na atmosfera atingem uma ampla área geográfica. Os problemas podem ser evitados ou minimizados conhecendo-se as propriedades de cada composto químico e obtendo informações dos fenômenos que ocorrem quando o composto foi introduzido anteriormente. O entendimento dessa dimensão pode contribuir como base conceitual para a possibilidade de prever e prevenir problemas futuros.

Uma espécie química pode ser distribuída pelo ambiente, por exemplo, um produto químico introduzido na hidrosfera pode passar para a litosfera ou atmosfera contaminando-as, ou ainda, ser absorvida por um organismo vivo, causando danos irreversíveis. Esse produto pode ficar se movimentando e interagindo entre os diferentes sistemas, agindo como contaminante e trazendo problemas diversos na atmosfera, litosfera, hidrosfera e biosfera.

Mais adiante, estudaremos que quando uma espécie química está na água, ela possui propriedades que podem ser estudadas e definidas, pois na água haverá uma movimentação dessa espécie através da interação ou reação com outras espécies no meio aquático. Essa mesma espécie também pode encontrar um caminho para a atmosfera, onde pode ser transportado, por exemplo, por fenômenos meteorológicos. Um exemplo mais claro dessa ideia é o fato de uma espécie química presente no sistema vascular de um animal poder ser transportada para todo o restante do corpo; o mesmo vale para uma planta, com o transporte por meio da seiva.

No solo, o movimento de uma espécie química ocorre principalmente por um processo de difusão. As partículas do solo podem se mover por si só no ar ou no meio aquoso e durante o movimento podem absorver ou adsorver outras partículas. O movimento dessas partículas vai depender do movimento do ar ou da água e será dirigido pelas propriedades do ar e da água; já as propriedades ou características da espécie química que é transportada terão influência pouco significativa.



Para o estudo específico e mais aprofundado de um determinado produto químico, é importante o conhecimento mais significativo das propriedades químicas desse material, uma vez que esse produto pode se movimentar entre as diversas áreas do ambiente. Os parâmetros mais importantes estão relacionados com os fatores termodinâmicos e cinéticos nessa transição.

Nos meios naturais não se têm sistemas que consistem em equilíbrios reversíveis, porém é possível assumir uma condição de equilíbrio para fornecer alguma indicação particular acerca da tendência de transformação e movimentação entre as diversas áreas do ambiente.

Para que se considerem algumas propriedades que podem definir como será a movimentação de determinadas espécies entre as áreas ambientais sugere-se considerar a existência de várias interfaces entre as áreas.

### ***As interfaces entre os sistemas água – solo – ar***

Água – Ar: o movimento nessa interface se deve à pressão de vapor de uma substância e a sua respectiva solubilidade em água.

Água – Solo: nessa interface, é necessário o entendimento de algumas propriedades como: constante de solubilidade, coeficiente de partição e calor de solução. Aqui, o movimento das espécies químicas ocorre principalmente envolvendo a adsorção e dessorção e os fatores que as influenciam, bem como a solubilidade em água.

Terra – Ar: essa interface é a mais complexa e está relacionada à adsorção química sobre o solo, à pressão de vapor, à influência da água e ao efeito do movimento dessa substância química no sistema.

Meio Físico – Meio Biológico: a caracterização dessa interface é bastante distinta das descritas anteriormente, pois se refere à movimentação de espécies químicas dos organismos *biológicos*, como plantas e animais, para meios *físicos*, como o solo, a água ou o ar, e vice-versa. Essa movimentação ocorre normalmente através de membranas.

Nessa discussão, pode-se dizer que o movimento de produtos químicos no meio ambiente é um processo contínuo e que envolve todas as interfaces, abrangendo várias propriedades químicas e físicas dessas espécies, e químicas em cada processo e por mais estático que possa parecer ele está em constante movimento. Por esta razão, a Química Ambiental é dinâmica.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 19

### Atmosfera – Importância da qualidade do ar para a manutenção da vida no planeta

**I**nciaremos a disciplina com o estudo dos gases e seus efeitos do ponto de vista da Química Ambiental, conhecendo um pouco sobre a atmosfera terrestre.

#### 19.1. Características da atmosfera terrestre

Atmosfera terrestre é a denominação da camada de ar que envolve o planeta Terra. De acordo com Lenzi (2009), é possível distinguir três momentos ao longo de sua formação, abordados a seguir.

O primeiro momento, anterior à vida, é caracterizado pelo fato da atmosfera apresentar características redutoras bem como acúmulo de  $N_2$ . A água contida na superfície terrestre dá origem aos mares e oceanos em um prelúdio ao ciclo hidrológico. Estabelecido o ciclo hidrológico, as condições suporte para o princípio da vida também são estabelecidas.

Relaciona-se o segundo momento com o aparecimento da vida. Durante esse período, 21% de ar seco da atmosfera é de  $O_2$ . A formação da camada de ozônio surgiu nessa etapa, permitindo que os seres vivos de então estivessem

protegidos da ação dos raios ultravioleta. Com uma significativa quantidade de oxigênio em sua constituição, surgem os indivíduos chamados de aeróbios.

O terceiro momento é marcado pela presença do homem e sua influência no meio ambiente (Lenzi, 2009). Nesse período, através da ação do homem, é possível evidenciar a intensificação do efeito estufa, bem com a formação da chuva ácida. O buraco na camada de ozônio também surgiu durante esse período.

A atmosfera atual apresenta uma mistura gasosa significativamente diversificada, porém, sendo constituída com cerca de 98% de nitrogênio e oxigênio. Na quadro a seguir, é possível visualizar a composição aproximada do ar seco ao nível do mar.

**Composição do ar seco próximo ao nível do mar**

Componente	Teor (fração em quantidade de matéria)	Massa molar
Nitrogênio	0,78084	28,013
Oxigênio	0,20948	31,998
Argônio	0,00934	39,948
Dióxido de carbono	0,000375	44,0099
Neônio	0,00001818	20,183
Hélio	0,00000524	4,003
Metano	0,000002	16,043
Criptônio	0,00000114	83,80
Hidrogênio	0,0000005	2,0159
Óxido nitroso	0,0000005	44,0128
Xenônio	0,000000087	131,30

Fonte: Elaborado pelas autoras a partir de dados obtidos em Brown et al. (2005)

Na maioria das vezes, os gases atmosféricos têm suas concentrações expressas em duas escalas, a absoluta e a relativa. Para a escala absoluta, as concentrações são determinadas em moléculas por centímetro cúbico.

A escala que expressa as concentrações relativas é comumente expressa como fração molar ou molecular. Devido ao fato das concentrações dos componentes de uma mistura gasosa serem significativamente pequenas, com fre-

quência as frações molares ou moleculares são expressas em partes por milhão (ppm), partes por bilhão (ppb) ou partes por trilhão (ppt) (Baird, 2002).

Para expressar a quantidade de traço de substâncias, a unidade de concentração usualmente utilizada é o ppm. Para soluções aquosas, a unidade ppm refere-se a gramas de substância em um milhão de gramas de solução. Para gases, as unidades ppm ou ppmv referem-se à parte por volume em um milhão de volume do todo.

Baseando-se na lei dos gases ideais, em que o volume do gás é proporcional à quantidade de moléculas do gás, a fração de volume e a fração em quantidade de matéria são as mesmas. Assim, 1 ppm de um constituinte em traço da atmosfera é correspondente a um mol do constituinte em um milhão de mols de gás total. Ou seja, a concentração em ppm é igual à fração em quantidade de matéria multiplicada por  $10^6$ .

Como exemplo, tem-se que para o  $\text{CO}_2$  o quadro acima fornece a fração em quantidade de matéria na atmosfera como 0,000375. Sua concentração em ppm é  $0,000375 \times 10^6 = 375$  ppm.

### ***Exercício de fixação:***

Considera-se a concentração de CO em uma amostra de ar de 4,1 ppm. Qual é a pressão parcial do CO ( $P_{\text{CO}}$ ) se a pressão total ( $P_T$ ) do ar for 715 torr?

**Resposta:**

$$P_{\text{CO}} = P_T \cdot X_{\text{CO}} \Rightarrow P_{\text{CO}} = 715 \times 4,2/10^6 \Rightarrow P_{\text{CO}} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ torr}$$

## **19.2. As regiões da atmosfera terrestre**

As regiões da atmosfera terrestre são divididas em cinco regiões distintas, sendo elas: a troposfera, a estratosfera, a mesosfera, a termosfera e a exosfera, com quatro faixas de transição bem definidas, a tropopausa, a estratopausa, a mesopausa e a termopausa (veja imagem a seguir). Considerando-se o espaço entre a troposfera até o limite entre a termosfera e a exosfera, a espessura da atmosfera pode chegar a aproximadamente 500 km (Lenzi, 2009).

A atmosfera terrestre é afetada pela temperatura e pela pressão, bem como pela gravidade. As moléculas e os átomos mais leves são encontrados em altitudes maiores. A densidade do ar diminui com a altitude. A pressão atmosférica também diminui à medida que se sobe às camadas superiores da atmosfera e vai caindo significativamente seu conteúdo de oxigênio, cuja densidade é maior que a do nitrogênio. A pressão diminui de um valor médio de 760 torr ao nível do mar para  $2,3 \times 10^{-3}$  torr a 100 km e  $1 \times 10^{-6}$  a 200 km.

A troposfera e a estratosfera juntas respondem por 99,9% da massa da atmosfera, com 75% da massa sendo da troposfera. Essas duas camadas destacam-se do ponto vista ambiental. Na troposfera, desenvolvem-se todos os processos climáticos importantes para a manutenção da vida na terra. Além disso, é nessa região que ocorre a maioria dos fenômenos relacionados com a poluição do ar. Na estratosfera, em razão da presença do ozônio, ocorrem importantes reações que permitem o desenvolvimento da vida em nosso planeta.

O perfil de temperatura que caracteriza a atmosfera é resultado da estratificação dos gases que se encontram presentes em cada camada, da incidência de radiação solar no planeta e da dispersão dessa radiação de volta para o espaço (Braga et al., 2005).

A seguir, a descrição das camadas da Terra e seus principais fenômenos.

## ***A troposfera***

A camada mais baixa da atmosfera é a troposfera, estando compreendida entre a superfície da crosta terrestre até aproximadamente 16 km de altitude (Baird, 2002). Essa camada apresenta-se como a de maior interesse para o homem, visto que é nela que se encontra o ar que respiramos. Uma marcante característica da troposfera é a redução de temperatura com o aumento da altitude, sendo esse decréscimo de aproximadamente  $6,5^{\circ}\text{C}$  por quilometro, o qual é conhecido como gradiente vertical normal ou padrão de temperatura. Essa camada possui importância fundamental do ponto de vista climático, pois é a responsável pela ocorrência das condições climáticas da Terra.

Os dois componentes mais importantes da atmosfera natural na troposfera são o nitrogênio,  $\text{N}_2$ , e o oxigênio,  $\text{O}_2$ . É oportuno revisar algumas proprie-

dades químicas dos dois principais componentes da atmosfera. A molécula de  $N_2$  possui ligação tripla. Essa ligação muito forte é basicamente responsável pela baixa reatividade do  $N_2$ . A molécula de  $O_2$  apresenta ligação dupla, sendo a energia da ligação de 495 kJ/mol, muito menor que a da molécula de  $N_2$ , que é de 941 kJ/mol; portanto, o  $O_2$  é mais reativo que o  $N_2$ .

O oxigênio reage com muitas substâncias para formar óxidos. Os óxidos dos não metais, como o  $CO_2$ ,  $SO_2$  e  $NO_2$ , formam soluções ácidas quando dissolvidos em água. Os óxidos de metais, como o óxido de cálcio ( $CaO$ ), formam soluções básicas quando dissolvidos em água.

Importantes fenômenos intensificados pela ação do homem, que interferem direta e indiretamente na vida, inclusive na do homem, acontecem na troposfera. Dentre eles, o *smog* fotoquímico, a chuva ácida e o aquecimento global serão abordados com maiores detalhes.

### ***a) A poluição atmosférica e o aquecimento global***

A explosão do desenvolvimento industrial leva ao acúmulo de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) no ambiente, além de milhares de outros poluentes. As principais fontes de  $CO_2$  são a respiração dos organismos aeróbicos, a queima completa da matéria orgânica, como o combustível fóssil, a biomassa, as florestas etc. O  $CO_2$ , juntamente com o gás metano, aparece como um dos principais poluentes responsáveis pelo aumento da temperatura do planeta, isto é, o aquecimento global.

O ar é considerado poluído quando ele contém uma ou mais substâncias químicas em concentrações suficientes para causar danos aos seres humanos, a outros animais e vegetais ou ao patrimônio.

Os poluentes são classificados em primários e secundários. Os primários são aqueles lançados diretamente no ar. Como exemplo, temos o monóxido de carbono (CO), os compostos orgânicos voláteis e particulados em suspensão, como poeira, fumaça etc. Os poluentes secundários são aqueles formados na atmosfera a partir de substâncias lançadas no ambiente. Como exemplo, temos

o ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), formado pela reação entre o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e a água na atmosfera.

O vapor de água e o  $\text{CO}_2$ , presentes na troposfera, são importantes para a manutenção da temperatura na superfície da terra. Eles retêm a radiação infravermelho que sentimos como calor, originando o chamado efeito estufa, que mantém a temperatura média na superfície da terra próxima dos  $15^\circ\text{C}$ . Sem o efeito estufa, a temperatura média da Terra seria de  $18^\circ\text{C}$  abaixo de zero.

Em razão das atividades humanas, o aumento da concentração atmosférica dos gases do efeito estufa ( $\text{CO}_2$ , metano [ $\text{CH}_4$ ], óxido nitroso [ $\text{N}_2\text{O}$ ] e clorofluorcarbono [CFC]) aumentaram a absorção do calor emitido ou refletido pela superfície da terra, diminuindo a quantidade que deveria voltar para o espaço e ocasionando o aumento do efeito estufa, ou seja, da temperatura média do planeta.

A concentração global de  $\text{CO}_2$  medida no período pré-industrial, antes de 1750, era de 280 ppmv. De 1958 a 2003, a concentração de  $\text{CO}_2$  global aumentou de 316 ppmv para 376 ppmv. O aumento desde o período pré-industrial até o presente foi de aproximadamente 34%. Esses dados revelam uma elevação de  $0,3$  a  $0,6^\circ\text{C}$  na temperatura média global da atmosfera, sendo a previsão para 2050-2100 de um aumento de  $1$  a  $3^\circ\text{C}$ .

### ***b) Smog fotoquímico***

Segundo Baird (2002), o *smog* fotoquímico, ou névoa fotoquímica, é um fenômeno caracterizado pela presença de ozônio na troposfera, em regiões urbanas, com a estagnação de uma massa de ar. O *smog* é proveniente de uma série de reações químicas, tendo como principais reagentes: o óxido nítrico, hidrocarbonetos emitidos, principalmente, pela queima incompleta do combustível dos motores a combustão, os compostos orgânicos voláteis (COV's) oriundos de substâncias contendo hidrocarbonetos voláteis (como combustível líquido, aerossóis e afins). Com a presença da luz solar sobre esses compostos há um aumento da quantidade de radicais livres formados no ambiente.

De acordo com Lenzi (2009), o *smog* fotoquímico pode apresentar efeitos físicos, químicos e biológicos. Fisicamente, o material particulado constituinte



do *smog* forma aerossóis que reduzem a visibilidade, sendo que para uma umidade relativa do ar inferior a 60% a visibilidade pode ser limitada a 3 milhas.

Biologicamente, todo o efeito pode ser verificado na biota animal e vegetal. Em seres humanos, o *smog* proporciona problemas à saúde bem como desconforto. O *smog* pode ainda contribuir para o surgimento ou agravamento do quadro de alergias e problemas respiratórios. As crianças e idosos são os mais afetados, sendo que em crianças as patologias adquiridas podem se tornar doenças crônicas ao decorrer de suas vidas. Pode ainda contribuir para doenças cardíacas e do cérebro.

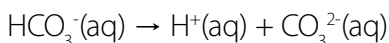
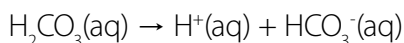
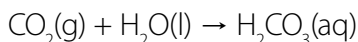
Os peróxido alquil nitrato (PAN) causam irritação nos olhos, e o ozônio em concentrações acima de 0,15 ppm causa problemas respiratórios. De acordo com a Organização Mundial da Saúde, a concentração máxima permitida de  $O_3$  no ar é de 100 ppb mensurado em média por um período de uma hora.

Em termos de conhecimento químico, tais efeitos são devido ao caráter oxidante que o *smog* fotoquímico apresenta. A corrosão de materiais é evidente, com a água servindo de meio de reação.

### c) Chuva ácida

A chuva ácida é considerada uma das principais consequências da poluição atmosférica. Sua principal causa se dá pela ação antrópica. Com a queima de carvão ou combustíveis fósseis ocorre a liberação de resíduos gasosos, como o dióxido de enxofre e de nitrogênio, para a atmosfera. Esses gases sofrem reações na atmosfera, dentre elas, a reação com vapor de água aí presente. Como resultado, há a formação das chuvas ácidas.

Vale ressaltar que a água da chuva é naturalmente ácida com pH aproximadamente igual a 5,5, devido ao dióxido de carbono ( $CO_2$ ) dissolvido oriundo da atmosfera (Baird, 2002). As equações abaixo mostram a formação e dissociação do ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ) presente na chuva “natural”, não poluída:

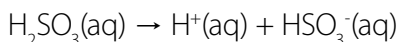
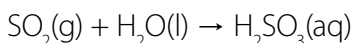


O aumento da acidez da água da chuva, pH menor que 5, ocorre principalmente quando há um aumento na concentração de óxidos de enxofre e nitrogênio na atmosfera. Esses óxidos e o  $\text{CO}_2$  são chamados de óxidos ácidos, porque em contato com a água (nesse caso, da chuva) formam ácidos que contribuem para o decréscimo do pH ou aumento da acidez da água da chuva.

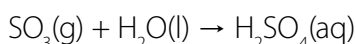
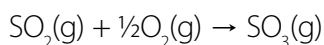
Os dois principais ácidos predominantes na chuva ácida são o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (Baird, 2002).

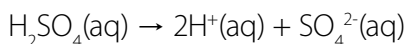
O dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) é o responsável pelo maior aumento na acidez da chuva. Este é produzido diretamente como subproduto da queima de combustíveis fósseis, como a gasolina, o carvão e o óleo diesel. Os dois últimos são muito impuros, e contém grandes quantidades de enxofre em sua composição, sendo responsáveis por uma grande parcela da emissão de  $\text{SO}_2$  para a atmosfera (Brown et al., 2005).

De forma equivalente a outros óxidos, o  $\text{SO}_2$  reage com a água formando o ácido sulfuroso:

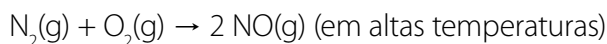


O dióxido de enxofre também pode sofrer oxidação na atmosfera e formar o trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), que por sua vez, em contato com a água da chuva irá formar o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), que é um ácido forte:

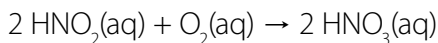
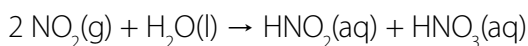
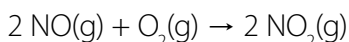




O nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) e o oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ) da atmosfera podem reagir formando o monóxido de nitrogênio ( $\text{NO}$ ). No entanto, essa reação não é espontânea, necessitando de muita energia para ocorrer. Por exemplo, durante a queima de combustível no motor do carro ou em fornos industriais a temperatura é muito elevada, fornecendo a energia necessária para que ocorra a formação do monóxido de nitrogênio de forma eficiente (Baird, 2002).



O monóxido de nitrogênio pode ser oxidado na atmosfera (que contém  $\text{O}_2$ ) e formar o dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), que apresenta coloração marrom. Muitas vezes, o fato do céu ter um tom marrom em cidades com tantos veículos como São Paulo se deve à formação do  $\text{NO}_2$  na atmosfera, somado com a grande emissão de material particulado (incluindo a fuligem) que também escurece a atmosfera. O dióxido de nitrogênio pode sofrer novas reações e formar o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), que contribui para aumentar a acidez da água de chuva (Baird, 2002):

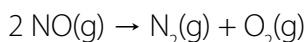
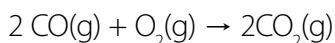
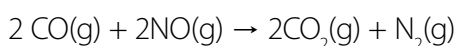


Um carro produzido em 1995 produz até 10 vezes mais  $\text{NO}$  que um carro produzido atualmente. Isto porque os carros modernos possuem um conversor catalítico que reduz muito a formação do  $\text{NO}$ . O conversor catalítico (ou catalisador) contém metais como paládio, platina e ródio, que transforma grande parte

dos gases prejudiciais à saúde e ao meio ambiente em gases inertes como  $N_2$  e  $CO_2$ .

A indústria automobilística está atenta a esse fato e vem se empenhando em tecnologias limpas e renováveis, com pesquisas sobre combustíveis alternativos, a fim de minimizar problemas ambientais dessa natureza.

Deve-se lembrar de que o  $CO_2$  é um gás que não prejudica diretamente a saúde humana, mas colabora para aumentar o efeito estufa (Atkins; De Paula, 2008).



É importante salientar que com ou sem catalisador o carro continua emitindo imensas quantidades de  $CO_2$  para a atmosfera. O catalisador tem um papel importantíssimo, mas atua de forma a minimizar apenas as emissões de CO e NO (Atkins; De Paula, 2008).

A chuva ácida tem diversas consequências para o meio ambiente. É maléfica para a saúde da população, pois solubiliza metais tóxicos presentes no solo. Esses metais podem contaminar os rios e ser utilizados pelo homem causando sérios problemas de saúde (Baird, 2002). Nas casas, edifícios e monumentos, a chuva ácida também ajuda a corroer alguns dos materiais utilizados em suas construções, danificando algumas estruturas, como as barragens, as turbinas de geração de energia, monumentos etc.



Efeito da precipitação ácida em uma estátua em calcário e sobre uma floresta de Picea Erzgebirge, Alemanha

Os lagos podem ser os mais prejudicados com o efeito das chuvas ácidas, pois podem ficar totalmente acidificados, perdendo toda a sua vida.

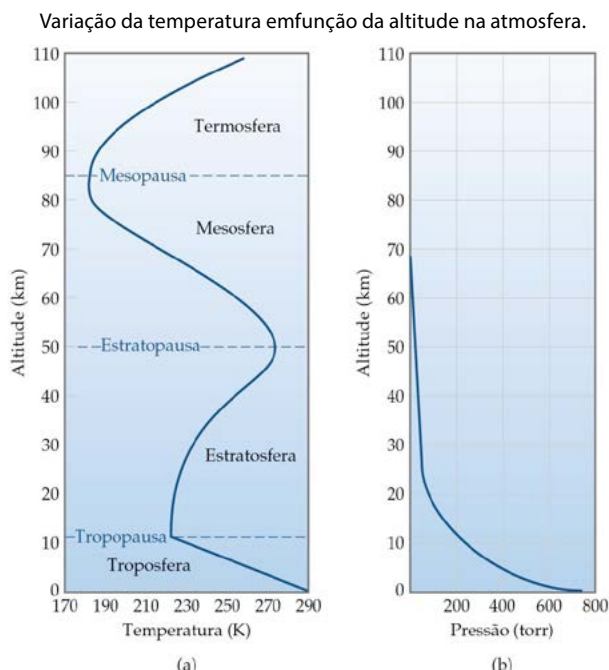
A chuva ácida causa desflorestamentos, provocando clareiras. Pode-se imaginar uma floresta que vai sendo progressivamente dizimada, podendo eventualmente ser até destruída por completo. Plantações, quase da mesma forma que as florestas, são afetadas. No entanto, a destruição é mais rápida, uma vez que as plantas são todas do mesmo tamanho e, assim, igualmente atingidas pelas chuvas ácidas (Baird, 2002).

### ***A Estratosfera***

A estratosfera é a região atmosférica compreendida numa faixa de aproximadamente 35 km acima da troposfera. A camada de ozônio está situada na porção inferior da estratosfera, fato que a torna de vital importância.

A estratosfera apresenta como principal característica a inversão de temperatura, isto é, à medida que a altitude aumenta, a temperatura também sofre acréscimo (Baird, 2002). A estratopausa, região limítrofe da estratosfera, é mar-

cada pela estagnação da temperatura e posterior decréscimo de temperatura com o aumento da altura.



Fonte: Brown et al (2005)

## Características do ozônio

O ozônio ( $O_3$ ) é um gás instável, com propriedades diamagnéticas e com temperatura de ebulição de  $-112^\circ\text{C}$ . É uma forma alotrópica do oxigênio, constituído por 3 átomos unidos por ligações simples e dupla, sendo um híbrido de ressonância com comprimento médio de ligação de  $1,28 \text{ \AA}$ . É uma molécula angular com um ângulo de  $116^\circ 49'$  entre seus átomos, o que o torna mais solúvel em água. Sua alta reatividade o transforma em elemento tóxico capaz de reagir com moléculas proteicas, destruir micro-organismos e prejudicar o crescimento dos vegetais. É um gás à temperatura ambiente, de coloração azul-pálida, devido à intensa absorção de luz vermelha, venenoso e com um odor pronunciado e irritante. A sensibilidade de algumas pessoas pode detectar aproximadamen-

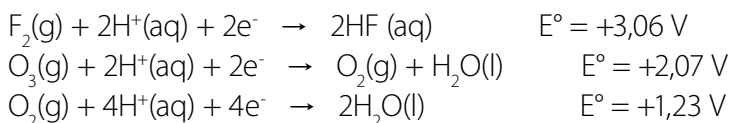
te 0,01 ppm no ar. A exposição à concentração de 0,1 a 1 ppm produz dores de cabeça, queimação nos olhos e irritação das vias respiratórias.

A molécula dissocia-se facilmente formando átomos de oxigênio reativos:

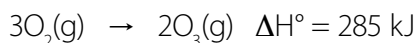


A decomposição é catalisada por metais como Ag, Pt, Pd e muitos óxidos de metais de transição.

É também um agente oxidante poderoso, mais fraco apenas que o  $\text{F}_2$ , reagindo mais rapidamente que o  $\text{O}_2$ . Uma medida desse poder oxidante é o alto potencial padrão de redução de  $\text{O}_3$  comparado com  $\text{F}_2$  e  $\text{O}_2$ .



O ozônio forma óxidos com muitos elementos nas condições para as quais  $\text{O}_2$  não reage; ele oxida todos os metais comuns, exceto o ouro e a platina. É formado em descargas elétricas, como representado na reação:



O ozônio é uma molécula também usada para tratamento doméstico de água em substituição ao cloro matando bactérias e oxidando compostos orgânicos. O maior uso do ozônio está na preparação de medicamentos, lubrificantes sintéticos, dentre outros compostos orgânicos comercialmente úteis, em que o  $\text{O}_3$  é utilizado para romper ligações duplas carbono – carbono.

Na atmosfera de grandes centros urbanos marcada pela poluição, o ozônio apresenta-se como espécie indesejável, sendo um dos principais constituintes da névoa fotoquímica. Entretanto, o  $\text{O}_3$  é um componente importante da atmosfera superior, onde bloqueia a radiação ultravioleta protegendo a terra

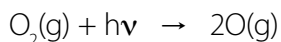
dos efeitos desses raios de alta energia. Por essa razão, a destruição do ozônio estratosférico é motivo de preocupação científica nos dias atuais.

### *Camada de ozônio*

Os mecanismos envolvidos na depleção da camada de ozônio, dentre outros que ocorrem na estratosfera, são controlados pela radiação solar (Baird, 2002). Portanto, é importante entender a capacidade de absorção de ondas eletromagnéticas pelas moléculas, e consequentemente a sua ativação, tornando-as potencialmente reativas. Os diferentes níveis de energia dos elétrons que constituem uma determinada substância conferem a ela características distintas no tocante a sua tendência a absorver um certo comprimento de onda. Reações fotoquímicas que ocorrem na camada de ozônio são responsáveis pela absorção de radiação ultravioleta de alta energia extremamente danosa à vida na Terra. Portanto, essa camada serve como um filtro à radiação solar. Enquanto  $N_2$ ,  $O_2$  e  $O$  (oxigênio atômico) absorvem radiação eletromagnética de comprimento de onda menor que 240 nm, o  $O_3$  é importante absorvedor de radiação eletromagnética com comprimento de onda de 240 nm a 310 nm ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ).

As sucessivas reações que formam o  $O_3$  são iniciadas pela absorção de radiação eletromagnética com comprimento de onda inferior a 242nm (Lenzi, 2009).

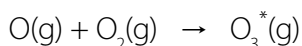
Na região entre 30 e 90 km de altitude, a radiação de comprimento de onda curto capaz de fotoionizar o oxigênio já foi absorvida. Porém, na região da estratosfera superior, chega radiação capaz de dissociar a molécula de  $O_2$ :



Nessa equação química, " $h\nu$ " representa a energia da radiação eletromagnética absorvida, de frequência " $\nu$ " necessária para a dissociação da molécula de oxigênio e " $h$ " é a constante de Planck.

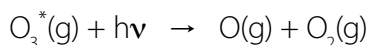


Como na baixa estratosfera a concentração de  $O_2(g)$  é muito maior que a de oxigênio atômico, estes sofrem colisões frequentes com as moléculas de  $O_2(g)$ , resultando uma velocidade de formação de ozônio maior que a de decomposição:

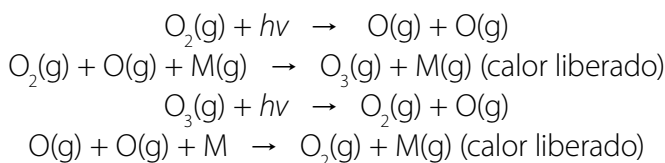


O asterisco sobre  $O_3$  significa que a molécula de ozônio está com excesso de energia. Essa reação libera 105 kJ / mol de  $O_3$  formado. Essa energia deve ser transferida da molécula de  $O_3^*$  em um período curto de tempo senão o ozônio se decompõe nos gases de origem. Esses processos variam com a altitude em sentidos opostos, sendo que a velocidade mais alta de formação do ozônio ocorre a uma altitude de aproximadamente 50 km. No total, 90% do ozônio da Terra são encontrados na estratosfera entre 10 e 50 km de altitude.

A fotodecomposição do ozônio inverte a reação que o forma. O ozônio absorve radiação entre 200 e 310 nm e se decompõe:



Então temos um processo cíclico de formação e decomposição do ozônio estratosférico, resumido a seguir:



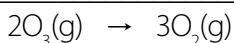
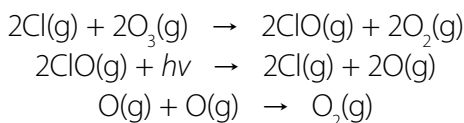
Note que o elemento "M" das reações pode ser, dentre as possíveis moléculas,  $N_2$  ou até mesmo outra molécula de  $O_2$ .

O primeiro e terceiro processos são fotoquímicos, eles usam um fóton solar para iniciar a reação química. O segundo e quarto processos são reações químicas exotérmicas. O resultado líquido é um ciclo onde a energia solar radiante

é convertida em energia térmica. O ciclo do ozônio na estratosfera é responsável pelo aumento da temperatura que atinge seu máximo na estratopausa.

Alguns compostos como os CFC (clorofluorcarbonos) e  $\text{N}_2\text{O}$  (óxido nitroso) migram da troposfera para a estratosfera gerando, respectivamente, átomos de Cl e NO que são catalisadores importantes da destruição do ozônio estratosférico.

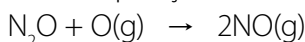
Na estratosfera as moléculas de CFC são expostas à radiação de alta energia que provoca a fotodissociação das ligações C – Cl, que são consideravelmente mais fracas que as ligações C – F. Dessa forma, os átomos de cloro são formados rapidamente na presença de luz de comprimento de onda na faixa de 190 a 225 nm. Os átomos de cloro livres reagem rapidamente com ozônio produzindo ClO(g) e  $\text{O}_2(\text{g})$ , sendo a constante de velocidade (k) da ordem de  $7,2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$  a 298 K. O monóxido de cloro (ClO) sofre fotodissociação regenerando os átomos de cloro livres que reagem com o ozônio, como mostrado a seguir:



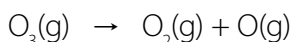
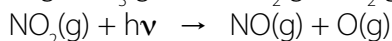
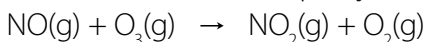
A velocidade da reação dos átomos de cloro livres com o ozônio aumenta linearmente com a concentração de cloro.

O óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) migra da troposfera para a estratosfera gerando óxido nítrico (NO), que é um importante catalisador da destruição do ozônio na estratosfera média e superior. O óxido nítrico é eliminado na estratosfera pela ação de aviões a jato, com NO reagindo instantaneamente com ozônio para formar  $\text{NO}_2$ , que por sua vez reage com O regenerando NO, e este pode reagir sucessivamente com outra molécula de  $\text{O}_3$  segundo as equações abaixo:

Reação de decomposição do óxido nitroso

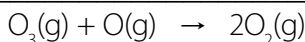
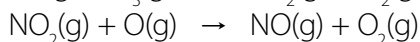
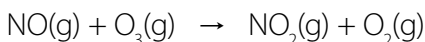


Mecanismo catalítico de decomposição do ozônio



Como a concentração de oxigênio atômico é baixa na parte inferior da estratosfera, esses mecanismos predominam à custa daqueles que requerem oxigênio atômico, pois essas últimas reações ficam lentas.

Um exemplo de mecanismo que requer oxigênio atômico na degradação do ozônio e que, portanto, ocorre na estratosfera superior é mostrado a seguir:



Na destruição catalítica do ozônio, os compostos mais significativos, segundo Lenzi (2009), são:  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HOO}^\bullet$ ;  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ;  $\text{Cl}^\bullet$ ,  $\text{ClO}$ ;  $\text{Br}^\bullet$ ,  $\text{BrO}$ ;  $\text{I}^\bullet$ ,  $\text{IO}$ , sendo que os pontos sobrescritos representam as espécies radiculares.

Com a diminuição da camada de ozônio ocorrem diversas consequências prejudiciais ao meio ambiente em geral, como o aumento da temperatura global e efeitos maléficos à saúde dos seres vivos.

Com o aumento da temperatura no mundo, está em curso o derretimento das calotas polares. Ao aumentar o nível das águas dos oceanos, pode ocorrer, futuramente, a submersão de muitas cidades litorâneas devido ao aumento da temperatura da Terra (Baird, 2002).

Esse aumento de temperatura acarretará em morte de diversas espécies animais e vegetais, desequilibrando vários ecossistemas. Somado ao desmatamento que vem ocorrendo, principalmente de florestas de países tropicais

como o Brasil, a tendência é aumentar cada vez mais as regiões desérticas do planeta Terra, diminuindo as plantações e, conseqüentemente, a comida para toda a população. O aumento da temperatura também ocasiona uma maior evaporação das águas dos oceanos, potencializando ciclones, tufões, entre outros tipos de catástrofes climáticas (Baird, 2002).

Regiões de temperaturas amenas têm sofrido com as ondas de calor. No verão europeu, por exemplo, tem se verificado uma intensa onda de calor, provocando até mesmo mortes de idosos e crianças.

A destruição da camada de ozônio tem grande impacto sobre a saúde da população, com o risco de um grande aumento da incidência de câncer de pele provocado pelos raios ultravioletas de alta energia, que são mutagênicos. A maior preocupação dos cientistas é com o câncer de pele, mas há outras doenças como a catarata, cuja incidência vem aumentando nos últimos vinte anos. É recomendado evitar a exposição ao sol nas horas em que esteja muito forte, assim como a utilização de filtros solares, única maneira de se prevenir e de proteger a pele (Santos; Mól, 2010). Lembrando que em horas de sol forte, mesmo os bloqueadores solares não possuem uma eficácia significativa. Esse fator é de extrema importância, visto que para determinados trabalhadores que ficam expostos ao sol o protetor solar é considerado como equipamento de proteção individual e deve ser concedido pelo empregador. A partir da Constituição Federal, a Consolidação das Leis do Trabalho (CLT) estabeleceu normas sobre a Segurança e a Medicina do Trabalho, que são as chamadas Normas Regulamentadoras (NRs).

A mesosfera, camada de ar que contém pó procedente da destruição de meteoritos, se encontra a partir dos 50 km de altura, tendo como limite inferior a estratopausa. O perfil de temperatura se modifica novamente e passa a diminuir com a altura até os 80 km, chegando a  $-90^{\circ}\text{C}$ .

Na mesosfera, a queda de temperatura passa a ocorrer em virtude da baixa concentração de moléculas e da diminuição do calor oriundo da camada de ozônio, que se encontra em uma região inferior. Apesar da baixa concentração, o ar presente na mesosfera é suficiente para oferecer resistência a objetos que entrem em nossa atmosfera (Baird, 2002).

O calor gerado pela resistência do ar a diversas rochas que colidem com a Terra faz com que os objetos sejam incendiados e deem origem ao que é conhecido como estrelas cadentes. Esses fenômenos são chamados de meteoros e as rochas de meteoroides (Press et al., 2006).

## Termosfera e exosfera

É a zona onde se destrói a maioria dos meteoritos que entram na atmosfera terrestre. A termosfera é a camada superior da atmosfera localizada entre 80 e 100 quilômetros de altura. A temperatura sobe novamente na termosfera por causa da absorção da radiação na região do ultravioleta longínquo pelos gases atmosféricos, principalmente o oxigênio atômico. Esses raios ultravioletas de alta energia são capazes de fotoionizar os gases presentes nessa região. Em virtude da baixa densidade desses gases e da radiação de alta energia na termosfera, é raro haver a recombinação dos fragmentos, e uma fração apreciável dos gases existe na forma de átomos ou íons. Essa camada é importante pois nela ocorre a absorção da radiação de altíssima energia.

A exosfera é a região onde se produzem as belíssimas auroras boreais. É a camada mais externa da atmosfera, acima da ionosfera, que mede de 600 a 1600 km. Composta de 50% de *hidrogênio* e 50% de hélio, sua temperatura gira em torno de 1000°C, devido à grande presença de plasma.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 20

### A hidrosfera – “Água”, que líquido é esse? Por que devemos cuidar dela?

**A**pós a abordagem sobre alguns aspectos importantes para o entendimento da atmosfera, seguem-se os estudos sobre as questões ambientais com a temática da água, conhecendo um pouco sobre a hidrosfera.

Olhando nosso planeta do espaço podemos ver que a Terra é constituída por vasta extensão de água. Ela cobre 71% da superfície terrestre, na forma de água líquida e de gelo; o vapor d'água entra na composição do ar. De toda a água do planeta, 97,5% é de águas salgada e apenas 2,5% é de água doce. O total de água doce está assim distribuída em: 68,9% está nas calotas polares e geleiras; 29,9% é de água doce subterrânea; 0,3% está presente nos rios e lagos; e 0,9% compreende outros reservatórios (Tundisi, 2003). A água condensada na atmosfera pode ser observada como nuvens, contribuindo para o albedo da Terra, ou seja, refletindo parte da energia solar de volta ao espaço auxiliando para manter a temperatura de nosso planeta.

O coletivo de massa de água encontrada sobre e abaixo da superfície de um planeta é chamado de hidrosfera. O volume aproximado de água da Terra é de 1.460.000.000 km<sup>3</sup>. Embora essa quantidade de água seja grande, o volume próprio e disponível ao consumo humano é muito pequeno, em torno de 0,3%,

compreendendo as águas de rios, lagos e subsolo até 750 metros de profundidade (Press et al., 2006).

A água é um constituinte muito abundante nos seres vivos; certos animais aquáticos chegam a ser formados por 98% de água. Os organismos vivos que possuem menos água em sua constituição têm pelo menos 50% dessa substância. A água faz parte da seiva, do sangue e do líquido existente no interior das células dos seres vivos. O homem apresenta cerca de 70% de água em sua composição entre todas biomoléculas responsáveis pela sua vida. Nos vegetais, também a água constitui cerca de 70% de sua composição. As folhas, por exemplo, possuem 80% de água, o lenho, cerca de 60% (Branco, 1993). Ela é fundamental para a vida humana, pois na corrente sanguínea funciona como solvente e transportadora de substâncias orgânicas essenciais. Além disso, participa de reações biológicas e regula a temperatura corpórea do ser humano, através da respiração e transpiração.

As necessidades humanas da água são complexas e representam, em primeiro lugar, uma demanda fisiológica. A ingestão média diária de água por uma pessoa de aproximadamente 90 kg é de 3 litros, obtidos na forma de água pura, outras bebidas ou na alimentação. Em uma pessoa sadia, há um equilíbrio entre água ingerida e a água eliminada. Cerca de 53% é eliminada na forma de urina, 42% pela evaporação da pele e pulmões e 5% pelas fezes (Tundisi, 2003).

A água também exerce um papel importante na regulação do clima do planeta por meio da mudança de fase. Por meio da evaporação, retira calor dos ambientes quentes e pela condensação devolve o calor, amenizando a temperatura dos ambientes frios.

Salienta-se que enquanto a maioria dos líquidos apresenta diminuição de volume no estado sólido em relação ao estado líquido, com a água é diferente. Temos muitos fatos do cotidiano que nos mostram que a água fica com volume maior no estado sólido em relação à mesma quantidade de matéria de água no estado líquido. Quem já não colocou uma garrafa, de vidro ou de plástico, quase cheia de água no congelador e quando foi pegá-la percebeu a garrafa quebrada com o líquido ocupando todo o espaço? É possível ver também que nas regiões de clima bem frio onde os rios congelam, o gelo fica na superfície e as pessoas podem até esquiar sobre eles. A natureza nos mostra que o gelo

é mais leve que a água que está abaixo dele. Há água e vida abaixo do gelo e sabem por quê? O gelo, devido à expansão na condensação das moléculas de água, funciona como um isolante térmico, similar ao isopor, não permitindo que a água no interior dos lagos e rios condense e fazendo que fique com temperatura em torno de 4°C, permitindo que a vida continue naquele ambiente.

Mesmo antes de o homem conhecer a geometria da molécula de água e explicar seu comportamento físico e químico, os esquimós já sabiam construir suas casas, os iglus, com blocos de neve compacta, para se protegerem do frio. Apropriavam-se da água no estado sólido observando o comportamento do urso polar que escavava suas tocas no gelo para abrigo. Já sabiam, também, que o gelo derrete sob pressão, construindo seus veículos de transporte, os trenós, sobre placas de madeira que deslizavam sobre o gelo, e não sobre rodas. Tudo isso muito antes da ciência dar explicações, que ocorreram com o advento da teoria quântica formulada por Max Planck em 1900, ou do surgimento de patins como meio de transporte para atravessar os lagos congelados.

Devido a uma propriedade definida como tensão superficial, a água forma uma película com resistência elástica semelhante a uma membrana plástica, permitindo que pequenos objetos flutuem e insetos caminhem sobre a água. É evidente que o peso dos insetos não deve ser maior que a resistência elástica da película de água superficial e que as patas dos insetos devem ser achatadas para não furar essa película. Como exemplos, temos os pernilongos e as libélulas que ficam posados em águas paradas e limpas. Se a água estiver suja, principalmente contaminada com muito detergente, essa película pode ser desfeita e, consequentemente, os insetos afundam.

Deve-se salientar que o planeta necessita de água limpa para a manutenção da vida na forma como a conhecemos. Na história da humanidade observa-se que as civilizações se desenvolveram próximas a rios. As cidades modernas, e também as habitações na zona rural, todas são construídas próximas a rios ou córregos. O ser humano não consegue viver longe da água que bebe. Com a Revolução Industrial e o aumento da população no planeta, aumenta tanto a demanda de água e como a poluição dos rios, ou seja, água de qualidade para o consumo humano se torna cada vez mais escassa, “um bem precioso”. Os métodos utilizados para purificação da água foram se tornando mais com-



plexos, mas mesmo as estações de tratamento têm suas limitações. Elas retiram com facilidade poluentes oriundos de uma floresta, de uma condição natural. Mas esgotos domésticos e a presença de substâncias tóxicas vão tornando esse tratamento cada vez mais caro e difícil. Com o grande número de substâncias sintéticas lançadas nos corpos de água nos dias atuais, o tratamento convencional não é eficaz, porque existe uma limitação para a capacidade depuradora de uma estação de tratamento. Desta forma, a qualidade da água fica comprometida para o consumo.

Um assunto de interesse para discussão de conteúdos químicos é a maresia, causada pelas concentrações elevadas de cloretos, que pode causar prejuízos econômicos e sociais. Recomenda-se a leitura do artigo “Maresia no ensino de Química” ([Wartha et al., 2007](#)).

Confira também o [anexo 1](#) que apresenta conteúdos sobre a “qualidade das águas”.

## 20.1. Propriedades da água

A água na natureza apresenta-se nos estados sólido, líquido e gasoso. É o fluido celular usado como agente de troca de calor e como transportador na corrente sanguínea distribuindo  $O_2$ , moléculas de nutrientes, hormônios e todos os agentes contra doenças. Suas propriedades físico-químicas estão relacionadas com sua polaridade e a capacidade de formação de ligações hidrogênio entre suas moléculas.

Consulte também o [anexo 2](#), que traz aspectos sobre “Misturas e solubilidade”, e o [anexo 3](#), que trata de “Propriedades ácido-base em águas naturais”.

### *Ponto de fusão e ponto de ebulição*

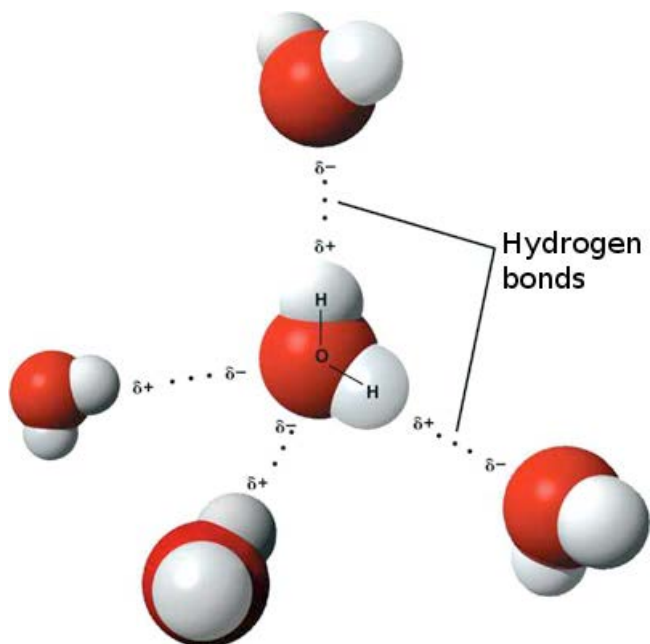
A água apresenta ponto de ebulição e ponto de fusão muito superiores em relação a outras substâncias com elementos do mesmo período do oxigênio ligados ao hidrogênio, que apresentam massa molar similar à da água e

que são gases a temperatura ambiente. Seguindo o comportamento dos outros elementos do grupo do oxigênio, a água deveria ter ponto de ebulição (PE) de  $-100^{\circ}\text{C}$ , porém, a água ferve a  $+100^{\circ}\text{C}$ , 200 graus acima. Essas diferenças observadas se devem basicamente a sua geometria molecular, sua polaridade e às ligações hidrogênio intermoleculares.

A molécula de água tem forma angular com ângulo de  $104^{\circ}40'$ . A diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio (3,44) e hidrogênio (2,20) gera um deslocamento de cargas nas ligações, ocasionando dipolos elétricos que não se anulam, e confere à água polaridade e características peculiares (Santos; Mol, 2010).

As ligações de hidrogênio são atração dipolo-dipolo forte que ocorre quando o H está ligado covalentemente a um elemento eletronegativo muito pequeno como: F, O e N. Resultam moléculas muito polares em que o átomo de H carrega uma carga positiva substancial.

Na água, uma molécula muito polar, as ligações de hidrogênio produzem uma atração muito forte entre as moléculas de água fazendo com que esta seja um líquido à temperatura ambiente. As energias das ligações hidrogênio variam entre 4 kJ/mol a 25 kJ/mol e são bem mais fracas que as ligações químicas que possuem energias maiores que 100 kJ/mol. A ligação hidrogênio é uma forma de interação atrativa entre duas espécies que provém uma ligação  $A - H \cdots B$ , em que A e B são elementos muito eletronegativos e B possui um par isolado de elétrons. É comum atribuir a formação da ligação hidrogênio aos elementos N, O e F. Porém, se B for uma espécie aniônica como, por exemplo, o  $\text{Cl}^-$ , também é possível que participe da ligação. Não há uma fronteira nítida na capacidade de formar ligação hidrogênio, apenas os elementos N, O e F participam dela com maior frequência e eficiência, por isso são os mais mencionados nesse tipo de interação intermolecular. Como a ligação depende da superposição de orbitais, é, na prática, uma interação de contato, que se forma quando AH se aproxima de B e desaparece quando o contato é rompido. A ligação hidrogênio é uma interação atrativa dominante e quando presente domina todas as outras interações intermoleculares (Atkins; Paula, 2008).



Modelo da ligação de hidrogênio entre moléculas de água

Pontos de fusão e ebulição de compostos similares a água (Pressão =1 atm)

Compostos	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
Ponto de fusão/ °C	-182	-78	0	-83
Ponto de ebulição/ °C	-164	-33	100	+20

Fonte: Produzido pelas autoras a partir dos dados de Spiro; Stigliani (2009).

Pontos de ebulição dos hidretos dos elementos do grupo 4A (P = 1atm)

Compostos	Ponto de ebulição/ °C
H <sub>2</sub> Te	-10
H <sub>2</sub> Se	-50
H <sub>2</sub> S	-70
H <sub>2</sub> O	+100 (deveria ser -100°C)

Fonte: Produzido pelas autoras a partir dos dados de Baird (2002).

## *Calor específico*

A energia interna de uma substância aumenta quando a temperatura se eleva, sendo que o aumento depende das condições em que se faz o aquecimento e considerando que a amostra fique confinada a um volume constante. Nesse caso, a energia interna varia com a temperatura a volume constante. As capacidades caloríficas são propriedades extensivas, ou seja, dependem da massa da substância. Por exemplo, 100g de água têm a capacidade calorífica 100 vezes maior que um grama e, portanto, precisamos 100 vezes a quantidade de calor fornecida a 1g de água para sofrer a mesma variação de temperatura. A capacidade calorífica molar a volume constante é a capacidade calorífica por mol da substância e é uma propriedade intensiva.

A capacidade calorífica específica, conhecida como calor específico, é a capacidade calorífica da substância dividida pela sua massa, geralmente em gramas. Tal propriedade térmica pode ser usada para relacionar a variação de energia interna de um sistema com a variação da temperatura. Uma grande capacidade calorífica faz com que, para uma certa quantidade de calor, seja pequena a elevação da temperatura da amostra. Numa transição de fase, por exemplo, na ebulição da água, a temperatura não se altera, embora se forneça calor ao sistema, pois a energia é utilizada para promover a transição de fase, endotérmica nesse caso, e não para a elevação da temperatura. Portanto, na temperatura de transição de fase a capacidade calorífica da amostra é infinita.

Cada substância tem um calor específico característico que representa a habilidade que a substância tem para absorver ou perder calor com a variação da temperatura. O calor específico é definido como a quantidade de calor (ganha ou perdida) necessária para mudar a temperatura de 1g da substância em 1°C. Os dados apresentados no quadro a seguir mostram que a água apresenta alto calor específico.

A água é um constituinte essencial de toda a matéria viva e do nosso planeta. Devido ao seu alto calor específico nosso organismo pode absorver ou perder calor com as mudanças de temperatura, sem ameaçar a vida. Nosso corpo faz um controle cuidadoso de sua temperatura, tanto em climas quentes, quando a temperatura flui para dentro do nosso corpo, como em climas frios,

quando perdemos calor. Essa propriedade impede variações bruscas na temperatura da água, que com isso tende a manter a temperatura do organismo constante mesmo quando há uma variação brusca na temperatura do ambiente.

**Calor específico de algumas substâncias a 298 K**

Substância	Calor específico (J/g K)
H <sub>2</sub> O(l)	4,18
H <sub>2</sub> O(s)	2,03
CH <sub>4</sub> (g)	2,20
CO <sub>2</sub> (g)	0,84
Al(s)	0,90
Fe(s)	0,45
Hg(l)	0,14

Fonte: Elaborado pelas autoras a partir de dados de Brown et al. (2005).

## Densidade

Uma importante propriedade física das substâncias, utilizada para caracterizar líquidos, é definida como a quantidade da massa na unidade de volume. É comumente expressa em gramas por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>). Uma consequência da ligação hidrogênio é a diferença entre a densidade da água líquida e da água no estado sólido (gelo). Na maioria das substâncias, no estado sólido as moléculas estão mais compactas do que no estado líquido e como consequência o estado sólido apresenta densidade maior que o líquido. No entanto, com a água a densidade da fase sólida é menor que na fase líquida, como apresentado próximo quadro. A água tem densidade máxima de 1g/cm<sup>3</sup> a 3,98°C, ou seja, na fase líquida. A menor densidade do gelo em relação à água líquida é explicada pelas ligações hidrogênio entre as moléculas de água. Enquanto na fase líquida as interações são aleatórias, quando a água congela as moléculas se organizam em estrutura aberta ordenada que possibilita o máximo de ligações de hidrogênio entre as moléculas que formam o sólido.

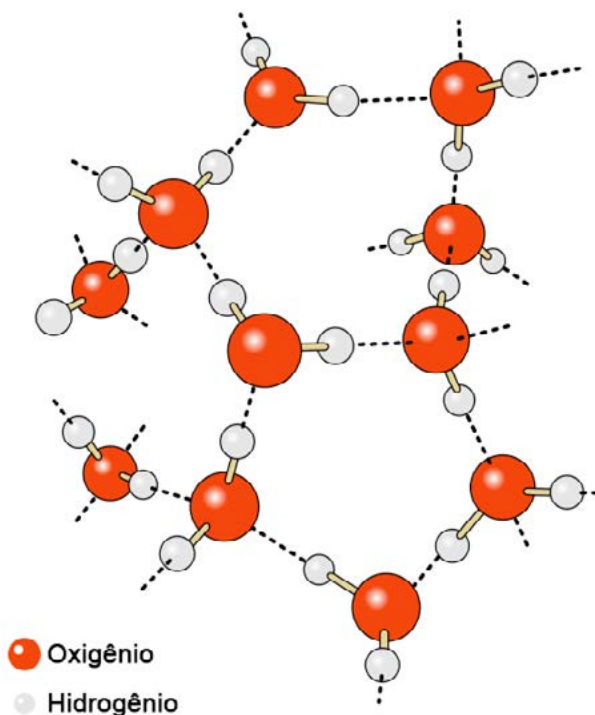
O comportamento peculiar da densidade da água tem profunda influência sobre a vida na Terra. Em locais de clima frio, quando a água dos rios con-

gelam a camada de gelo fica na superfície, isolando o restante que permanece líquido. No congelamento da água, há expansão da fase sólida com formação de canais hexagonais com gases dissolvidos no seu interior, apresentando o gelo propriedades de isolante térmico.

#### Densidade da água a várias temperaturas

Temperatura (°C)	Estado	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Características
0,00	sólido	0,9170	Expande em 10% o seu volume devido ao arranjo das moléculas na estrutura cristalina do gelo, formando canais hexagonais
0,00	líquido	0,9998	
3,98	líquido	1,0000	Os canais hexagonais se desfazem
10	líquido	0,9997	Aumenta a energia cinética das moléculas e o espaçamento intermolecular
25	líquido	0,9971	
100	líquido	0,9584	

Fonte: Elaborado pelas autoras a partir de dados de Sienko; Plane (1976).



Arranjo das moléculas de água no retículo cristalino do gelo

## *Tensão superficial*

Os líquidos tendem a adotar formas que minimizam sua área superficial, de modo que o número máximo de moléculas fica no interior da fase líquida, envoltas pelas moléculas vizinhas e interagindo com elas. Devido a essas forças coesivas, as gotículas de líquido tendem a ser esféricas. No entanto, outras forças competem com a tendência do líquido em adquirir essa forma ideal, em particular as forças da gravidade terrestre, que tendem a achatar as esferas (gotas), e forças adesivas de superfície, que fazem a água ascender num capilar de vidro ficando com a superfície curva no interior do mesmo.

A medida da tensão superficial é a energia necessária para aumentar a área superficial de um líquido em quantidade unitária. A tensão superficial sur-

ge porque as moléculas da superfície tendem a permanecer juntas, devido à interação entre as moléculas no líquido serem maiores que entre as moléculas do líquido e o ar (apolar). As moléculas no líquido são igualmente atraídas pelas suas vizinhas enquanto as moléculas da superfície são atraídas para o interior do líquido. Essa propriedade confere à superfície do líquido a característica de uma fina membrana elástica e invisível.

Essa propriedade também nos permite polir com fogo rebarbas de tubo de vidro em laboratório. À medida que o vidro amolece, as rebarbas pontiagudas tornam-se arredondadas devido às forças atrativas dentro do vidro que tendem a reduzir a área superficial.

A magnitude da tensão superficial depende:

- a) da força de atração entre as moléculas, pois forças de atração grande resultam em grande tensão superficial;
- b) da temperatura, pois a elevação da temperatura diminui a eficiência das forças de atração intermoleculares e diminui a tensão superficial.

A [tensão superficial da água](#) é elevada em virtude da forte interação entre suas moléculas. As forças de interação que mantém as moléculas de um líquido reunidas são chamadas de forças de coesão. As forças atrativas que unem uma substância à superfície de outra são chamadas de forças adesivas. A alta tensão superficial da água é importante na fisiologia das células e controla certos fenômenos de superfície.

**Tensão superficial de alguns líquidos determinadas a 293 K**

Líquido	Tensão superficial ( $\gamma$ ) (mN m <sup>-1</sup> )
Benzeno	28,88
Tetracloreto de carbono	27,0
Metanol	22,6
Hexano	18,4
Água	72,8 58,0 (373 K)
Mercúrio	472

Fonte: Elaborado pelas autoras a partir de dados de Atkins; Paula (2008).



### *Decréscimo da temperatura de fusão com aumento da pressão*

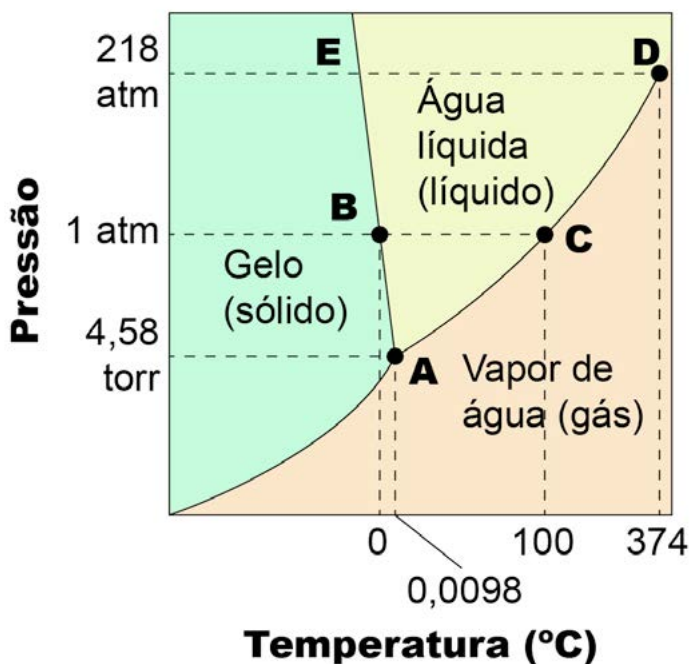
A facilidade com que muitos líquidos e sólidos passam de um estado para outro são determinadas pelas suas propriedades químicas como as interações intermoleculares e o arranjo dos átomos ou moléculas no estado sólido. O diagrama de fase da água (cf. próxima ilustração) representa graficamente as condições sob as quais ocorre o equilíbrio entre os diferentes estados da matéria e identifica também a fase que uma substância se apresenta em determinadas condições de temperatura e pressão. A curva “A – E” representa a variação do ponto de fusão do gelo com o aumento da pressão. Para a maioria das substâncias, essa curva é ligeiramente inclinada para a direita, pois o sólido é mais denso que o líquido e um aumento de pressão favorece a fase sólida, que é mais compacta. No caso da água, essa curva apresenta leve inclinação para a esquerda, pois, como visto anteriormente, a água no estado sólido é menos densa que ela líquida e, nesse caso, um aumento de pressão favorecerá a fase líquida.

A curva “A – D” representa o comportamento da pressão de vapor em função do aumento da temperatura, ou seja, o equilíbrio líquido-vapor.

O ponto A representa o ponto triplo da água que ocorre a  $0,0098^{\circ}\text{C}$  e a  $4,58\text{ mmHg}$ . Nesse ponto coexistem as fases sólida, líquida e gasosa. Ele indica que para se ter água líquida, a sua pressão tem que ser maior que  $4,58\text{ mmHg}$ . Abaixo desse valor, a curva representa o equilíbrio sólido-vapor da água, ou seja, a sublimação que ocorre a pressões muito baixas.

A uma atmosfera de pressão o ponto B representa o ponto de fusão normal que é  $0^{\circ}\text{C}$ , e o ponto C representa o ponto de ebulição normal que é  $100^{\circ}\text{C}$ . O ponto D representa o ponto crítico: a temperatura crítica da água é de  $374^{\circ}\text{C}$  e a pressão crítica  $218\text{ atm}$ ; ele indica a temperatura e pressão acima das quais não se distinguem mais as fases líquida e vapor.

Diagrama de fases da água:



Fonte: Brown et al. (2005)

### Água como solvente

Em nível microscópico não podemos esquecer quão importante são a constituição e a geometria da molécula de água. Sendo constituída por dois átomos de hidrogênio ligados a um de oxigênio, com um ângulo de  $104^{\circ}4'$ , e considerando também a diferença de eletronegatividade entre os átomos de H e O, a molécula de água é um dos líquidos mais polares.

Por meio das interações intermoleculares, por ligações hidrogênio, a água é capaz de solubilizar grande quantidade de compostos moleculares como os açúcares e ser miscível com grande quantidade de solventes como os alcoóis e cetonas.

A água dissolve bem compostos iônicos como o sal de cozinha, cuja unidade formal é representada por NaCl, e compostos moleculares como a sacarose, cuja fórmula molecular é  $C_6H_{12}O_6$ .

A água é um dos líquidos que apresentam alta constante dielétrica, atualmente denominada de permissividade relativa ( $\epsilon_r$ ). A permissividade relativa é dada pela razão entre a permissividade em determinado solvente e a permissividade no vácuo, ou seja,  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$  (sendo  $\epsilon$  a permissividade do meio e  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo). O valor da permissividade no vácuo ( $\epsilon_0$ ) é de  $8,854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ . A constante dielétrica pode ter efeito significativo sobre a intensidade das interações dos íons em solução. Íons não interagem tão fortemente em solvente com alta permissividade relativa como a água, que tem  $\epsilon_r = 80$  a 293 K, como o faz em solvente com baixa permissividade relativa como o etanol, que possui  $\epsilon_r = 25$  a 293 K. Sua constante dielétrica só é menor que a do HCN e  $H_2O_2$  (Atkins; Paula, 2008).

A constante dielétrica de uma substância é grande se as suas moléculas forem polares ou muito polarizáveis. A água, devido a sua alta constante dielétrica, dissolve bem compostos iônicos mantendo os íons solvatados separados em solução aquosa. Pela sua capacidade de formação de ligações hidrogênio é responsável pela solubilização de compostos orgânicos como a sacarose, o etanol, o ácido acético, a acetona, os açúcares etc. (Nos dois links seguintes, temos a representação das interações interpartículas envolvidas no processo de dissolução de compostos iônicos e moleculares em água; no [primeiro link](#), uma ilustração da solubilização do NaCl em água; no [segundo link](#), uma ilustração da solubilização do etanol em água.)

A sua grande capacidade de dissolver compostos iônicos e moleculares é preocupante, pois a água acaba sendo o destino final de todo poluente lançado, não apenas diretamente na água, mas também no ar e no solo.

## 20.2. Distribuição de água no planeta

A hidrologia é o estudo do movimento, distribuição e qualidade da água em toda a Terra. O estudo da distribuição de água é a hidrografia. O estudo da

distribuição e circulação de águas subterrâneas é a hidrogeologia, das geleiras é a glaciologia, das águas interiores é a limnologia e da distribuição dos oceanos é a oceanografia. A eco-hidrologia é o estudo dos processos ecológicos relacionados com hidrologia (Press et al., 2006).

Como verificamos, a água possui muitas propriedades incomuns que são críticas para a manutenção da vida. Apresenta-se como um excelente solvente e possui alta tensão superficial. A água pura tem valores de densidade menor ao arrefecer que ao aquecer. Também devemos destacar que por ser uma substância estável na atmosfera, desempenha um papel importante como absorvente da radiação infravermelha, crucial na atenuação do efeito estufa da atmosfera. A água também possui um calor específico peculiarmente alto que desempenha um importante papel na regulação não apenas da temperatura corpórea como também do clima global.

Toda água do planeta está em contínuo movimento cíclico entre as reservas sólida, líquida e gasosa. Entretanto, a fase de maior interesse é a líquida, que é fundamental para satisfazer as necessidades do homem e de todos os outros organismos animais e vegetais. Os componentes do ciclo hidrológico são (Tundisi, 2003):

- Precipitação: água adicionada à superfície da terra a partir da atmosfera na forma líquida (chuva) ou sólida (neve ou gelo).
- Evaporação: processo de transferência da água da fase líquida para a fase gasosa (vapor d'água). A maior parte da evaporação ocorre a partir dos oceanos.
- Transpiração: processo de perda de vapor d'água pelas plantas para a atmosfera.
- Infiltração: processo pelo qual a água é absorvida pelo solo.

- Percolação: processo pelo qual a água entra no solo e nas formações rochosas até o lençol freático.
- Drenagem: movimento de deslocamento da água nas superfícies, durante a precipitação.

A água doce é elemento essencial ao consumo humano e ao desenvolvimento de suas atividades industriais e agrícolas, além de ser de vital importância aos ecossistemas tanto vegetal quanto animal. A distribuição de água no planeta não é homogênea; veja a seguir o suprimento renovável de água por grandes regiões do planeta.

**Distribuição do suprimento renovável de água**

Região	Água doce (%)
América do Sul	27
Ásia	26
América do Norte	15
África	11
União Soviética	11
Europa	5
Oceania	5
Mundo	100

Fonte: Elaborado pelas autoras a partir de dados consultados em Tundisi (2003).

O Brasil possui grande disponibilidade hídrica, 17% do total mundial, ou seja, de cada 100 litros de água disponível no mundo 17 litros estão em nosso país, distribuída de forma desigual em relação à densidade populacional. A água disponível no território nacional apresenta-se distribuída da seguinte forma: 64% na Amazônia e 36% no restante do país, onde se encontra 95% da população (Rocha et al., 2009).

Além de servir como bebida, a água é utilizada pelo homem para múltiplas finalidades. O percentual de consumo mundial de água distribuídos por

setores de atividades apresenta-se assim distribuído: 10% para consumo residencial, 20% para consumo industrial e 70% usado na agricultura (irrigações).

Deve-se repensar com responsabilidade em cada litro de água que se utiliza, pois sabe-se que a cada dia seu acesso se torna mais difícil e a água de qualidade mais escassa.

O problema da contaminação das águas aliado ao aumento de consumo contribuem para a falta de água potável para a população. Atualmente, a população mundial consome cerca de 50% dos recursos hídricos acessíveis, e estima-se que em 2025 este consumo será por volta de 75%. A última avaliação do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) identifica 80 países com sérias dificuldades para manter a disponibilidade de água (quantidade e/ou qualidade). Esses 80 países representam 40% da população mundial (Tundisi, 2003).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece 300 litros de água potável por dia como a quantidade mínima necessária para a vida de um ser humano. Considerando, hoje, o consumo diário de 6 bilhões de pessoas existentes no planeta, precisamos de aproximadamente 1,8 trilhões de litros por dia para atender a população mundial. Com o aumento populacional e a escassez mundial da água, a OMS passa a estabelecer a quantidade de 50 litros de água potável por dia como necessária para atender às necessidades de uma pessoa considerando os seguintes usos: 5 litros para a ingestão diária direta; 20 litros para higiene e saneamento, 15 litros para banho e 10 litros para a preparação de alimentos (Rocha et al., 2009).

Desde o século XX, tem ocorrido um aumento substancial e constante do consumo de água. Os Estados Unidos é um dos maiores usuários de água do planeta; no período entre 1950 e 1985, seu uso de água triplicou, indo de 129 bilhões para cerca de 341 bilhões de litros por dia. Depois de 5 anos, ou seja, em 1990, esse número foi para 1,263 trilhão de litros por dia (Press et al., 2006). Os países desenvolvidos começaram a enfatizar a necessidade de um uso mais eficiente desse recurso.

Além dos problemas relacionados com a escassez de água, intensifica-se cada vez mais aqueles relacionados com a sua qualidade. A diminuição da qualidade agrava o problema da escassez; com isso, os países desenvolvidos e

aqueles em desenvolvimento, como o Brasil, começam a perceber a extrema necessidade de um uso mais eficiente da água, recurso este classificado agora como finito.

As avaliações sobre a água, sua disponibilidade e seu papel no desenvolvimento estão mostrando a necessidade de mudanças substanciais na direção do planejamento e gerenciamento dos recursos hídricos com relação às águas de superfície e subterrânea (Braga et al., 2006; Grassi, 2001).



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 21

### Poluição das águas

Neste capítulo, continuaremos com os estudos sobre a hidrosfera, mas focando nos problemas ambientais relacionados com a poluição das águas.

Entende-se por poluição das águas a alteração de suas características por quaisquer ações ou interferências naturais ou provocadas pelo homem que confere à mesma aspectos indesejados. A poluição está associada ao uso que se faz da água e deve-se considerar que mesmo a água com aparência satisfatória pode conter substâncias tóxicas ou microrganismos patogênicos que tornam seu uso inviável, ao mesmo tempo que águas com aspecto desagradável podem ter determinadas utilizações.

Os termos poluição e contaminação são às vezes utilizados como sinônimos erroneamente, já que são conceitualmente diferentes. A contaminação refere-se à presença na água de substâncias ou microrganismos nocivos à saúde que não causam desequilíbrio ecológico ao ambiente aquático. A poluição refere-se à ocorrência de espécies químicas ou a fatores físicos, como calor excessivo nos corpos de água, que podem levar a desequilíbrios ecológicos sem que isso signifique necessariamente restrições ao seu consumo pelo homem.



Os poluentes e contaminantes são introduzidos no meio aquático por fontes pontuais ou difusas. As fontes pontuais são localizadas e, por isso, facilmente identificadas, como efluentes domésticos e industriais, derramamentos acidentais, atividades de mineração, enchentes etc.

As fontes difusas são aquelas que não têm um ponto específico de lançamento e ocorrem ao longo das margens dos rios, como substâncias provenientes de práticas agrícolas, residências dispersas, deposições atmosféricas, enxurradas em solo etc. (Rocha et al., 2009).

Os poluentes são classificados de acordo com sua natureza e com os principais impactos causados pelo seu lançamento no meio aquático, conforme descrito a seguir.

### 21.1. Contaminação biológica

Deve-se à presença de microrganismos patogênicos, especialmente na água potável. Acredita-se que aproximadamente 4 bilhões de pessoas no mundo não têm acesso a água potável tratada e 2,9 bilhões de pessoas vivem em áreas sem coleta ou tratamento de esgoto. Muitas doenças como a cólera, febre tifoide, diarreia, hepatite A, são transmitidas por microrganismos presentes na água. A presença de bactérias, vírus, larvas, parasitas e coliformes fecais nas águas são resultado da precariedade ou falta de saneamento básico das cidades.

O controle ou a desinfecção é simples e feita por meio da fervura da água ou pela adição de hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ).

### 21.2. Poluentes orgânicos recalcitrantes ou refratários

Essa classe de poluentes inclui principalmente os compostos orgânicos sintéticos não biodegradáveis ou aqueles que apresentam taxa de biodegradação muito lenta. O impacto introduzido por esses compostos está associado à

sua toxicidade. Eles não causam a diminuição do oxigênio dissolvido na água em função da baixa taxa de biodegradação apresentada.

Recomenda-se a leitura do [anexo 4](#) que contém informações importantes para o estudo dos poluentes orgânicos persistentes (POP).

Alguns exemplos de compostos orgânicos dessa natureza são tratados a seguir.

## ***Petróleo***

O petróleo é composto por uma mistura de vários compostos orgânicos que apresentam diferentes taxas de biodegradabilidade e toxicidade para muitos organismos. A poluição por petróleo afeta principalmente os oceanos nas etapas de extração e transporte do mesmo. São derramadas 600 mil toneladas de petróleo em acidentes ou descargas ilegais e nas plataformas de exploração.

Entre os principais impactos causados ao ambiente estão: a formação de uma película de petróleo na superfície da água que dificulta a troca gasosa com o ar, a vedação dos estômatos das plantas e órgãos respiratórios dos animais e a ação de substâncias tóxicas nele contidas para muitos organismos.

Os oceanos são importantes na manutenção das condições favoráveis para a vida do planeta, respondendo por 16% da oferta de proteína animal disponível. A fotossíntese realizada por fitoplânctons e por outras plantas marinhas produz oxigênio,  $O_2(g)$ , que é liberado para a atmosfera, consome gás carbônico,  $CO_2(g)$ , que é retirado da atmosfera. O  $CO_2(g)$  é arrastado por correntes profundas demorando séculos para retornar à atmosfera. Os oceanos são importantes fixadores de gás carbônico, contêm 20 vezes mais  $CO_2(g)$  do que o que há em todas as florestas do mundo e em outras biomassas terrestres.

Se o fitoplâncton desaparecer dos oceanos por efeito da poluição por petróleo, que impede a entrada de luz e a realização da fotossíntese, teremos decréscimo da concentração de  $O_2(g)$  e excesso de  $CO_2(g)$  na atmosfera, além da elevação na temperatura do planeta e desequilíbrio nos ecossistemas.

### *Detergentes sintéticos*

Esse poluente causa maior impacto nas águas interiores (dos rios e lagos) do que nas águas oceânicas, sendo em geral mais tóxicos para os peixes do que para o homem. São introduzidos nos corpos de água por esgoto doméstico não tratado. Causam desequilíbrio ambiental, uma vez que formam uma camada de moléculas de detergente na interface ar-água, afetando a troca de gases entre o ar e a água diminuindo a tensão superficial da água e afetando a vida de insetos que dependem dessa propriedade para sobreviver. Além disso, os detergentes contêm em sua composição polifosfatos que contribuem para a eutrofização das águas dos rios e lagos. Podem conter também outras substâncias, como enzimas que degradam gorduras, que podem afetar a vida dos organismos aquáticos.

### *Defensivos agrícolas*

Os defensivos agrícolas são uma classe de compostos sintéticos e na sua maioria recalcitrantes. A contaminação dos corpos de água por esses compostos são atribuídas às más práticas de aplicação nas lavouras. Parcela considerável do total aplicado nos campos agriculturáveis atinge, principalmente, rios e lagos por meio de correntes atmosféricas. Agricultores fazem o despejo de restos de soluções e lavagem dos equipamentos utilizados na aplicação de forma inadequada. Fazem também a aplicação fora das normas, sendo que o excesso que permanece no solo é carregado aos rios pela ação erosiva das chuvas. Deve-se destacar que a mata ciliar dos rios desempenha papel importante na retenção desse material carregado pela erosão das chuvas, protegendo o aporte dos agroquímicos nas águas por essa via.

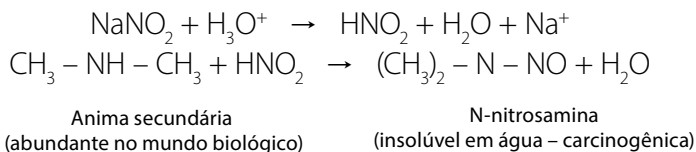
Muitos desses compostos são resistentes à biodegradação, são estáveis, entram na cadeia alimentar e podem ser mutagênicos, cancerígenos ou teratogênicos.

### 21.3. Poluição por fertilizantes agrícolas

O excesso de fertilizantes agrícolas, à base de sais de nitrogênio e fósforo, aplicados nos campos chega aos corpos de água de superfície e subterrânea, principalmente pela ação das chuvas. O excesso desses nutrientes leva ao crescimento excessivo e acelerado de alguns organismos aquáticos, como as algas macroscópicas, inviabilizando determinados usos dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Esse fenômeno, conhecido como eutrofização das águas, é perceptível pela coloração verde em função do excesso de algas na água que causa uma série de desequilíbrios no ambiente aquático. As algas cobrem a superfície prejudicando a difusão do oxigênio atmosférico na água. Impede também a entrada de luz, diminuindo a atividade fotossintética que leva a um decréscimo na concentração de oxigênio, com consequente morte de peixes e putrefação anaeróbica das algas liberando substâncias com odor desagradável, como o  $\text{H}_2\text{S}$ .

Nitrato em água é também prejudicial à saúde de crianças abaixo de seis meses. Quando presente no meio sanguíneo provoca a redução da habilidade da hemoglobina transportar  $\text{O}_2$ . A biomolécula hemoglobina contém  $\text{Fe(II)}$  que se liga reversivelmente ao  $\text{O}_2$ . O trato intestinal de crianças é favorável às bactérias redutoras de nitrato, formando nitrito, que com o aumento da concentração no meio biológico promove a oxidação do íon ferroso,  $\text{Fe(II)}$ , do grupo heme da hemoglobina, formando o íon férrico,  $\text{Fe(III)}$ , e assim a meta-hemoglobina, que perde a capacidade de complexar  $\text{O}_2$ , doença chamada de meta-hemoglobinemia.

Sob as condições ácidas do estômago, o nitrito pode ser convertido em ácido nitroso, que reage com aminas secundárias presente no organismo formando as N-nitrosaminas.

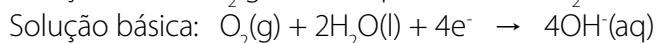
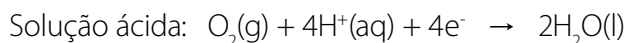


## 21.4. Poluentes orgânicos biodegradáveis

A origem antrópica desses poluentes é o despejo de esgotos domésticos sem tratamento prévio em corpos de água. A matéria orgânica biodegradável, constituída principalmente por proteínas, carboidratos e gorduras, será degradada pelos microrganismos decompositores aeróbicos ou anaeróbicos. Se houver oxigênio dissolvido no meio, há explosão na população de microrganismos que consomem oxigênio, como bactérias aeróbicas, com formação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e os átomos de N e S das proteínas vão a sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), respectivamente. Se o consumo de oxigênio for maior que a capacidade do meio em repô-lo, haverá seu esgotamento e a inviabilidade da existência de vida para os peixes e outros organismos aeróbicos. Na ausência de oxigênio dissolvido no meio, a decomposição será anaeróbica com formação de: gás metano ( $\text{CH}_4$ ), gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ) ou íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) prioritariamente. Aqui tratamos o impacto devido ao despejo de esgotos domésticos em corpos de água como o responsável pelo decréscimo da concentração do oxigênio dissolvido na água, e não pela presença de substâncias tóxicas nesses despejos.

## 21.5. Oxigênio presente na água

$\text{O}_2$  dissolvido é o agente oxidante mais importante em águas naturais, ocorrendo sua redução, passando do estado de oxidação zero a -2. O processo está representado nas semirreações apresentadas a seguir:



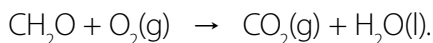
O fornecimento de  $O_2$  se dá, por atividade fotossintética e por difusão para a fase aquosa, do oxigênio presente na atmosfera através da superfície líquida atingindo-se o equilíbrio  $O_2(g) \rightleftharpoons O_2(aq)$ , sendo a constante de equilíbrio a constante da Lei de Henry ( $K_H$ ), que determina a quantidade de oxigênio dissolvido em função da pressão parcial do oxigênio ( $P_{O_2}$ ) e da temperatura.

$$[O_2] = K_H \times P_{O_2}$$

Tendo a pressão parcial de  $O_2$  no ar seco,  $P_{O_2} = 0,21$  atm, e o valor de  $K_H$  em dada temperatura, pode-se calcular a quantidade de oxigênio dissolvido na água naquela temperatura.

Alguns fatores como poluição térmica, presença de matéria orgânica e microrganismos aeróbicos em excesso, diminuem a concentração do oxigênio dissolvido ( $O_2(aq)$ ). No caso de haver um consumo de oxigênio muito rápido, a reposição é lenta e torna-se ineficiente. O déficit de oxigênio é calculado pela quantidade de oxigênio em mg/L para se ter a saturação a uma certa temperatura.

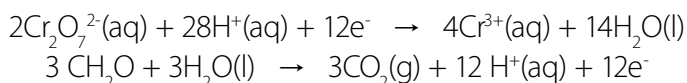
Quanto maior a quantidade de matéria orgânica disponível, maior será a população de microrganismo, e maior, portanto, a quantidade de oxigênio de que necessitam. Por isso dizemos que quanto maior for a quantidade de matéria orgânica introduzida na água, maior será a quantidade de oxigênio que é consumido. Ou seja, a capacidade da matéria orgânica, presente na água, em consumir  $O_2$  é chamada de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), porque se realiza por meio de atividade biológica ou bioquímica de oxidação da matéria orgânica genérica, indicada por  $CH_2O$ , representada pela equação:



Determina-se a quantidade de  $O_2(aq)$  antes e após um período de 5 dias em que a amostra fica selada no escuro ( $DBO_5$ ).

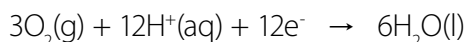
A melhor maneira de quantificar os poluentes orgânicos é fazê-lo pelo oxigênio requerido para sua oxidação. Neste particular, faz-se distinção entre a DBO e a Demanda Química de Oxigênio (DQO).

A DQO é determinada por meio de uma reação com oxidantes energéticos fortes, como o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) em meio ácido ou o dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) em solução aquosa acidificada com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Frequentemente é utilizado o dicromato de potássio, cuja equação de redução do mesmo e da oxidação da matéria orgânica é apresentada a seguir:



Na análise, adiciona-se um excesso de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e a solução resultante é re-trotitulada com  $\text{Fe}^{2+}$  até o ponto final.

Na oxidação por microrganismos aeróbicos, estes utilizam o oxigênio como fonte oxidante:



Para calcular a DQO, deve-se considerar que 3 mols de  $\text{O}_2$  oxida 3 mols de C, enquanto 2 mols de dicromato oxida 3 mols de C. Portanto, o número de mol de  $\text{O}_2$  requerido na oxidação é 1,5 vezes ( $3/2$ ) o número de mol de dicromato utilizado. A vantagem da DQO é de ser um método mais rápido que a DBO.

Águas poluídas com resíduos de animais, alimentos ou esgoto apresentam demanda de  $\text{O}_2$  superior à solubilidade de equilíbrio do oxigênio. Como resultado, há um rápido decréscimo da concentração de  $\text{O}_2(\text{aq})$ , com a consequente mortandade de peixes e outros organismos aquáticos.

**Sugestão de atividade:** Uma amostra de 25 mL de água de rio foi titulada com  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,0010 mol  $\text{L}^{-1}$ , necessitando de 8,3 mL para atingir o ponto final. Qual é a Demanda Química de Oxigênio, em miligramas de  $\text{O}_2$  por litro de amostra?

## 21.6. Contaminação por metais tóxicos

Tão problemáticos quanto os poluentes orgânicos, os poluentes inorgânicos constituem-se basicamente dos metais tóxicos: cobre (Cu), zinco (Zn), cromo (Cr), chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), níquel (Ni), estanho (Sn), arsênio (As) e seus derivados. Os metais presentes na litosfera podem ciclar no ambiente tanto como resultado de atividade geológica quanto de atividade humana.

Através dos tempos, muitos sais desses metais têm sido retirados naturalmente das rochas num processo de lixiviação, indo se acumular nos lagos, rios e oceanos. Apesar disso, a concentração natural dos cátions dos metais tóxicos nesses corpos de água nunca chega a ser tóxica, porque há na água substâncias (ácidos orgânicos) que se combinam com determinadas espécies iônicas desses metais, formando compostos inofensivos chamados quelatos, que acabam por sedimentar-se.

Porém, a intensificação das atividades industriais nos últimos 50 anos tem introduzido metais tóxicos nas águas numa quantidade muito maior do que a natural, causando poluição. A tabela a seguir mostra as principais indústrias que apresentam metais tóxicos, em quantidade significativa, nos seus efluentes líquidos.

A ação prejudicial é muito diversificada. Entre os mais perigosos estão o mercúrio, o cádmio, o chumbo e o arsênio. A toxicidade depende da forma química do elemento, isto é, de sua especiação. As formas insolúveis passam através do corpo humano sem causar grandes danos. As formas mais tóxicas são aquelas que causam doenças imediatas ou morte, e aquelas que podem passar através da membrana protetora do cérebro ou da que protege o feto em desenvolvimento.

Tomemos como exemplo o mercúrio. Ele é o mais volátil de todos os metais e seu vapor é altamente tóxico, difunde-se dos pulmões para a corrente sanguínea, penetra no cérebro e o resultado é um grave dano ao sistema nervoso central, que se manifesta por dificuldades na coordenação, na visão e no sentido do tato. O íon de mercúrio  $\text{Hg}^{2+}$  é a espécie menos tóxica, não atravessa as membranas biológicas, mas pode causar danos ao rim e ao fígado. O metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) é sua forma mais tóxica, pois pode atravessar tanto a barreira



do cérebro quanto a barreira placentária humana, apresentando duplo risco. A espécie  $\text{Hg}_2^{2+}$  é a menos tóxica porque forma o sal insolúvel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  no estômago. A Organização Mundial da Saúde (OMS) limita em 0,001mg/L a quantidade máxima de mercúrio na água.

**Indústrias que liberam metais tóxicos nos seus efluentes industriais**

Ramo industrial	Metal tóxico							
	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Papel		x	x	x	x	x		x
Petroquímica	x	x		x	x		x	x
Fertilizantes	x	x	x	x	x	x		x
Refinarias de petróleo	x	x	x		x	x		x
Usinas siderúrgicas	x	x	x	x	x	x	x	x

Fonte: Elaborado pelas autoras a partir de dados de Magossi; Bonacella (1990).

Os metais apresentam-se como poluentes da água e como contaminantes de nossos alimentos. São, em sua maioria, transportados por via aérea, seja como gases ou adsorvidos em material particulado em suspensão, e a deposição ocorre por via seca ou úmida por meio das águas das chuvas. Os aterros sanitários também contribuem para a contaminação de águas subterrâneas, córregos e riachos; a mineração e o garimpo também poluem rios e mares. Os oceanos recebem aproximadamente 400 mil toneladas de metais tóxicos sendo cerca de 80 mil toneladas só de mercúrio (Baird, 2002).

Uma sugestão para se fazer com os alunos em sala de aula é uma pesquisa das formas tóxicas do chumbo, arsênio e cádmio.

Embora o vapor de mercúrio seja altamente tóxico, em geral os metais na sua forma de elementos livre condensados não são particularmente tóxicos. Algumas formas catiônicas são tóxicas e também quando ligados a cadeias carbônicas curtas. Do ponto de vista bioquímico, o mecanismo de ação tóxica deriva da forte afinidade dos cátions metálicos pelo enxofre presente nos grupos sulfidrílicos (-SH) presentes em proteínas de importância para o ser vivo e, também, no centro catalítico de certas enzimas que controlam velocidade de reações metabólicas importantes. A ligação metal-enxofre afeta a função biológica da proteína e a ação catalítica da enzima, por meio de inibição específica,

afetando assim a saúde humana e, nos casos irreversíveis, pode ser fatal ao ser vivo. A reação dos cátions metálicos  $M^{2+}$ , onde M é Hg, Pb ou Cd (metais pesados), com os grupos sulfidrílicos de proteínas e de enzimas produzem sistemas estáveis como  $R-S-M-S-R$  que é análoga a reação do composto inorgânico simples  $H_2S$  com os cátions metálicos produzindo o composto insolúvel  $MS$ , o que explica o envenenamento do ser vivo.

Um tratamento comum para o envenenamento agudo causado por metais tóxicos consiste na administração de um composto que forma um complexo mais estável com o metal, ou seja, atrai o metal de maneira mais forte que a enzima, sendo o complexo solubilizado no meio fluido biológico e excretado pelo organismo por vias naturais. Um composto muito utilizado no tratamento de envenenamento por mercúrio e chumbo, na Segunda Guerra Mundial, foi o BAL (Bristh Anti Lewisite) (descoberto pelos cientistas britânicos), cuja fórmula molecular é  $CH_2(OH)CH(SH)CH_2(SH)$ . Como pode ser visto, tal molécula contém dois grupos  $-SH$  que complexam com o cátion divalente, mais estável, ou seja, retiram (ou capturam) o cátion do meio biológico revertendo assim o processo de inibição ou envenenamento (tal efeito acontece nos casos de reações reversíveis de inibição enzimática). Outro composto utilizado é o sal de cálcio do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), que também forma complexo solúvel, no meio aquoso, com a maioria dos íons metálicos (Baird, 2002).

## 21.7. Bioacumulação e biomagnificação

Os organismos, principalmente os aquáticos, podem apresentar dois tipos de comportamento em relação aos metais (íons) e aos compostos orgânicos persistentes, a saber: (i) são sensíveis à presença de determinado metal no meio, ocorrendo a ação tóxica ao organismo; ou (ii) não são sensíveis, mas bioacumulam, potencializando seu efeito nocivo ao longo da cadeia alimentar e colocando em risco os seres vivos, inclusive o humano, situados no topo da cadeia alimentar, por meio de biomagnificação.

Bioacumulação é o processo no qual os organismos ou seres vivos (inclusive humanos) podem adquirir contaminantes mais rapidamente do que seus corpos podem eliminá-los.

Biomagnificação é definido como o aumento na concentração de um contaminante a cada nível da cadeia alimentar. Esse fenômeno ocorre porque a fonte de alimento para organismos de um nível superior na cadeia alimentar é progressivamente mais concentrada.

Substâncias orgânicas hidrofóbicas, como muitos agroquímicos, e compostos organometálicos de mercúrio e de chumbo são encontrados em concentrações relativamente altas em tecidos de peixes (relativamente grandes) e outros animais aquáticos. Esses compostos possuem características não polares e, portanto, afinidade por meio apolar. Com isso, solubilizam-se onde se encontram os lipídios (gordura, membranas celulares etc.), não sendo excretados ou possuindo baixa taxa de eliminação, resultando então em sua bioconcentração nos tecidos dos peixes.

O Hg, quando presente no meio aquoso, entra na cadeia alimentar, sendo metabolizado na sua forma mais tóxicas (metil-mercúrio,  $\text{CH}_3\text{Hg}$ ) e, assim, entra na cadeia trófica chegando aos seres humanos. Os peixes e outros organismos aquáticos (relativamente maiores que os que lhe servem como fonte alimentícia) podem concentrar mercúrio 3 mil vezes a mais do que o encontrado nas águas (de lagos, rios, mares etc.). Portanto, o ideal seria não consumir peixes provenientes de regiões poluídas (Baird, 2002).

## 21.8. Poluição físico-química

Vamos verificar como a alteração de parâmetros como a turbidez, presença de substâncias coloridas, aquecimento das águas, alteração do seu valor osmótico e alteração da acidez das águas, interferem no equilíbrio da vida no ambiente aquático.

A presença de material particulado em suspensão, que acarreta aumento de turbidez da água, assim como a presença de substâncias coloridas limitam a penetração da luz, restringindo a possibilidade de desenvolvimento de algas pelo decréscimo da capacidade fotossintética e, também, diminuindo a oxigenação das águas, levando à mortandade de peixes e outros organismos aquáticos. Em ambientes de turbidez muito elevada, peixes morrem asfixiados por

obstrução de seus órgãos respiratórios, as brânquias. Além disso, adsorvem e concentram os poluentes biológicos e os poluentes químicos.

A diminuição da solubilidade de  $O_2$  em água com o aumento da temperatura constitui um dos efeitos da poluição térmica de lagos e rios. O efeito é particularmente sério em lagos profundos, porque água morna é menos densa que água fria e tende a ficar na superfície diminuindo bastante a dissolução de oxigênio, conseqüentemente, impedindo a dissolução necessária de oxigênio nas camadas mais profundas, sufocando e levando à morte toda a vida aquática dependente de oxigênio. Para as águas de um rio na temperatura de  $10^{\circ}\text{C}$ ,  $19^{\circ}\text{C}$  e  $35^{\circ}\text{C}$ , temos que a concentração de oxigênio dissolvido é de  $11,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $9,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $7,0 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente.

As membranas em sistema biológicos e substâncias sintéticas, como o celofane, são semipermeáveis. Quando em contato com uma solução, elas permitem que determinadas moléculas passem através de seus poros e bloqueiem moléculas e íons maiores do soluto. Colocando a membrana entre duas soluções de diferentes concentrações as moléculas do solvente movimentam-se em ambos os sentidos pela membrana. Entretanto, a concentração do solvente é maior na solução contendo menos soluto, logo, a taxa na qual o solvente passa da solução menos concentrada para a mais concentrada é maior que a taxa no sentido oposto. Esse processo em que há um movimento das moléculas de solvente da solução menos concentrada para a mais concentrada é chamado de osmose. A osmose tem papel importante nos seres vivos. Colocando uma célula em um meio com concentração salina superior à do interior celular (solução hipertônica), a água se move para fora provocando o murchamento e morte da célula, do mesmo modo que se o meio extracelular for uma solução mais diluída, ou hipotônica, que o meio intracelular, o fluxo natural de solvente ocorre para o interior da célula até a equalização da pressão osmótica, provocando ruptura e morte celular por um processo chamado hemólise. Portanto, para manter a integridade das células do sangue, soluções injetadas no fluxo sanguíneo nas transfusões e alimentação intravenosa devem ser isotônicas com o sangue, o que significa dizer que devem ter a mesma pressão osmótica do sangue. A osmose também constitui a base da diálise.

O aumento da salinidade da água de um rio, provocado por despejos industriais e de esgoto, pode destruir grande número de seres, principalmente microscópicos. Em um animal de água doce, a concentração de sal no interior das células é superior à da água e há tendência da água entrar na célula continuamente, existindo também um mecanismo de expulsão sistemática do excesso de água do interior da célula. Esse equilíbrio entre a entrada e saída de água da célula é afetado quando se altera a concentração salina do meio.

A acidez da água também é outro fator que pode afetar a vida dos organismos aquáticos que são adaptados, em geral, a condições próximas da neutralidade. O pH da maior parte das águas naturais contendo organismos vivos está entre 6,5 e 8,5. Para níveis de pH abaixo de 4,0, todos os vertebrados, a maioria dos invertebrados e muitos microrganismos são destruídos. A fonte primária da acidez natural das águas é o  $\text{CO}_2(\text{g})$ , que reage com a água para formar ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), e a fonte primária de alcalinidade natural é o carbonato, proveniente de rochas. A causa provável de variações de acidez e alcalinidade natural é a poluição industrial.

Como verificado no capítulo 20, as moléculas da superfície da água estão sujeitas a uma atração unilateral, pois a atração pelas moléculas do líquido que estão abaixo é muito maior que a atração pelas moléculas de ar. As moléculas da película superficial são mais coesas entre si, originando o fenômeno da tensão superficial. A vida de grande número de seres aquáticos depende dessa película. Os detergentes, quando adicionados à água, formam uma película superficial reduzindo a força de coesão entre as moléculas de água, diminuindo a tensão superficial da mesma. As moléculas de água passam a ter maior poder de difusão ou penetração, penetram melhor nos tecidos das roupas e solubilizam óleos e gorduras. Os besouros aquáticos perdem suas bolhas de ar e os patos mergulham perecendo afogados. Os detergentes, também, aumentam a permeabilidade da membrana celular, fazendo com que as células mais expostas à água, como as brânquias dos peixes, percam muitos dos seus constituintes essenciais, por dissolução no meio, levando à morte dos mesmos.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 22

### A química da parte sólida da Terra

A Terra pode ser dividida em atmosfera, hidrosfera e litosfera. Nesse sentido, estudaremos cada uma das partes separadas, mas vale a pena lembrar que tudo está envolvido, pois como se discutiu anteriormente, a Química Ambiental é dinâmica.

Considerando-se que o estudo mais aprofundado da Terra é realizado dentro da Geologia, como sendo a ciência que trata da Terra, sua história, composição e estrutura interna e suas feições superficiais, apresenta-se um pequeno texto sobre a parte sólida da Terra, para contribuição ao entendimento da Química Ambiental e conteúdos químicos nela contidos.

Neste momento, não será apresentado como se originou o Sistema Solar ou a Teoria do Big Bang, mas apenas discutiremos sob o ponto de vista químico a parte sólida da Terra.

Resumidamente, a Terra possui o núcleo, o manto e a crosta terrestre. A crosta terrestre, por sua vez, pode ser dividida em três camadas: rocha matriz, subsolo e solo.

Segundo descrito por Press et al (2006), as camadas da Terra (núcleo, crosta e manto) são respectivamente constituídas por:

*Núcleo:* o ferro correspondia a cerca de um terço do material do planeta primitivo. O ferro e outros elementos pesados, por exemplo, o níquel, mergulharam para formar o núcleo central (parte sólida), pois na parte externa é líquido.

*Crosta:* outros materiais líquidos e menos densos separaram-se das substâncias geradoras flutuando em direção à superfície do oceano de magma. Aí resfriaram-se para formar a crosta sólida da Terra.

*Manto:* entre o núcleo e a crosta encontra-se o manto, uma região que forma a maior parte da Terra sólida.

Do ponto de vista ambiental, concentraremos a atenção somente no solo e aspectos relevantes da sua manutenção para a sobrevivência humana.

## 22.1. O solo

O solo é uma mistura de matéria orgânica oriunda de restos de animais e vegetais, seres vivos e seus detritos em decomposição, fragmentos de rocha, partículas minerais, água e ar em diversas proporções, dependendo do local em que retiramos a amostra.

O solo é importante para as florestas e para a agricultura. Ele também funciona como um filtro para a água e dá suporte para o crescimento de plantas, tornando-se assim um dos principais determinantes da composição da atmosfera e do clima da Terra. É o ponto de partida para extração de diversos minerais, pois é a partir dele que encontramos inúmeras jazidas. Também é o principal local para depósito e descarte de resíduos sólidos.

Quase todos os organismos que vivem na Terra dependem direta ou indiretamente do solo para sua existência. As plantas crescem no solo, do qual obtêm nutrientes e a maior parte da água, enquanto que muitos animais que vivem na terra dependem das plantas como nutrientes (Reed, 2011). Cerca de 45%

de um solo ideal para a agricultura e jardinagem consiste em material decomposto, principalmente areia, aluvião e argila, com boa parte do volume restante sendo simplesmente espaços vazios ou poros preenchidos com ar ou água.

A densidade do solo reflete o conteúdo de minerais, de matéria orgânica, de água e ar da sua composição. A matéria orgânica atua como agente de cimentação e desempenha um papel muito importante no desenvolvimento da estrutura do solo. Estrutura é um termo usado para descrever a maneira pela qual as partículas individuais são agregadas para formar unidades maiores.

A composição química do solo não é nada homogênea. Em termos médios de ordem de grandeza os componentes do solo estão na seguinte proporção:

- ~ 45% de elementos minerais;
- ~ 25% de ar;
- ~ 25% de água;
- ~ 5% de matéria orgânica.

Essa proporção de cada um dos componentes varia de um lugar para outro, e mesmo em determinado local pode ocorrer variações sazonais, como em períodos de maior ou menor precipitação de chuva.

A partir da composição média do solo, podemos afirmar que ele é constituído por 3 fases:

- **Fase sólida:** formado de substâncias provenientes de animais mortos, e de produtos da degradação biológica feita por fungos e bactérias, predominantemente oriundas de rochas desagregadas por ações físicas ou químicas no local ou trazidas pelo ar ou água.
- **Fase líquida:** proveniente principalmente de água de precipitações como chuvas, sereno, neblina, orvalho, degelo etc. Nessa fase estão presentes substâncias das fases sólida e gasosa. A água do solo pode conter inúmeros materiais orgânicos e inorgânicos. Ela se infiltra no solo, preenchendo os espaços existentes entre as partículas. A quantidade de água absorvida depende da permeabilidade do solo.



- **Fase gasosa:** a parte gasosa é proveniente do ar existente na superfície e apresenta os mesmos componentes presentes no ar atmosférico, mas com proporções diferentes devido à decomposição de matéria orgânica e às reações ocorridas no solo; na biodegradação aeróbia, por exemplo, predomina o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), na biodegradação anaeróbia predomina outros gases, como o metano  $\text{CH}_4$ ).

Façamos agora um exercício sobre a presença de água e ar no solo e sua densidade. Uma amostra de solo em forma de cilindro, de 8 cm de diâmetro e 10 cm de altura, contém 827 g de massa fresca de solo. Após a sua secagem a  $110^\circ\text{C}$ , a massa obtida foi de 637 g. Calcular:

- o teor de água gravimétrico do solo;
- o volume de água contido no solo;
- a densidade do solo, antes e depois da secagem;
- a porcentagem de espaço poroso,
- a porcentagem de poros preenchidos com a água, e
- a porcentagem de espaço poroso preenchido de ar.

Densidade da água:  $1,0 \text{ g/cm}^3$  ou  $1 \text{ g/mL}$

Densidade média das partículas no solo:  $2,6 \text{ g/cm}^3$  ou  $2,6 \text{ g/mL}$

Volume da amostra de solo:

Diâmetro = 8 cm                      raio (r) = 4 cm

Altura da amostra (h) = 10 cm

Volume da amostra cilíndrica = área da base circular x altura =

$$\pi \cdot r^2 \cdot h = 3,14 \cdot (4)^2 \cdot 10 = 503 \text{ cm}^3 \text{ ou } 503 \text{ mL}$$

Solução:

- o teor de água gravimétrico do solo:

$$[(827 - 637 \text{ g})/827 \text{ g}] \cdot 100 = 23\%$$

- o volume de água contido no solo:

$$[(827 - 637 \text{ g})/(1,0 \text{ g/mL} \cdot 503 \text{ mL})] \cdot 100 = 38\%$$

(iii) densidade do solo:

$$827 \text{ g} / 503 \text{ mL} = 1,64 \text{ g/mL}$$

solo úmido

$$637 \text{ g} / 503 \text{ mL} = 1,27 \text{ g/mL}$$

solo seco

(iv) a porcentagem de espaço poroso:

Da densidade de partículas do solo, o volume de partículas na amostra de solo:

$$637 \text{ g} / 2,6 \text{ g/mL} = 245 \text{ mL}$$

$$\text{Portanto: } [(503 \text{ mL} - 245 \text{ mL}) / 503 \text{ mL}] \cdot 100 = 51\%$$

(v) a porcentagem de poros preenchidos com a água: 38%

(vi) a porcentagem de espaço poroso preenchido de ar:

$$51\% - 38\% = 13\%$$

Considerando os dados acima, qual é a massa de solo em uma área de 1 ha e uma profundidade de 15 cm?

$$1 \text{ ha} = 10.000 \text{ m}^2, \text{ portanto, volume de solo a 15 cm:}$$

$$10.000 \text{ m}^2 \cdot 0,15 \text{ m} = 1500 \text{ m}^3$$

$$\text{Densidade do solo } 1,64 \text{ g/cm}^3 = 1,64 \text{ kg/m}^3$$

$$1500 \text{ m}^3 \cdot 1,64 \text{ kg/m}^3 = 2460 \text{ kg de solo úmido ou}$$

$$1500 \text{ m}^3 \cdot 1,27 \text{ kg/m}^3 = 1905 \text{ kg de solo seco.}$$

## 22.2. Formação do solo

O solo é formado a partir dos três grupos de rochas e também a partir de depósitos deixados por geleiras ou outras formas de transporte de matéria para locais como vales, encostas ou áreas mais baixas de montanhas e serras.

A quebra física e alteração química dos materiais da Terra, na superfície das rochas, denomina-se intemperismo. A formação dos solos é resultado da

ação combinada de cinco fatores, que determinam as transformações de minerais e produtos orgânicos nesse processo. Os cinco fatores são tratados a seguir.

### ***Clima***

Os pedólogos consideram que o clima é o mais importante fator isolado nas origens do solo. As interações complexas entre vários fatores são responsáveis pelo tipo de solo, espessura e fertilidade. Em geral, as variáveis climáticas mais importantes são as precipitações pluviométricas, que condicionam uma maior disponibilidade de água, facilitando a solubilização e remoção dos constituintes solúveis do solo e facilitando as reações químicas, influenciando também a temperatura que afeta diretamente a cinética das reações, o vento que aumenta o processo de evaporação, além de auxiliar no transporte de material de um ponto a outro.

### ***Relevo***

Influencia de forma indireta o intemperismo dos minerais, pois condiciona a formação do solo em função do tipo de paisagem. Dependendo do local, pode haver maior quantidade de água infiltrada no solo, aumentando a lixiviação da parte solúvel. Também pode provocar um maior escoamento da água e aumento da erosão com exposição de novas superfícies. A altitude tem uma influência direta na presença de matéria orgânica na composição, quanto mais alto, menor a quantidade de matéria orgânica.

### ***Material de origem***

É o material a partir do qual o solo começa a se formar, ou seja, é o ponto inicial. Nesse estado inicial, ele pode ser constituído por material de origem orgânica, como produtos de decomposição de restos vegetais e animais, originando solos orgânicos, e pode ser constituído de material de origem mineral, como rochas e sedimentos.

## *Organismos*

São os mais diversos e podem ser exemplificados pela vegetação, microrganismos decompositores, animais, entre outros, ou seja, a flora e a fauna do solo. Esses organismos podem provocar diversos tipos de reações para o desenvolvimento do solo, como reações de oxidação de ferro II a ferro III, que estão presentes em diversos minerais. Mesmo depois da formação, o sistema entra em equilíbrio e a ação desses organismos é contínua.

## *Tempo*

É a duração da ação dos processos de formação.

### 22.3. Tipos de rochas

A crosta terrestre é composta, principalmente, de rochas cristalinas, que se refere às rochas metamórficas e à maioria das rochas ígneas. As rochas são formadas por dois ou mais minerais agrupados. Um mineral pode ser definido como uma substância inorgânica de composição química bem definida e que toma parte na composição das rochas. São conhecidos aproximadamente 2000 tipos de minerais. As rochas que podem originar os solos são classificadas de acordo com a sua formação, apresentadas a seguir.

#### *Rochas ígneas ou magmáticas*

Procedentes da solidificação do magma expelido por vulcões e podem ser subdivididas em dois tipos: intrusivas e extrusivas. As rochas magmáticas intrusivas são as formadas por solidificação do magma em grandes profundidades, como, por exemplo, o granito. As rochas magmáticas extrusivas são formadas pela solidificação do magma na superfície, como, por exemplo, o basalto.

Em geral, o tamanho dos minerais de uma rocha ígnea indica se ela se resfriou do magma abaixo da superfície ou da lava na superfície.

### ***Rochas sedimentares***

Procedem da acumulação, compactação e sedimentação de materiais que derivam de outras rochas existentes ou de materiais orgânicos, assim como da precipitação de substâncias dissolvidas. Correspondem à maioria das rochas da superfície dos continentes. Podem ser divididas em três tipos: clásticas (ou detríticas), orgânicas e químicas. As rochas sedimentares clásticas são formadas a partir de detritos de outras rochas antigas, como o arenito. As orgânicas são formadas por restos de animais e vegetais mortos, como o calcário. As químicas são formadas quando os sedimentos de rocha dispersos ou dissolvidos em água atingem a saturação; são exemplos a calcita e a dolomita. A maioria da evidência fóssil de vida pré-histórica é encontrada em rochas sedimentares, por isso os geólogos estudam as estruturas sedimentares para determinar a história geológica dessas rochas. Alguns sedimentos e rochas sedimentares são recursos naturais em si mesmos ou contêm recursos como petróleo e gás natural.

### ***Rochas metamórficas***

Procedentes da transformação de outras rochas por efeito de alterações na sua estrutura em decorrência das modificações a que estão sujeitas, como aumento da temperatura e da pressão. São divididas em dois grupos, de acordo com sua textura. Rochas metamórficas com textura foliada incluem ardósia, xisto e gnaiss. Já aquelas com textura não foliada incluem o mármore e o quartzo. Muitos minerais metamórficos e rochas são minérios metálicos valiosos, materiais de construção e pedras preciosas.

## **22.4. Intemperismo**

Vários fatores são importantes para determinar cada tipo de solo e sua fertilidade. A erosão, assim como a deterioração física e química dos solos, cau-

sam problemas, especialmente a redução na produtividade. O ambiente ou as condições em que a maioria das rochas é formada é muito diferente do ambiente ou das condições encontradas na superfície do planeta. A maior parte das rochas se forma em ambientes com elevadas temperatura e pressão, sob ausência de luz, da presença de organismos, entre outros. Quando essas rochas são expostas na superfície do planeta, encontram condições como temperaturas e pressões menores e com grande variação ao longo do ciclo dia e noite e das estações do ano, encontram a presença de uma grade variedade de organismos, variação de umidade, presença de luz etc. O conjunto desses fatores que leva à degradação e decomposição das rochas é denominado de *intempéries*, e sua ação é chamada intemperismo.

Os processos de degradação e decomposição das rochas estão relacionados com dois fatores: o primeiro é a natureza da rocha ou o tipo de rocha; e o segundo são as condições do ambiente. Podemos dividir o intemperismo em físico e químico. Na natureza, os processos ocorrem juntos e simultaneamente sendo impossível separar o intemperismo físico do químico.

### ***Intemperismo físico***

O intemperismo físico é o conjunto de processos que levam à fragmentação da rocha, sem modificação significativa da sua estrutura química. Essas fragmentações podem ocorrer por vários processos, como citados abaixo:

**Variação de temperatura:** as rochas são compostas por diversos minerais que possuem coeficientes de dilatação e contração térmica diferentes, ou seja, esses minerais se dilatam e contraem de maneira diferente. Quando vários minerais estão presentes e unidos em uma única massa da rocha e são submetidos a variações de temperatura, cada mineral irá se dilatar e contrair em intensidades e direções diferentes. Esse fenômeno cria tensões no corpo da rocha, o que ocasiona as fraturas.

**Gelo:** a água acumulada em fendas nas rochas ocupa um determinado volume, com o abaixamento da temperatura e a formação de gelo esse volume aumenta, pois o gelo tem uma densidade menor que a água líquida e conseqüentemente leva à fratura das rochas.

**Precipitação de sais:** ocorre de maneira semelhante ao caso anterior. A água acumulada nas fendas das rochas contém sais dissolvidos, e com a evaporação da água há um aumento na concentração de sais, que quando começam a se cristalizar ocasionam a fratura da rocha.

**Crescimento de raízes:** é exemplo típico dessa força os danos causados pelas raízes de algumas árvores ao calçamento em várias cidades e locais. As espécies pioneiras arbustivas e arbóreas com o crescimento das raízes exercem grandes pressões sobre as rochas, principalmente com o crescimento das raízes entre as fendas.

Todos os processos físicos fragmentam as rochas e com isso há um aumento de área superficial específica. Esse fenômeno é a *maior* contribuição do intemperismo físico; a partir dessa etapa ocorre o intemperismo químico.

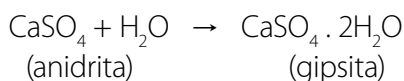
### ***Intemperismo químico***

O intemperismo químico é o conjunto de reações que levam à modificação da estrutura dos minerais que compõem a rocha. Ele aumenta com o intemperismo físico, devido ao aumento de área superficial dos minerais.

Assim como o intemperismo físico, o intemperismo químico ocorre porque o ambiente ou as condições na superfície da crosta são muito diferentes daquelas nas quais as rochas se formaram. O intemperismo químico ocorre a uma velocidade muito lenta do ponto de vista humano. As principais reações são:

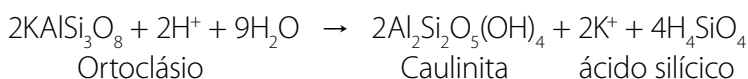
#### ***a) Hidratação***

É o primeiro passo para o intemperismo químico. Essa reação com a água ocorre sem mudança na estrutura cristalina do mineral, mas é importante, pois é o primeiro passo para iniciar o processo de hidrólise. Um exemplo de reação é:



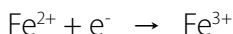
### b) Hidrólise

Com a autoionização da água e a formação de  $H^+$  e  $OH^-$  ocorre uma reação com os minerais, rompendo ligações e alterando a sua estrutura. Como o  $H^+$  substitui o metal na estrutura, essa alteração pode fragmentar a rocha. É uma reação muito importante para silicatos e carbonatos e sua intensidade é usada como indicador do grau de intemperismo sofrido pelo solo. Esse tipo de reação é intensificado com a chuva ácida. Um exemplo é mostrado a seguir:



### c) Oxidação e redução

É uma reação em que ocorre o processo de transferência de elétrons, e o íon ou espécie receptora de elétrons é reduzido e a espécie doadora de elétron é oxidada. Esse processo é importante em solos que possuem principalmente ferro e manganês e no processo de fixação do nitrogênio. Com o descarte de resíduos em solos, outros elementos podem se tornar importantes, como, por exemplo, o crômio. O exemplo disso é a oxidação do íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ) para íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) na biotita ou mica ferro, que é um silicato hidratado de alumínio, ferro e magnésio, podendo conter ainda manganês e titânio, e com fórmula geral  $K(Mg,Fe)3(OH,F)2(Al,Fe)Si3O_{10}$ .



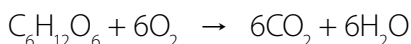
O mineral contém  $Fe^{2+}$  como um dos constituintes na estrutura cristalina mineral, o qual é o principal responsável pela coloração escura, com a oxidação a  $Fe^{3+}$  forma-se  $Fe(OH)_3$ , e esse mineral com o intemperismo dá origem à argila.

As reações de nitrificação e desnitrificação também são exemplos de reações de oxidação e redução e são realizadas por microrganismos presentes no solo.

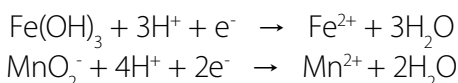




Nesse exemplo o  $O_2$  é reduzido e forma a água. E em última instância há a formação de  $CO_2$  e  $H_2O$ .



Na ausência de  $O_2$ , outras substâncias podem ser oxidadas ou reduzidas.



Com outras substâncias como aceptores de elétrons a reação de oxidação é incompleta e vários compostos orgânicos podem ser produzidos, como metano e ácido acético.

#### **d) Complexação**

A complexação se refere à ligação entre um íon metálico e um composto orgânico. A ligação do composto orgânico ao metal ocorre em pontos específicos quando essa molécula possui pares de elétrons a serem usados na ligação. Normalmente, em reações de complexação a estabilidade do composto é maior quando forma-se um anel, de 5 ou 6 membros; a esse tipo de composto dá-se o nome de quelato. Os compostos orgânicos que resultam do metabolismo anaeróbico são as moléculas mais comuns a formarem os quelatos, favorecendo a saída de metais no ambiente.

Em muitos casos, a quelação contribui substancialmente para o intemperismo químico, pois esse tipo de reação pode aumentar a solubilidade do metal. A solubilidade do alumínio e do ferro presentes em silicatos em forma não complexada é pequena, mas aumenta consideravelmente a sua solubilidade devido à formação de complexos. Como exemplo, temos a reação com o íon oxalato:



## 22.5. Composição do solo

A partir da sua formação, o material sólido que faz parte do solo é muito diversificado e pode ser dividido em duas classes: material orgânico e inorgânico.

### *Material inorgânico*

O material inorgânico é constituído de partículas coloidais, provenientes da erosão das rochas, são compostas de minerais de argila. Minerais: os principais são silicatos e quartzo. Óxidos, principalmente óxidos de ferro, e em menor grau óxidos de magnésio, titânio, alumínio e zinco. Carbonatos: principalmente carbonato de cálcio.

### *Material orgânico*

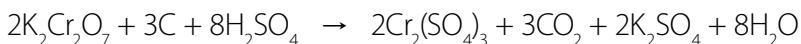
O material orgânico consiste em uma mistura de biomassa, plantas parcialmente degradadas, organismos microscópicos e húmus. O húmus é o resíduo causado pela ação de fungos e bactérias em plantas e é composto de uma fração solúvel e uma fração insolúvel, a humina. O húmus desempenha um papel importante nos processos físicos e químicos que ocorrem no solo. Possui cor escura e partículas pequenas, e é fofo, arejado e permeável à água bem como retém grande parte desta. É também responsável pela fertilidade do solo, fornecendo vários nutrientes para o desenvolvimento das plantas.

### *Material sólido que compõe o solo*

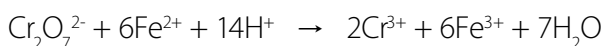
Considerando todos os processos de formação e todos os principais componentes, pode-se afirmar que o solo é formado basicamente por 4 componentes: o húmus, a argila, a areia e o calcário, em quantidades muito variáveis.

Exemplo: Vamos agora determinar o teor de carbono proveniente da matéria orgânica no solo. O conteúdo de carbono orgânico do solo pode ser medido pela oxidação com uma solução ácida de dicromato.

Princípio do método:



O excesso de dicromato é medido por titulação com uma solução de sulfato ferroso.



Na determinação do carbono orgânico, uma amostra de solo fresco de 0,200 g foi tratada com um volume de 20,0 mL de uma solução de dicromato em meio de ácido sulfúrico de concentração 0,167 mol/L. O excesso de dicromato foi determinado por titulação volumétrica com uma solução de sulfato ferroso de concentração 0,500 mol/L. Uma solução em branco foi usada como controle para determinar a perda de dicromato por decomposição térmica. Os volumes obtidos foram 17,5 mL para amostra de solo e 39,0 mL para o branco. Qual o teor de carbono nessa amostra de solo?

Considerando a reação temos:

$$\frac{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6.M1.V1} = \frac{6 \text{ mol Fe}^{2+}}{1.M2.V2}$$

Da titulação do branco temos:

Volume da solução de dicromato = 20 mL

Volume de solução de Ferro (II) consumido = 39,0 mL

Concentração inicial da solução de dicromato = 0,167 mol/L

Concentração inicial da solução de Ferro (II) = 0,500 mol/L

Calculando a concentração da solução de dicromato que irá reagir:

$$6 \cdot M1 \cdot 20,0 \text{ mL} = 1 \cdot 39,0 \text{ mL} \cdot 0,500 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,163 \text{ mol/L}$$

Nessa reação foram consumidos por decomposição térmica:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{decomposta}} = 0,0045 \text{ mol/L}$$

Da titulação do excesso de dicromato temos:

Volume da solução de dicromato = 20 mL

Volume de solução de Ferro (II) consumido = 17,5 mL

Concentração da solução de dicromato = 0,163 mol/L

Concentração inicial da solução de Ferro (II) = 0,500 mol/L

Calculando a concentração da solução de dicromato que não reagiu:

$$6 \cdot M1 \cdot 20,0 \text{ mL} = 1 \cdot 17,5 \text{ mL} \cdot 0,500 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,0729 \text{ mol/L}$$

Nessa reação foram consumidos pela carbono da matéria orgânica:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{decomposta}} = 0,0901 \text{ mol/L}$$

Considerando a reação temos:

$$\frac{2 \text{ mol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{3 \cdot M1 \cdot V1} = \frac{3 \text{ mol C}}{2 \cdot n \text{ (quantidade de matéria)}}$$

Da titulação da solução de solo:

Volume da solução de dicromato = 20 mL

Concentração da solução de dicromato que reagiu = 0,0901 mol/L

Massa inicial de amostra de solo = 0,20 g

Massa molar do carbono = 12,011 g/mol

Calculando a massa de carbono que reage com a solução de dicromato:

$$3 \cdot 0,0901 \text{ mol/L} \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2 \cdot m \cdot (1/12,011 \text{ g/mol})$$

$$\text{Massa de carbono} = 0,0325 \text{ g}$$

Calculando o teor de carbono presente na amostra:

$$(0,0325 \text{ g de C} / 0,20 \text{ g de amostra}) \cdot 100\% = 16,2 \%$$

$$16,2\% \text{ de carbono presente no solo}$$

### ***Tipos de solos***

O solo recebe o nome do componente que se apresenta em maior proporção. Segundo esse critério, podemos classificar os solos em vários tipos.

**Solos argilosos:** São aqueles que possuem mais de 30% de sua composição em argila. São úmidos e muito bem compactados, não permitindo o transporte de calor, ar e água. Quando estão secos, pode-se observar a formação de inúmeras rachaduras na sua superfície. Poucas plantas se desenvolvem adequadamente nesse tipo de solo.

**Solos arenosos:** são aqueles que contêm em sua composição mais de 70% em areia. São muito secos, pois a areia retém pouca umidade, e possuem pouca vegetação.

**Solos calcários:** são aqueles que possuem em sua composição mais de 30% de calcário. Esse tipo de solo é mais permeável à água do que os solos argilosos, mas são secos e também possuem pouca vegetação.

**Solos húmiferos:** possuem em sua composição mais de 10% de húmus. O húmus é responsável pela retenção de água da chuva e sais minerais,

que são essenciais ao crescimento de diversas plantas. São solos úmidos e muito férteis.

**Solos mistos:** a composição dos solos é uma mistura de argila, areia, calcário e húmus. A maioria dos solos se enquadra nessa categoria. A composição adequada desses quatro constituintes resulta em um bom solo ao uso agrícola.

### *Perfil do solo*

Na distribuição dos materiais por determinada área para formação do solo, o terreno vai evoluindo e as alterações da superfície começam a se tornar cada vez mais profundas, destacando-se sucessivos extratos de cor, textura e estrutura diferente, chamados de horizontes. Todos esses horizontes constituem o perfil do solo e geralmente são identificados por letras, de acordo com suas características. Nem sempre todos estão presentes e são facilmente identificáveis.

Quando o solo está evoluído, esses horizontes se apresentam de forma mais evidente e são identificáveis em maior número.

As principais características que um solo pode conter estão na próxima imagem e são descritas a seguir:

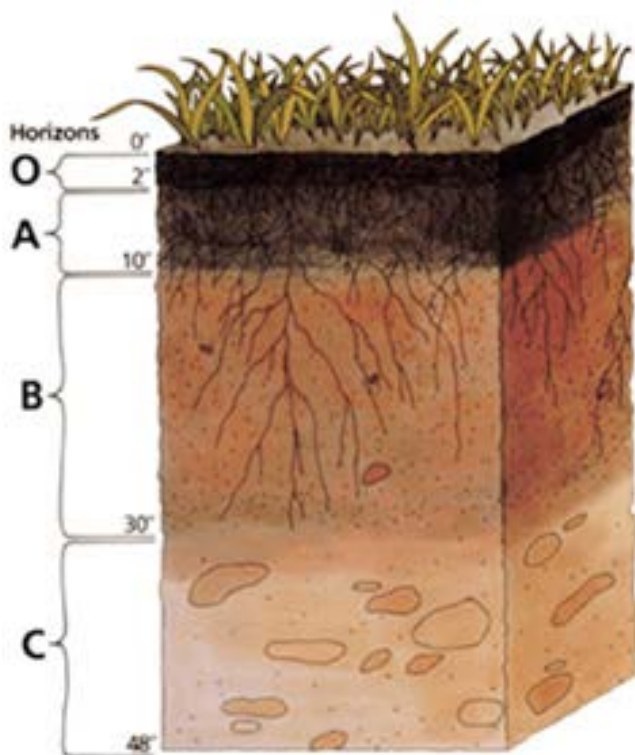
**Horizonte O** – Camada fina de matéria orgânica fresca ou em decomposição. Em condições de má drenagem é denominado horizonte H.

**Horizonte A** – Resultante do acúmulo de material orgânico misturado com material mineral. Geralmente apresenta coloração mais escura, devido ao material orgânico humificado. É a zona de lixiviação.

**Horizonte B** – Caracterizado pelo acúmulo de argila, ferro, alumínio e pouca matéria orgânica. É denominado de horizonte de acúmulo ou ilu-

vial. O conjunto de horizontes A e B caracterizam a parte do solo que sofre a influência das plantas e animais. É a zona de acumulação.

**Horizonte C** – Camada de material não consolidado, com pouca influência de organismos, geralmente apresentando composição química, física e mineralógica similar à do material em que se desenvolve o solo. É a matéria parental parcialmente alterada evoluindo para material parental inalterado.



O solo e seus horizontes

## *Características do solo*

As características do solo podem ser físicas e químicas e são dependentes de sua composição e origem. As mais importantes são: cor, textura, agregação, porosidade, capacidade de troca iônica e pH.

**Cor:** os solos possuem uma vasta gama de cores. Na superfície dos horizontes do solo, uma coloração escura normalmente indica a presença de matéria orgânica. Solos com conteúdo de material orgânico significativo apresentam-se com cor marrom-escuro ou preto. As cores mais comuns dos solos estão entre o vermelho o amarelo, obtendo essa coloração de minerais de óxido de ferro que cobrem as suas partículas.

**Textura:** a textura ou granulometria depende do conteúdo dos três principais componentes, argila, silte e areia, e refere-se à proporção entre eles ou à proporção entre os diferentes tamanhos de partículas. A textura é a percentagem relativa de cada tamanho de partícula dentro do solo. É a propriedade física do solo que menos sofre alteração ao longo do tempo.

**Estado de agregação:** as partículas individuais da terra tendem a se unir formando unidades maiores, chamadas agregados ou solo agrupado. Os agregados ocorrem como resultado de forças químicas e a matéria orgânica presente no solo age como um fixador das partículas que se unem. Solos agrupados variam de tamanho: muito fino – menos que 1mm – muito grosso – mais do que 10 mm.

**Porosidade:** o solo é composto de poros de vários tamanhos e espessura. A porosidade é definida pelo tamanho, número, e arranjo dos poros, o que afeta muito o movimento de água e a troca de gases. Os solos mais agregados possuem muitos poros que são importantes para os organismos que vivem nele e requerem água e oxigênio para sobreviver. A porosidade influencia nas condições de mobilidade dos compostos solúveis e voláteis, que podem ser nutrientes e contaminantes. Por exemplo, em períodos chuvosos existe uma maior penetração e mobilidade da água por entre o solo.

**Conteúdo iônico:** No solo existem diversos tipos de materiais que contêm íons metálicos em sua composição. Esses íons podem ser trocados e essa característica é dada como o número de íons de um determinado metal contido em



uma determinada quantidade de solo e que é passível de trocar. Essas trocas iônicas são de importância vital, pois somente assim os íons metálicos podem ser absorvidos pelas plantas para seu desenvolvimento. Assim, a capacidade de troca catiônica de um solo é uma medida importante da sua fertilidade.

**pH:** outra medida química importante é o pH do solo, que depende da acidez ou alcalinidade do solo. O pH irá frequentemente determinar se certas plantas podem crescer com sucesso em determinado solo.

## 22.6. pH do solo e potencial redox

A acidez do solo ou seu pH é uma medida da concentração de íons  $H^+$  presentes na solução do solo e é um dos indicadores da fertilidade. A faixa de pH que os nutrientes ficam mais disponíveis às plantas, e ideal para a agricultura, está na faixa entre 5,5 e 6,5.

A acidez do solo é determinada durante o processo de decomposição de matéria orgânica, quando ocorre a formação de ácidos orgânicos e inorgânicos. Ela aparece quando há o contato de ácidos presentes no solo com a água: Ácidos inorgânicos fortes como ácido sulfúrico e ácido nítrico são alguns dos que fornecem íons  $H^+$  ao solo.

A acidez do solo pode ser dividida em acidez ativa e potencial, que pode ser acidez trocável e não trocável.

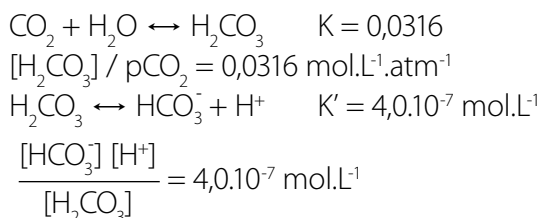
- a) Acidez ativa é resultado do  $H^+$  ionizado e encontrado em solução de solo (água + solo).
- b) A acidez trocável refere-se aos íons  $H^+$  e  $Al^{3+}$ , que foram detidos na superfície dos colóides pelas forças eletrostáticas, sendo que é a mais prejudicial para o crescimento de grande parte das plantas.
- c) Na acidez não trocável, o  $H^+$  está em ligação covalente com as frações minerais e orgânicas do solo, difícil de ser rompida.
- d) A acidez potencial é o somatório da acidez trocável e da não trocável.

O ácido mais simples, encontrado em maior abundância, é o ácido carbônico que resulta da combinação do óxido carbônico com a água. Mesmo como

ácido, por ser um fraco não pode ser responsabilizado pelos baixos valores de pH do solo.

### ***Exemplo: Cálculo do pH do solo***

O dióxido de carbono se dissolve na água formando o ácido carbônico que é fraco. Esse ácido carbônico pode ionizar e produzir os íons hidrogênio e bicarbonato. Considerando a quantidade de dióxido de carbono presente na atmosfera (0,000316 atm), calcule o pH do solo.



Considerando  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+] = [x]$

$$[x]^2 = 4,0.10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,0.10^{-7} \cdot 3,16.10^{-2} \cdot p\text{CO}_2$$

$p\text{CO}_2$  na atmosfera 0,00316 atm

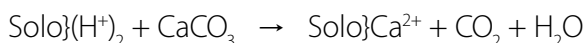
$$\begin{aligned}[x]^2 &= 4,0.10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,0.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \cdot 3,16.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 3,16.10^{-4} \cdot \text{atm}^{-1} \\ [x] &= [\text{H}^+] = 2,0.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH} &= 5,7\end{aligned}$$

Considerando a atmosfera do solo, qual o valor do pH se a pressão parcial do dióxido de carbono for 10 vezes maior do que a da atmosfera?

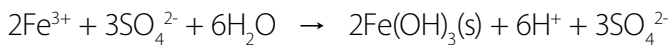
$$\begin{aligned}[x]^2 &= 4,0.10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,0.10^{-7} \cdot 3,16.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 3,16.10^{-3} \cdot \text{atm}^{-1} \\ [x] &= [\text{H}^+] = 6,32.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH} &= 5,2\end{aligned}$$

### *Ajuste da acidez do solo*

Para o crescimento de plantas, o pH necessário está próximo da neutralidade, mas se o solo se torna mais ácido, este deve ser corrigido para que a maior parte das plantas tenha um melhor crescimento. A correção pode ser realizada com a utilização de carbonato de cálcio, que reage no solo conforme equação especificada a seguir:



Em áreas de baixa precipitação pluviométrica, os solos podem se tornar mais básicos (alcalino) devido à presença de sais básicos, como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Solos alcalinos podem ser tratados com alumínio ou sulfato de ferro, que nas reações de hidrólise liberam ácido:



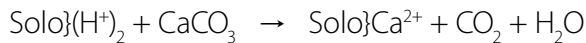
Enxofre também pode ser adicionado ao solo alcalino, este é oxidado por bactérias com a formação de ácido sulfúrico:



Grandes quantidades de enxofre são removidas de combustíveis fósseis para evitar a poluição do ar por dióxido de enxofre e pode ser usado para fazer o tratamento de solos alcalinos, o que é economicamente vantajoso.

#### Exemplo – Tampão e calagem do solo

Para elevar o pH de 5 g do solo para 6,5 foi necessário 4,0 mL de uma solução 0,005 mol/L de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Qual a quantidade de carbonato de cálcio necessário para corrigir o pH de 1 ha (massa de solo de 2500 kg/ha)? (Massa molar  $\text{CaCO}_3 = 100 \text{ g/mol}$ ).



4,0 mL de solução 0,005 mol/L resulta em 0,02 mmol de  $\text{Ca}^{2+}$   
 para 5 g de solo são gastos 0,02 mmol de  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{CaCO}_3$   
 ou 0,004 mmol  $\text{CaCO}_3$  / g de solo

convertendo para massa

$$0,004 \text{ mmol } \text{CaCO}_3 = 0,4 \text{ g } \text{CaCO}_3$$

0,4 g  $\text{CaCO}_3$  / g de solo

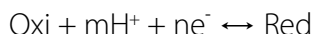
como existem 2.500 kg/ha

$$0,4 \text{ g } \text{CaCO}_3/\text{g de solo} \cdot 2.500.000 \text{ g de solo} = 1.000.000 \text{ g } \text{CaCO}_3$$

ou 1000 kg  $\text{CaCO}_3$

## Potencial Redox

Potencial redox é a medida do estado de oxirredução de um solo e é determinado por reações redox que envolvem a transferência de elétrons de uma espécie química para outra. Uma reação redox, de forma geral, pode ser escrita como:



onde "Oxi" e "Red" são as espécies oxidada e reduzida, respectivamente.

Note também que os íons H estão envolvidos na reação, e assim o pH afeta o potencial redox.

O potencial envolvido é uma consequência da relação entre a espécie oxidada e a espécie reduzida e é expresso pela equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}]}$$

onde

$E$  = potencial em volts

$E^0$  = potencial padrão do eletrodo

$R$  = constante universal dos gases (8,314 J/mol.K)

$T$  = temperatura absoluta em K

$n$  = o número de elétrons envolvidos na reação

$F$  = constante de Faraday 96487 C/mol (a carga quando 1 mol de [Oxi] é reduzida).

Considerando a temperatura de 25°C (298 K), os valores das constantes  $R$  e  $F$  e a conversão de logaritmo natural para  $\log_{10}$ , a equação torna-se

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}]}$$

O potencial redox é medido utilizando um eletrodo de platina inerte, que mede o potencial elétrico ( $E_H$ ) do solo, quando em contato com este ou com uma suspensão do solo. Esse potencial é medido em relação a um eletrodo de referência com um potencial conhecido, como o eletrodo de calomelano ( $E_{\text{CAL}}$ ), que possui potencial de 0,248 V a 25°C. Esse potencial deve ser adicionado ao valor medido:

$$E_H = E_{\text{CAL}} + 0,248 \text{ V}$$

$E_H$  é medido no pH da amostra, mas pode ser corrigido para pH 7, também pode ser expresso como  $p_e$ , que é o logaritmo negativo da atividade do elétron (análogo ao pH). Esse tipo de abordagem considera o elétron como um reagente ou como um produto da reação. A relação entre os dois é dada por:

$$E_H \text{ (em volts)} = 0,0591 p_e$$

Exemplo – Cálculo dos limites de potencial para uma reação no solo.

Os limites de potencial redox para um sistema aquoso é determinado pela oxidação e redução da água

Oxidação da água



$$\log K = \log p\text{O}_2 + 4\log \text{H}^+ + 4\log \text{e}^-$$

$$-83,1 = \log p\text{O}_2 + 4\log \text{H}^+ + 4\log \text{e}^-$$

$$83,1 = -\log p\text{O}_2 + 4\text{pH} + 4\text{pe}$$

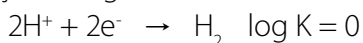
Para  $p\text{O}_2 = 1\text{atm}$ ;  $\log p\text{O}_2 = 0$

$$83,1 = 4\text{pH} + 4\text{pe}$$

$$\text{pe} = 20,8 - \text{pH}$$

$$E_{\text{H}} = 0,0591 \cdot \text{pe} = 0,81 \text{ V}$$

Redução da água



$$\text{pK} = \log p\text{H}_2 - 2\text{pH} - 2\text{pe}$$

Para  $p\text{H}_2 = 1\text{atm}$ ;  $\log p\text{H}_2 = 0$

$$\text{pe} = -\text{pH}$$

$$E_{\text{H}} = 0,0591 \cdot \text{pe} = -0,41 \text{ V}$$

No pH 7, os valores teóricos limites para o solo é +0,81 V para oxidação e -0,41 V para redução. Na prática, o solo não contém 1 atm de pressão de oxigênio ou hidrogênio.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 23

### Poluentes do solo

**P**ara o fechamento do tema litosfera e sua influência nas questões ambientais, neste capítulo a abordagem será mais direcionada aos poluentes do solo e consequências de um solo poluído ou contaminado.

Dentre todos os elementos e compostos que formam ou compõe um solo natural, temos substâncias que, pela sua natureza, podem ser considerados contaminantes ou poluentes. Não é pelo fato de se encontrar em quantidades ínfimas ou em nível de traço que uma substância pode ser definida como poluente.

#### 23.1. Solo poluído e solo contaminado

Um solo poluído é aquele que contém qualquer tipo de substância que altera suas características, tornando-o desfavorável aos seres vivos. As substâncias que promovem esta alteração são denominadas poluentes. Dos poluentes, os que mais afetam o solo são de origem de atividades industriais, agrícolas e o lixo doméstico.

Lixo é o conjunto de resíduos produzidos pelo homem, como papel, restos de alimentos, embalagens plásticas, madeira, garrafas, resíduos industriais, entre outros. O lixo possui uma parte que é denominada biodegradável, constituída por restos de animais, de alimentos e de plantas, parte esta denominada lixo orgânico. Este é decomposto no solo formando substâncias úteis a este. O lixo também possui uma parte que não é facilmente decomposta e que pode

ficar depositada no solo por muito tempo, demorando décadas ou até séculos para se decompor.

Solo contaminado é aquele que contém agentes causadores de doenças, como substâncias tóxicas, vírus, bactérias, micróbios, vermes, protozoários, entre outros. As substâncias tóxicas, quando em baixa concentração, podem existir no solo e não causar doenças, mas serão consideradas agentes de contaminação quando a sua concentração atingir certo valor que possa causar qualquer tipo de doença nos seres vivos.

## 23.2. Poluentes

A poluição do ambiente ou qualquer modificação sua, como o desmatamento, consiste em situações que implicam em um desequilíbrio que afeta todas as características do solo e altera todos os processos que ocorrem alterando sua fertilidade.

Os agentes de contaminação do solo podem ser classificados em:

- **Contaminação física:** Quando ocorrem alterações em parâmetros como temperatura e radioatividade.
- **Contaminação biológica:** Quando ocorrem alterações como a putrefação de espécies patogênicas.
- **Poluição química:** Quando ocorre a incorporação de elementos ou de compostos em concentrações que alterem a composição original do solo.

O critério para definir um limite máximo de concentração para potenciais contaminantes no solo leva em consideração a sua capacidade em degradar essas espécies sem perder suas características originais; sem, portanto, gerar um risco de dano ao meio ambiente.



A variedade e quantidade de poluentes no solo são imensas. Nesse capítulo iremos discutir apenas contaminantes químicos mais característicos e perigosos.

### ***Contaminantes inorgânicos***

Os materiais inorgânicos também se encontram presentes de forma natural no solo. A quantidade desses compostos é regulada pelos ciclos biológicos associados a cada um desses compostos no solo. Há desequilíbrio quando ocorre um aumento da concentração de alguns desses compostos dentro do ciclo, o que é considerado como contaminação, alterando assim o ciclo e a capacidade regulatória do solo.

### ***Metais pesados***

Esses tipos de metais se encontram presentes naturalmente no solo, mas sempre se em pequenas quantidades. O risco ocorre quando estes se acumulam em grandes quantidades.

### ***Poluentes orgânicos***

É o maior grupo de poluentes, em sua maioria são produzidos pelo homem. Essas substâncias têm efeitos diferentes sobre o meio ambiente e muitos deles altamente tóxicos.

## **23.3. Poluição do solo rural**

Atualmente, em áreas rurais, é comum o emprego de substâncias químicas no solo em busca de fertilização ou para evitar o ataque de pragas. Por esse motivo, nesta seção iremos estudar os efeitos dessas substâncias químicas no solo e também o efeito de salinização devido ao mau uso da irrigação do solo.

O uso exagerado e abusivo de fertilizantes sintéticos e defensivos leva a uma série de impactos ambientais imediatos e a outros que dependem do fator tempo para se manifestar (anos ou décadas) e ser avaliadas suas consequências finais.

O uso de fertilizantes sintéticos e defensivos até pode ser justificado por muitos para assegurar os níveis de produção, principalmente de alimentos, para o atendimento de uma população que continua a crescer em taxas elevadas, da qual cerca de dois terços têm graves problemas de desnutrição.

Mas devemos pensar considerando os riscos do uso desses fertilizantes. Se não é possível abolir o seu uso em curto prazo, então é preciso limitá-lo ao estritamente indispensável, cortando os desperdícios geradores de resíduos poluidores, usando técnicas de preparo, controlando o descarte de embalagens e frascos, restringindo o emprego dos defensivos aos ambientalmente mais seguros e empregando técnicas de aplicação que reduzam os acúmulos e propagação pela cadeia alimentar.

As principais substâncias que interferem na qualidade do solo e práticas que levam a impactos ambientais nas áreas rurais são o uso de fertilizantes e defensivos agrícolas que se destacam como substâncias interferentes e poluidoras dos solos.

O anexo 4 contém maiores informações acerca dos poluentes orgânicos recalcitrantes ou persistentes.

### ***Fertilizantes sintéticos***

Os fertilizantes mais usados antigamente eram os compostos de origem natural, tais como, restos de vegetais decompostos, os excrementos de animais (estrupe) e o salitre do Chile.

Sendo todos produtos naturais, sua biodegradação e incorporação ocorrem mais facilmente ao solo, diminuindo os riscos de desequilíbrio ou danos ao meio ambiente, levando em consideração a quantidade empregada desses.

Com a produção do adubo artificial, este passou a ser largamente empregado, ocasionando assim o crescimento de riscos de sua acumulação ambiental até a concentração tóxica, tanto em nutrientes essenciais como em outros elementos.

A adição de fertilizantes ao solo visa atender à demanda de nutrientes das culturas. Em ordem decrescente das quantidades exigidas pela planta, são cerca de dezesseis os elementos, em suas formas minerais ou mineralizadas, encontrados em solução nos solos. Esses nutrientes são denominados macronutrientes principais e secundários, e micronutrientes.

Os macronutrientes principais são: nitrogênio, fósforo e potássio. Em seguida, estão os macronutrientes secundários: cálcio, magnésio e enxofre. Por fim, os micronutrientes: ferro, manganês, cobre, zinco, boro, molibdênio e cloro.

Como em qualquer processo físico, químico e biológico, mesmo quando o fertilizante é aplicado com uma boa técnica e de modo que seja mais facilmente assimilável pelo vegetal, a eficiência nunca é de 100%. Assim, provoca em consequência um excedente que passa a incorporar-se ao solo, fixando-se à sua porção sólida ou solubilizando-se e movimentando-se em conjunto com sua fração líquida, ou ainda, sendo acumulado na cadeia trófica.

A eficiência dessa aplicação, além de depender da técnica utilizada (modo, local e momento da aplicação, ocorrência ou não de agentes que o carreguem e o lixiviem etc.), depende também das quantidades adotadas. Essa condição é expressa pela conhecida lei econômica “dos rendimentos decrescentes”. Por essa lei, a eficiência cai e quantidades crescentes de fertilizantes incorporam-se ao ambiente, e não à planta. É fácil prever que alguns dos fertilizantes poderão vir a integrar-se a corpos de água e outros ficarão no solo, próximos à superfície em que ocorrem os cultivos. Os fertilizantes que atingem os corpos de água poderão elevar os teores com que naturalmente se apresentam nas águas, ocasionando diferentes formas de poluição, que são: contaminação e eutrofização.

## *Defensivos agrícolas*

Entende-se por defensivos agrícolas ou agrotóxicos quaisquer produtos de natureza biológica, física ou química que têm a finalidade de exterminar pragas ou doenças que ataquem as culturas agrícolas, prejudicando seu desenvolvimento saudável. Classificam-se os agrotóxicos em grupos de acordo com o tipo de praga que combatem:

- pesticidas ou praguicidas (combatem insetos em geral);

- fungicidas (atingem os fungos);
- herbicidas (matam as plantas invasoras ou daninhas).

Outro tipo de classificação dos agrotóxicos utiliza os seguintes critérios:

- Quanto à finalidade:
  - ovicidas (atingem os ovos dos insetos);
  - larvicidas (atacam as larvas);
  - acaricidas (específicos para ácaros);
  - formicidas (atacam formigas).
- Quanto à maneira de agir:
  - através de ingestão (a praga deve ingerir a planta com o produto);
  - microbiano (o produto contém microrganismos que atacam a praga ou o agente causador da doença);
  - por contato (ao tocar o corpo da praga o produto já faz efeito).
- Quanto à origem:
  - inorgânicos: os pesticidas inorgânicos foram muito usados no passado, atualmente representam ~10% do total de pesticidas em uso. São produtos à base de arsênico e flúor e outros compostos minerais.
  - orgânicos: os pesticidas orgânicos compreendem os de origem vegetal e os organossintéticos. Os primeiros são de baixa toxicidade e de curta permanência no ambiente (como o piretro contido no crisântemo e a rotenona extraída do timbó). Já os organossintéticos, são persistentes e se mantêm muitos anos nos ecossistemas.

A característica que tornou a prática dos defensivos agrícolas popularizada foi sua resistência no ambiente. O uso com sucesso do DDT (Dicloro-Difenil-Tricloroetano) em programas de saúde pública e na contribuição para o aumento da produtividade agrícola foi ocasionado pela resistência em decompor-se no ambiente, impedindo o desenvolvimento de organismos indesejados.

O DDT é o primeiro pesticida moderno, foi sintetizado em 1939. Ele é sintetizado pela reação entre o cloral e o clorobenzeno, usando-se o ácido sulfúrico como catalisador. O estado químico do DDT é sólido em condições de temperatura entre 0° e 40°C. É insolúvel em água, mas solúvel em compostos orgânicos como a gordura e o óleo e tem um odor suave.

DDT foi utilizado no combate à malária, ao tifo, à febre amarela, à dengue entre outras doenças transmitidas por insetos. Mas sua permanência no ambiente amplia a sua disseminação pela biosfera, seja por meio de fenômenos físicos (como a movimentação das águas e a circulação atmosférica), seja por cadeias alimentares dos ecossistemas presentes no local de sua aplicação original.

O DDT foi detectado nas calotas polares e em tecido celular de animais e aves com habitat bastante afastado dos locais de sua aplicação costumeira.

A circulação das águas e da atmosfera em conjunto com os deslocamentos dos organismos ligados às cadeias alimentares justificavam a disseminação dos defensivos em escala mundial. Suas concentrações elevadas são consequência da biomagnificação ou amplificação biológica.

A biomagnificação ocorre quando substâncias persistentes ou cumulativas, como os compostos organoclorados, migram do mecanismo da nutrição de um organismo para os seguintes da cadeia alimentar.

Os defensivos agrícolas presentes no solo transferem-se, parcialmente, para o tecido celular da planta, mas são dependentes principalmente das concentrações existentes no solo e do tipo de planta. Essas transferências levam a efeitos ambientais diretos ou indiretos que podem ser resumidos em:

*Mortandade inespecífica:* mesmo quando sintetizada na tentativa de se combater especificadamente certa praga por meio da propagação pela cadeia alimentar, essa mortandade pode tornar-se inespecífica.

*Redução da natalidade e da fecundidade de espécies:* mesmo naquelas que só longinquamente e apenas por meio da cadeia alimentar se ligam à praga combatida. A severidade dos efeitos indiretos depende também da quantidade aplicada e do modo pelo qual essa aplicação é feita.

Quando aplicado 0,19 ppm de heptacloro no solo, é detectado na cenoura a presença de concentração de 0,140 ppm enquanto que a batata apresenta uma concentração de 0,050 ppm.

Difícilmente a adoção de um único método (controle biológico, manejo de pragas, mudanças no padrão de plantio, plantas geneticamente modificadas e uso de agrotóxico) soluciona os diversos problemas envolvidos na redução populacional da praga.

A partir de 31 de dezembro de 2009, com a execução global do Codex Alimentarius pela FAO e OMC, organizações subordinadas a ONU, o DDT está para ser autorizado novamente no comércio mundial de alimentos, onde serão liberadas margens mínimas de concentração do DDT nos alimentos. Maiores informações disponíveis no [site do Codex Alimentarius](#).

A seguir, apresentaremos os principais grupos de defensivos agrícolas sintéticos.

## ***Inseticidas***

*Clorados*: grupo químico dos agrotóxicos compostos por um hidrocarboneto clorado que tem um ou mais anéis aromáticos. Mesmo que sua toxicidade seja menor (se fosse aguda ocasionava morte imediata) que outros organossintéticos, são mais persistentes no corpo e no ambiente, ocasionando efeitos patológicos a longo prazo. Esses agrotóxicos agem no sistema nervoso, causando interferência nas transmissões dos impulsos nervosos. Compõe este grupo o DDT, aldrin, dieldrin, heptacloro etc. São extremamente persistentes (DDT permanece 40% após 15 anos da aplicação).

*Cloro-fosforados*: grupo químico dos agrotóxicos que têm um éster de ácido fosfórico e outros ácidos à base de fósforo, possuindo em um dos radicais da molécula um ou mais átomos de cloro. Possui toxidez aguda, podendo provocar morte imediata, e age sobre uma enzima colinesterase, importante no sistema nervoso e nas transmissões de impulsos nervosos.

*Fosforados*: grupo químico formado apenas por ésteres de ácido fosfórico e outros ácidos à base de fósforo. Quando comparados com os agrotóxicos clorados e carbamatos, os organofosforados são mais tóxicos, mas se degradam

rapidamente e não se acumulam nos tecidos gordurosos. Sua atuação ocorre na inibição da enzima colinesterase na transmissão dos impulsos nervosos. Parathion, malathion, phosdrin etc. são compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico e seus homólogos (ácido fosfórico, tiofosfórico, ditiofosfórico e fosfônico) são também seletivos para os insetos e se degradam mais rapidamente que os organoclorados. Os compostos organofosforados são os mais utilizados mundialmente, e infelizmente são também os que mais causam intoxicações e até morte.

*Carbamatos*: são praguicidas sintéticos do grupo químico dos agrotóxicos compostos por ésteres de ácido metilcarbônico ou dimetilcarbônico. Possuem alta eficiência praguicida, especialmente, atividade inseticida; tem baixa ação residual e baixa toxicidade em longo prazo. Quando comparados aos pesticidas organoclorados e organofosforados, os carbamatos podem ser classificados com toxicidade aguda média, sendo degradados de maneira rápida e não se acumulando em tecidos gordurosos. Têm também papel fundamental na inibição da enzima colinesterase, que tem função importante na transmissão dos impulsos nervosos cerebrais. Os pesticidas organofosforatos também inibem essa enzima, mas de forma irreversível, o que causa a forma mais severa de envenenamento. Muitos desses produtos foram proibidos em diversos países, também em virtude de seu efeito altamente cancerígeno.

## ***Fungicidas***

*Sais de cobre*: mais comumente usados.

*Organomercuriais*: uso restrito às sementes.

## ***Herbicidas***

*Derivados do arsênico*: uso decrescente e limitado.

*Derivados do ácido fenoxiacético*: 2,4D; 2,4,5T; picloram. Os dois primeiros foram utilizados no Vietnã em dosagens muito elevadas (superiores às máximas recomendadas na agricultura) e provocam efeitos catastróficos sobre a fauna,

a flora e as populações. Esse herbicida ficou conhecido pelo nome “Agente Laranja”.

### 23.4. Poluição do solo urbano

A poluição do solo urbano é proveniente de resíduos diversificados, todos gerados pelas atividades típicas das cidades, como a industrial, a comercial, a residencial e a dos serviços.

Os resíduos urbanos quando lançados ou expostos nos limites do território urbano intensificam os problemas de poluição do solo, e também causam o empobrecimento das áreas onde se origina a matéria e a energia que, após a utilização no meio urbano, transformam-se em resíduos.

Provoca-se a poluição do solo por resíduos nas fases sólida, líquida e gasosa, sendo que os resíduos líquidos atingem o solo urbano e são provenientes dos efluentes líquidos de processos industriais e, principalmente, dos esgotos sanitários que não são lançados nas redes públicas de esgoto.

Os esgotos sanitários, e às vezes os de processos industriais, completamente irregulares, são despejados sobre o terreno superficial, vias públicas, sarjetas etc., gerando problemas graves não só provenientes da poluição que ataca o olfato e a visão, mas também podendo gerar ocorrências de saúde pública, endêmicas e epidêmicas, quando esses materiais estão contaminados por substâncias patogênicas e tóxicas.

O efeito poluidor dos resíduos gasosos sobre o solo se dá através da precipitação nas áreas urbanas, que podem chegar ao solo na forma de poluentes em solução, trazidos, por exemplo, pelas chuvas ácidas.

A poluição por resíduos sólidos é o problema de poluição de solo urbano mais comum, por isso, deve ser estudado com maior atenção nesse momento.

A geração de resíduos sólidos destaca-se principalmente por duas razões:

- 1) as quantidades geradas;
- 2) as características de imobilidade ao seu transporte no meio ambiente.



### 23.5. Resíduos sólidos urbanos

Os resíduos sólidos de uma área urbana são constituídos por desde o que comumente se denomina de lixo até resíduos especiais, provenientes de processos industriais e de atividades médico-hospitalares.

Lixo pode ser entendido como toda mistura de resíduos produzidos nas residências, comércio e serviços, e nas atividades públicas, na preparação de alimentos, no desempenho de funções profissionais e na varrição de logradouros.

De maneira mais específica e prática, a norma brasileira NBR 10.004 caracteriza como resíduos sólidos todos os “resíduos, nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição”. Um exemplo disso são os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água.

O denominado “lixo”, em função de sua proveniência variada, apresenta também constituintes bastante diversos, e o volume de sua produção varia de acordo com sua procedência, com o nível econômico da população e com a própria natureza das atividades econômicas na área em questão.

Os estudos arqueológicos valorizam os resíduos como fonte de conhecimento dos costumes e da civilização de povos mais antigos. Os resíduos coletados nos aglomerados urbanos apresentam certo grau de similaridade em sua composição. Tem-se trabalhado no sentido de organizar os serviços públicos ou privados e a orientar e educar a população para manusear, acondicionar, coletar, transportar e dispor, de maneira diferenciada, os resíduos sólidos conforme a classe (NBR 10.004) em que se enquadram.

Nos centros urbanos, busca-se uma organização pública que considere como prioridade a limpeza de logradouros, da coleta, disposição e tratamento do lixo que acabe com os riscos de saúde pública e elimine ou reduza a níveis aceitáveis os demais impactos sobre o ambiente vinculados ao lixo.

### 23.6. Os resíduos como poluentes do solo

O homem tem uma proximidade física muito grande com o solo, tornando este o local mais provável para depósito de resíduos originados da atividade humana. Estes são rapidamente incorporados ao solo através de processos de degradação.

Esses resíduos eram facilmente metabolizados e assimilados pela natureza, mas com o crescimento da sociedade e da indústria, os resíduos gerados são cada vez mais perigosos. A época atual é marcada por uma sociedade de consumo, e o agravante é que a quantidade diária de resíduos gerada no planeta, a partir de todos os tipos de atividades, não pode mais ser degradada naturalmente, pois o tempo necessário para isso é muito grande. Desta maneira, esses resíduos são fontes potenciais de contaminação.

O resultado desse aumento na quantidade de resíduos gerado é a redução da oferta de matérias-primas e o aparecimento de sérios problemas ambientais devido ao descarte desses resíduos de forma inadequada e descontrolada. Isso leva a uma dispersão de poluentes e, com isso, a uma ampliação do problema.

Cabe ressaltar que se entende por resíduo somente aqueles produtos gerados nas atividades de produção e consumo e não aqueles no contexto em que são produzidos.

Podemos estender ainda que resíduo é aquele que não possui nenhum valor econômico agregado devido à falta de tecnologia apropriada para seu aproveitamento ou como a falta de mercado para os possíveis produtos recuperados.

#### ***Classificação de Resíduos – ABNT***

A Norma Técnica Brasileira (NBR 10.004) traz o conceito de periculosidade de um resíduo:

Periculosidade é a característica apresentada por um resíduo, que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, pode apresentar:

a) risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade por incidência de doenças, e ou; b) riscos ao meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada.

No Brasil, os resíduos são classificados quanto à periculosidade, segundo a Norma Técnica NBR 10.004, conforme os tópicos a seguir.

### ***Resíduo Classe I – Perigosos***

São os resíduos que em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para o aumento de mortalidade ou incidência de doenças, e que apresentam riscos ao meio ambiente, quando manejados ou dispostos de forma inadequada. Ex.: solventes usados, fluídos dielétricos, resíduos de tintas, entre outros.

### ***Resíduo Classe II – Não inertes***

Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade, porém não se enquadram como resíduo I ou III. Ex.: resíduos de gesso, areia de fundição, borra de fundição.

Características: combustibilidade, biodegradabilidade, solubilidade.

### ***Resíduos Classe III – Inertes***

Esses resíduos não representam qualquer risco para o meio ambiente. São resíduos com certas características que não necessitam de qualquer tipo de tratamento para o devido descarte no meio ambiente. Quando submetidos a teste de solubilidade, nenhum de seus constituintes solubilizados se encontram em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuan-

do-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor. Exemplos: rochas, tijolos, vidros, certos plásticos e borrachas que não são decompostos prontamente.

Para maiores informações, acesse: <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/ead/residuos/res06a.html>>.

### ***Resíduos radioativos***

Rejeito radioativo é definido como qualquer material resultante de atividades humanas que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados na Norma CNEN-NE-6.02 – Licenciamento de Instalações Radioativas, e para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista. Essa propriedade que apresenta os núcleos atômicos de algumas espécies é um decaimento espontâneo do mesmo, com emissões de partículas e radiação eletromagnética.

Os resíduos radioativos podem ser classificados pelos seguintes itens:

estado físico: sólido, líquido ou gás;

meia-vida: é de grande importância, tendo em vista um armazenamento final.

atividade específica: o número de desintegrações nucleares por unidade de tempo e massa de material radioativo;

a natureza da radiação determina as barreiras;

a toxicidade dos resíduos radioativos: esse parâmetro reside nas radiações ionizantes emitidas por radionuclídeos nele contidas;

a quantidade de radioatividade contida nos resíduos por unidade de volume ou de massa.

Para maiores informações acesse: <<http://www.cnem.gov.br/seguranca/normas/mostra-norma.asp?op=602>>.

### 23.7. Fontes da poluição do solo

O abandono ou o depósito de todos os tipos de materiais no solo é uma prática comum que tem sido utilizada por décadas, sendo uma solução eficaz e barata de se livrar dos resíduos.

Infelizmente, são jogados no solo muitos compostos químicos sintéticos, não existentes naturalmente no ambiente, chamados xenobióticos (do grego, *xeno* significa estranho e *biótico*, vida).

Nas últimas décadas, tem-se observado que essa prática traz severas consequências para o homem, tendo inúmeros casos em diversos países de casos de contaminação por intoxicação da população com resíduos enterrados durante anos.

No Brasil e em muitos outros países, não existem meios adequados para o tratamento de descarte de resíduos industriais de substâncias tóxicas e perigosas. Atualmente, mesmo com um grande investimento, não há capacidade suficiente de atender à demanda, sendo que a que existente é muito inferior às necessidades reais.

### 23.8. Formas de contaminação do solo

São várias as formas de contaminação do solo com origem antrópicas comuns. Entre elas, podemos citar (não excludentes):

- Superficial: devido ao acúmulo de resíduos descarregados acidentalmente ou voluntariamente na superfície do solo.

- Subterrânea: corresponde ao acúmulo de resíduos em aterros. A contaminação é muito complexa, e o indício de uma contaminação fica evidenciada apenas como uma aparente mudança na textura da superfície do solo.
- Descarga clandestina: consiste em um derramamento ou descarga de qualquer produto de forma ilegal. É uma das formas mais perigosas de poluição devido à presença de substâncias perigosas e do não conhecimento do foco poluente.
- Descarga acidental: são aqueles em que a fonte da contaminação é acidental, principalmente por falta de conhecimento ou por negligência na gestão dos poluentes. São os casos de vazamento de substâncias tóxicas de tanques, em acidentes, com a liberação do conteúdo no meio ambiente.

## 23.9. Recuperação do solo

### *Métodos de recuperação dos solos*

Atualmente, há diversas técnicas para que seja realizada a recuperação de solos e também de águas subterrâneas contaminadas. A seleção da técnica apropriada é um processo muito complexo e envolve o conhecimento de diversas e detalhadas características do local e do poluente, além disso, deve-se ter um estudo da viabilidade econômica e técnica da aplicação do processo adequado ou das várias alternativas para o local e poluente específico.

Para aplicação de qualquer método de recuperação deve-se atentar para todos os aspectos de ordem institucional, legal e política. Inicialmente, é necessário uma remediação adequada à proteção da saúde dos seres humanos e também à do meio ambiente. Assim, é importante considerar:

- incertezas quanto à disposição do poluente no terreno;
- persistência, toxidez, mobilidade e tendência à bioacumulação das substâncias;
- riscos à saúde humana a curto e longo prazo;
- risco potencial à saúde e ao meio ambiente associado com escavação, transporte, disposição ou confinamento;
- custos de manutenção;
- caso a remediação não funcione, custos de limpeza e procedimentos adequados.

### ***Tecnologias de tratamento***

Existem diversas tecnologias para o tratamento de solos contaminados, mas deve-se considerar que há vantagens e desvantagens em cada um. Alguns problemas encontrados para uma dada tecnologia são difíceis de contornar, pois são muitos os fatores que podem prejudicar o tratamento. Alguns exemplos desses problemas são as emissões gasosas, a produção de grandes quantidades de resíduos contaminados e o elevado custo do tratamento.

Dentre os métodos de descontaminação do solo, a incineração permite a eliminação ambiental dos poluentes orgânicos, através da sua mineralização. A seguir, temos a descrição de técnicas disponíveis para tratamento de solos contaminados.

### ***Tratamento térmico***

Para o tratamento térmico a altas temperaturas é necessário um grande consumo de energia, que pode ser contornado, em determinadas situações, com temperaturas mais baixas e, conseqüentemente, diminuição do consumo de energia. Nesse processo sempre há a possibilidade de emissões gasosas de contaminantes perigosos, mas se realizado de forma adequada, com o tratamento das emissões, pode-se minimizar ou eliminar outros tipos de poluição ambiental. Outro fator é onde depositar os resíduos sólidos. O material necessário para a acomodação desse tipo de tratamento pode ser semimóvel, sendo que os custos financeiros dependem do processo em geral e também do teor de umidade, tipo de solo e concentração de poluentes, bem como de medidas de segurança e das regulamentações ambientais em vigor. A aplicabilidade desse sistema é adequada a muitos poluentes, por exemplo, óleos e petróleo, solventes clorados e não clorados, cianetos e outros.

### ***Tratamento físico-químico***

Os métodos atualmente mais usados baseiam-se na lavagem do solo (extração, ou lixiviação do solo). Esses métodos se baseiam no princípio da transferência de um contaminante do solo para outro meio, que pode ser uma fase líquida ou gasosa. O principal produto obtido com a técnica é o solo tratado e os poluentes concentrados. O processo de tratamento depende das características do contaminante, ou mais especificamente, do tipo de interação do contaminante com o solo e do contaminante com a fase adequada. Outros fatores a se considerar são as características do solo, a quantidade de solo a ser tratado, as variações na concentração do contaminante, o destino do solo tratado e o tratamento e eliminação de águas residuais.

Um exemplo são as argilas, que possuem elevada afinidade por grande parte das substâncias poluentes. Para a separação dos contaminantes desse tipo de local é necessário romper as possíveis ligações entre estes e as partículas do solo, e a transferência para outra fase, ou ainda, extrair as partículas do solo que estão contaminadas.



Nessa técnica, outros processos e mecanismos podem ser necessários, como filtros para tratamento de líquidos e do ar para evitar novas formas de contaminação. Esse tratamento não é apropriado quando a fração de argila do solo for superior a 30%, por causa do alto custo e da quantidade de resíduo contaminado formado.

### ***Tratamento biológico***

Nos métodos biológicos, utilizam-se microrganismos para metabolizar compostos químicos. O solo possui um grande número de microrganismos que se adaptam às fontes de energia e carbono disponíveis. No tratamento biológico, os microrganismos naturais e já presentes naquele ambiente são estimulados a degradar os contaminantes. A estimulação é realizada com a criação de um ambiente propício, com controle de temperatura, pH, umidade, fornecimento de oxigênio, nutrientes etc. Em certas situações, é adequado o uso de microrganismos específicos ou geneticamente modificados com a função de metabolizar poluentes muito persistentes para obter a otimização da biodegradação.

Atualmente, as principais técnicas biológicas de tratamento incluem:

- Landfarming – sistema de tratamento de resíduos através de um processo biotecnológico, que utiliza a população microbiana do solo para a degradação daqueles.
- Compostagem: decomposição aeróbia (sob presença de oxigênio) ou anaeróbia (sob ausência de oxigênio) em resíduos orgânicos por populações microbianas *in situ*, sob condições total ou parcialmente controladas, que produzem um material parcialmente estabilizado.
- Reatores biológicos – unidades onde ocorre a remoção da matéria orgânica pela ação de microrganismos aeróbios submetidos à aeração, presença constante de ar.

O tratamento biológico do solo diminui os riscos para a saúde pública, bem como para o ecossistema e, ao contrário da incineração ou dos métodos químicos, não interfere nas propriedades naturais do solo.

### ***Biorremediação***

Biorremediação é a utilização de organismos vivos, especialmente microrganismos, para degradar ou transformar poluentes ambientais em substâncias de menor toxicidade. É uma técnica mais utilizada para substâncias orgânicas, como combustíveis e solventes orgânicos, podendo também ser aplicada em substâncias inorgânicas.

Na biorremediação de substâncias orgânicas, geralmente os poluentes são degradados a  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , dependendo das condições do meio, podendo ocorrer em condições aeróbicas e anaeróbicas. Em condições aeróbicas, os microrganismos usam oxigênio atmosférico disponível para oxidar os poluentes em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Em condições anaeróbicas, as substâncias formadas pela degradação do composto original, geralmente, estarão nas suas formas mais reduzidas, o carbono, por exemplo, na forma  $\text{CH}_4$ . A estrutura química dos poluentes orgânicos tem grande influência na propriedade dos microrganismos metabolizarem essas moléculas, principalmente com respeito às taxas e à extensão da biodegradação. De modo geral, compostos ramificados e polinucleados são mais difíceis para degradar que moléculas monoaromáticas ou com cadeias simples; aumentando o grau de halogenação da molécula, diminui-se a biodegradabilidade. Ainda considerando poluentes orgânicos, os microrganismos utilizam o catabolismo e o cometabolismo como principais rotas para a degradação desses contaminantes.

As principais vantagens da biorremediação é o baixo custo, o baixo consumo de energia e, principalmente, provocar poucas mudanças nas características físicas, químicas e biológicas do meio.

### ***Biorremediação de solos contaminados por petróleo e derivados***

O petróleo é um dos maiores contaminantes do solo. Os vazamentos são a fonte mais comum dessa contaminação, que ocorrem por vários motivos, principalmente por derrame incidental.

Quando o solo está contaminado por petróleo ou derivado, é possível fazer o tratamento por processos biológicos, físicos, químicos, físico-químicos ou térmicos.

Os processos biológicos visam reduzir ou eliminar diversos tipos de compostos orgânicos que se acumulam no ambiente. Quando se trata do petróleo, parte dos componentes são evaporados ou biodegradados de maneira fácil, enquanto outros persistem como recalcitrantes na natureza. O petróleo é constituído por várias centenas de compostos orgânicos, como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, variando da simples molécula do metano a moléculas com alta massa molecular.

A Agência de Proteção Ambiental (Environmental Protection Agency – EPA) dos Estados Unidos da América lista hidrocarbonetos como carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos, além de terem a capacidade de se bioacumularem nas diferentes cadeias alimentares.

### ***Landfarming***

Esta é um tipo de técnica de biorremediação bastante utilizada no tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos. Utiliza-se de microrganismos heterotróficos da camada superficial do solo, aos quais são fornecidas condições adequadas de estimulação para degradar os contaminantes ali presentes, transformando-os em substâncias inertes, como a água e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). As condições para estimulação podem ocorrer simplesmente através do revolvimento mecânico do solo em operações de aração e gradagem; nesse processo ocorre a aeração e a homogeneização das camadas com diferentes concentrações de contaminantes. Outras condições são a adição de corretivos para o solo ou o uso de fertilizantes e, se necessário, de água através da biorremediação.

## ***Catabolismo***

Catabolismo é um processo de biorremediação em que se usa a parte do metabolismo referente ao processamento de qualquer material para obtenção de energia. O processo começa a partir de moléculas grandes, que contêm grandes quantidades de energia e termina com a geração moléculas pequenas, com pouca energia ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ). Durante a degradação o organismo se aproveita da energia resultante liberada no processo.

## ***Biosorção***

Compostos inorgânicos, como metais e metaloides, não podem ser degradados biologicamente. Apesar disso, podem ser transformados ou imobilizados, sendo que a biosorção, a bioacumulação e a oxirredução são os procedimentos mais comumente usados pelos microrganismos.

A biosorção ocorre quando certos tipos de biomassa microbianas, que estão inativas ou mortas, ligam-se a metais tóxicos. Esse tipo de biomassa age como um trocador iônico de origem biológica. A estrutura da parede celular de certas algas, fungos e bactérias são o agente responsável por esse fenômeno (formação de complexos metal-orgânicos), podendo-se acumular um excesso de 25% de seu peso seco ou mais, como chumbo, cádmio, zinco, cromo, urânio e outros.

## ***Bioacumulação***

A bioacumulação ocorre principalmente na cadeia alimentar de uma espécie para outra, mas também pode ser resultado do metabolismo de metais essenciais em muitos microrganismos que possuem diversas formas para complexar metais. A bioacumulação intracelular ocorre numa faixa muito menor do que a atingida por adsorção. Reações de oxidação e redução com metais tóxicos podem ocorrer via microrganismos, aumentando assim a disponibilidade de diversas espécies metálicas, que podem diminuir sua toxicidade. Alguns microrganismos têm a capacidade de metilar e, em alguns casos, a forma metilada

é menos tóxica, em outros, é potencialmente mais tóxica, como é o caso do mercúrio.

Os principais fatores que influenciam na biorremediação são condições ambientais – como tipo de solo, quantidade de água, nível da água, concentração de nutrientes, potencial redox, pH e temperatura. Para a execução de um projeto de biorremediação, inicialmente deve-se avaliar a natureza e a extensão das substâncias químicas do solo, levando em conta a necessidade de reabilitação e as opções disponíveis. Uma estratégia adequada de biorremediação pode ser então desenvolvida e implementada. Essa avaliação é importante para que se possa reconhecer se os solos afetados possuem substâncias que não são adequadas para a biorremediação.

A gestão da biorremediação vai depender da natureza e da concentração das substâncias químicas, assim como da proximidade do processo de biorremediação de ambientes sensíveis e garantias adequadas para a saúde do ser humano e a do ambiente.

### ***Fitorremediação***

A fitorremediação é uma técnica nova e o seu uso vem crescendo nos últimos anos. Nesse processo se utiliza plantas para remediar o solo contaminado. Pode ser utilizado em solos contaminados com os mais diversos poluentes, como metais pesados, compostos orgânicos e radionuclídeos. Para o uso com metais pesados, os trabalhos envolvendo fitorremediação procuram estudar a utilização de plantas hiperacumuladoras, ou seja, plantas que tenham a capacidade de estocar grandes quantidades de metais pesados sem um uso aparente no metabolismo.

No estudo dessa técnica biológica procura-se compreender os mecanismos de defesa e tolerância das plantas. O acúmulo na planta pode ocorrer como mecanismo de defesa, para tentar evitar ou diminuir a entrada do metal, a planta pode acumular por exclusão, pode produzir proteínas – fitoquelatinas – que podem complexar com os metais e assim eliminá-los, ou ainda, pode transformar o resíduo tóxico em outros menos tóxicos. Um experimento conduzido pelos pesquisadores do Laboratório Nacional de

Pesquisa em Fitorremediação da Coreia conseguiu criar uma planta transgênica na qual um gene da levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi transferido para o DNA da *Arabidopsis thaliana*, planta modelo em pesquisas genéticas. O gene aumentou a capacidade de tolerar metais pesados, como o chumbo e o cádmio. Desse procedimento resulta uma planta transgênica com a capacidade de absorver esses poluentes da terra e de prevenir a contaminação de seres humanos, especialmente em regiões industriais.

## **Compostagem**

Pode ser definida como um processo de tratamento auxiliado por microrganismos em que há uma decomposição controlada de matéria orgânica. O produto dessa transformação se apresenta como um material umidificado, de cor escura, odor de terra denominado “composto” e pode ser utilizado como adubo orgânico, sendo benéfico para o solo e para as plantas. Na compostagem, os microrganismos presentes transformam a matéria orgânica, como estrume, folhas, papel e restos de comida.

Esse processo é realizado utilizando-se dos próprios microrganismos presentes nos resíduos, e acertando-se outras condições como a temperatura, aeração e umidade. A maneira como se controla o processo pode ser simples ou complexa, dependendo dos diversos fatores a serem controlados. Os sistemas de compostagem agrupam-se em três categorias:

- **Sistemas de leiras revolvidas (Windrow):** nesse sistema, os resíduos são misturados entre si e a mistura obtida é disposta em leiras, que passam por um revolvimento mecânico, o que promove a aeração da mistura.
- **Sistema de leiras estáticas aeradas (Static pile):** como no método anterior, a mistura obtida é colocada sobre uma tubulação perfurada com a finalidade de promover sua aeração. Nesse processo não ocorre o revolvimento mecânico das leiras.

- **Sistemas fechados ou reatores biológicos (In-vessel):** nesse sistema, toda matéria orgânica é colocada em um recipiente fechado. Esse sistema permite um ótimo controle das condições utilizadas na compostagem.

### *Práticas de conservação do solo*

Problemas vivenciados no passado contribuíram para o desenvolvimento de métodos que minimizam a erosão do solo em terras de agricultura, como, por exemplo (Reed, 2011):

- **construção de terraços:** criação de áreas planas em terrenos com declive, ajuda a conservar o solo e a água;
- **plantação em faixas:** cultivo de diferentes produtos em faixas alternadas ou paralelas de terra para minimizar a erosão pelo vento e pela água;
- **rotatividade das plantações:** alternar anualmente a plantação sobre a mesma terra reduz a erosão, pois a colheita que esgota o solo é alternada com outras que o enriquecem;
- **quebra-ventos:** plantar árvores ou grandes arbustos ao longo das laterais de um campo;
- **plantação não lavrar:** plantar sementes com resíduo de uma colheita anterior.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 24

### A natureza como fonte de materiais

**P**ara finalizar a reflexão acerca da diversidade de materiais da atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera, fez-se um estudo descritivo sobre diversos desses materiais e sua importância. O uso dos materiais extraídos e sintéticos para a sobrevivência humana foi provocado pela demanda crescente de novos materiais, sendo alavancados pela Revolução industrial (Lisboa; Pitombo, 2001). Esses materiais são obtidos de fontes naturais e utilizados na agropecuária, na construção civil, indústria e combustíveis. Alguns são processados industrialmente para serem utilizados e outros têm o uso imediato, como rochas, minerais e cloreto de sódio da água do mar. De acordo com os autores, é possível inserir esses materiais e seus processos de obtenção e utilização no desenvolvimento de conteúdos químicos importantes no ensino da Química, que sejam significativos e façam sentido para o estudante do Ensino Básico. Ainda, de acordo com os autores, “o ambiente natural (atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera) e o ambiente construído são sistemas globais complexos, muito propícios para o trabalho interdisciplinar”.



O quadro a seguir apresenta exemplos de substâncias extraídas de diferentes fontes e sua utilização.

**Mostra de substância(s) extraída(s) de determinada fonte e respectiva utilização**

Fonte natural	Principais substâncias extraídas	Algumas utilizações
Ar	Oxigênio	utilizado na siderurgia e medicina
Ar	Neônio, argônio, criptônio, xenônio	Lâmpadas fluorescentes, incandescentes, e raio laser
Água do mar	Sal comum (NaCl)	Conservantes alimentícios
Água doce	Água potável, água de irrigação	Alimentação, higiene, indústria
Rochas (em solos)	Fosfatos	Fertilizantes
Bauxita (em solos)	Alumínio	Janelas, portas, aviões
Peixes	Carne, óleos	Alimentos, medicamentos
Cana-de-açúcar	Bagaço, melaço, açúcar bruto	Alimento, açúcar refinado

Fonte: Adaptado de Lisboa; Pitombo (2001).

A vida da forma que a conhecemos não seria possível sem os recursos minerais fornecidos pelo planeta. Iniciando pela complexa reação que ocorre nos seres produtores entre substâncias como o  $\text{CO}_2$ , água, nitrogênio e outros nutrientes obtidos do ar e do solo em estruturas mais complexas tais como açúcares, pigmentos (p.e.: a clorofila), dentre outras. Essas substâncias sintetizadas pelos produtores, a partir de substâncias obtidas do solo e do ar sob a ação da luz do sol, são importantes para os seres que estão em níveis superiores da cadeia trófica, como os animais. Importante salientar que os animais necessitam de algumas substâncias presentes no ar, como o oxigênio, e da água pura para a manutenção da sua vida.

O estilo de vida foi se tornando cada vez mais complexo em consumo de matéria e energia na medida em que o homem foi aprimorando seu conhecimento e explorando mais e mais a natureza com objetivos de melhorar sua qualidade de vida.

Com a industrialização, começa a ocorrer a exploração intensiva dos recursos naturais e a produção em série de novos produtos industriais. Começa a ser desenvolvida a indústria têxtil, que necessita inicialmente do algodão, de

corantes sintéticos e, posteriormente, de fibras sintéticas, cuja matéria prima é o petróleo. Há, inicialmente, a necessidade de madeira obtida do corte de árvores ou de carvão mineral extraídos de jazidas do subsolo, para a obtenção de energia.

Também ocorre o advento da exploração de minérios com a necessidade de criação de novas ligas metálicas de interesse industrial. O aparecimento da indústria farmacêutica, de alimentos e de cosméticos que se utilizam cada vez mais de matéria-prima natural, como extratos orgânicos, solventes, como a água ou álcoois, excipientes, como silicatos, carbonatos e polímeros naturais ou sintéticos atóxicos. Também se deve considerar a evolução da indústria de transporte no aspecto do desenvolvimento de ligas leves e resistentes e na utilização de combustíveis alternativos, assim como a indústria da construção civil com o aumento na produção de cimento, cal e tijolos, cuja fonte de matéria-prima é a natureza.

A indústria de polímeros sintéticos, cuja matéria prima básica é oriunda do petróleo, que vai originar garrafas e frascos de envase, sacolas, sacos, borrachas, vestimentas, peças para indústrias etc., também teve um grande crescimento no final do último século.

Nesse modelo de desenvolvimento pautado pelo consumo e pela produção de bens de consumo com o enfoque na melhora da qualidade de vida do homem, entramos na era da informática na qual os equipamentos, que com curto tempo de vida se tornam obsoletos, também contém ligas metálicas e polímeros cuja matéria-prima são os minerais e o petróleo.

Também é importante salientar que com todo esse desenvolvimento houve uma demanda crescente de energia que, além de ser obtida da queima da madeira ou biomassa, passou a ser fornecida por:

- Hidrelétricas, que produzem energia elétrica aproveitando o potencial hidráulico.
- Queima de combustíveis fósseis como o gás natural (metano,  $\text{CH}_4$ ), a gasolina (fração de hidrocarbonetos oriundos do petróleo com 6 a 12 átomos de carbonos), o gás liquefeito de petróleo (propano e butano,

hidrocarbonetos do petróleo com 3 e 4 carbonos), o carvão mineral extraído do subsolo.

- Queima de biocombustível como o etanol ( $C_2H_5(OH)$ ), cuja fonte primordial de obtenção é a sacarose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ), obtida de plantas e vegetais como a cana-de-açúcar e a beterraba.
- Pelo aproveitamento do potencial eólico (energia eólica).
- Pelo aproveitamento da energia solar.

Atualmente, o metano utilizado na geração de energia também é obtido da decomposição anaeróbica de matéria orgânica.

O etanol é obtido industrialmente, em grande quantidade, pela fermentação da sacarose. Atualmente, pesquisas estão sendo desenvolvidas para se obter etanol por meio da clivagem da celulose, por via química ou microbiológica, como formas do aproveitamento de resíduos da biomassa, como o bagaço, gerado pela indústria da cana-de-açúcar.

Não podemos deixar de mencionar que toda atividade, quer seja ela industrial ou artesanal, consome energia e gera, em menor ou maior escala, resíduos de matéria e energia. Falamos do resíduo de energia porque nas indústrias, em geral, grande parte da energia elétrica, química ou biológica é transformada em energia mecânica, e parte é perdida na forma de calor para o ambiente. Também a transformação da matéria não é 100% eficiente havendo, em qualquer transformação química, geração de resíduos de matéria.

Pesquisas na área de eletroquímica buscam encontrar maneiras efetivas de gerar eletricidade a partir das reações químicas. A eletroquímica permite-nos compreender como a eletricidade pode ser obtida por meio de reações químicas. Uma forma de obter a energia necessária para o futuro é encontrando maneiras efetivas de geração de eletricidade a partir das reações químicas. Fontes de eletricidade portáteis e eficientes são necessárias para equipamentos

pequenos como corações artificiais, computadores de bolso e até para automóveis elétricos.

A eletroquímica é o ramo da química que trabalha com o uso de reações químicas, particularmente reações redox, espontâneas para produzir eletricidade, e com o uso da eletricidade para forçar as reações químicas não espontâneas a acontecerem, neste último caso temos a eletrólise.

A eletrólise é usada em uma série de processos industriais como aqueles para produzir alumínio e magnésio; para extrair metais de seus sais; para preparar cloro, flúor e hidróxido de sódio; para refinar cobre; e em eletrodeposição, como na indústria de cromação e de niquelação, formação de filmes de ouro em adornos (bijuterias) etc.

### ***Ocorrência dos metais na natureza***

Os metais, substâncias muito utilizadas pelo homem por serem bons condutores de eletricidade e calor, maleáveis (capazes de serem transformados em lâminas) e dúcteis (capazes de serem transformados em fios), são exemplos de substâncias extraídas dos minerais presentes no solo. Quando esses minerais são encontrados em depósitos que contém quantidade suficiente para sua extração economicamente viável são chamados de minérios (Canto, 1998).

Os metais são reativos, por isso são normalmente encontrados na natureza na forma de óxidos, sulfetos e carbonatos. Existem alguns metais, chamados metais nobres, que se encontram na natureza na sua forma nativa, isto é, não combinados com outros elementos. São exemplos o ouro e a platina.

A maioria dos elementos situados à esquerda do carbono na tabela periódica são metais. Estes apresentam elétrons livres no nível mais externo de energia, o que é fator importante para explicar as suas propriedades. Esses elétrons mais externos são os responsáveis pela alta condutividade elétrica (Lee, 2003).

A metalurgia é a ciência e a tecnologia que trata da obtenção de metais a partir dos minerais existentes no solo. Existem cinco etapas importantes no

processo de obtenção dos metais e suas ligas:

- Mineração (remoção do minério do solo).
- Concentração (preparação para tratamento futuro).
- Redução (obtenção do metal livre no estado de oxidação zero).
- Refino (obtenção do metal puro).
- Mistura com outros metais (para formar uma liga).

Os principais metais de importância tecnológica são ferro, cobre, alumínio, pela abundância na crosta terrestre e pela forma que possuem quando encontrados na natureza.

O ferro é encontrado na natureza na forma de minérios. Os principais minérios de ferro são: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); limonita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) e a siderita ( $\text{FeCO}_3$ ). É empregado em automóveis, barcos e componentes estruturais de edifícios.

O alumínio, mesmo com sua abundância, é raramente encontrado livre na natureza, sendo comumente encontrado na forma de um minério chamado bauxita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Sua aplicação é bem ampla, envolvendo estruturas para aviões, navios e automóveis. Amplamente utilizado também em recipientes para alimentos e utensílios domésticos.

O cobre é encontrado na natureza como minério, combinado com outros elementos formando compostos. O minério mais comum é a calcopirita, sulfeto duplo de cobre e ferro ( $\text{CuFeS}_2$ ), ela tem brilho metálico e aparência semelhante à da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (ouro dos tolos). Também pode ser citado como minério de cobre a calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), de coloração cinza escuro, o carbonato básico de cobre  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (malaquita verde), o óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), que é mais conhecido como cuprita de coloração vermelho-rubi e o minério chamado bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), que apresenta uma mistura de cores iridescentes azul, vermelho, castanho e púrpura. Existe ainda a turquesa ( $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), que é considerada uma pedra semipreciosa, apreciada por sua coloração azul. O cobre metálico é muito empregado em fios de eletricidade, placas de aquecimento, trocadores de calor, tubulações, entre outros.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Capítulo 25

### Relevância da Química para uma sociedade sustentável

Neste último capítulo propõem-se uma reflexão mais ampla acerca das questões ambientais e o árduo trabalho do professor em sala de aula para atingir os objetivos relacionados à aprendizagem dos alunos e o cumprimento do currículo oficial. Para isso, ressalta-se a importância do professor ter acesso a elementos que proporcionem sua formação para um trabalho interdisciplinar que o tema Ambiental proporciona.

Após o pequeno estudo sobre atmosfera, litosfera e hidrosfera, pergunta-se: Como está o professor em meio às exigências da legislação e também às condições de trabalho para desenvolver os temas ambientais com êxito?

Com esse objetivo, este capítulo foi desenvolvido com a certeza de que a valorização do professor da educação básica deve ser preservada.

## 25.1. Legislação brasileira para a educação básica e a educação ambiental

A construção do currículo escolar passou por vários momentos históricos, sendo que todos trazem sua contribuição e também suas limitações diante da prática pedagógica do professor em sala de aula, principalmente no sentido de sua autonomia. Nesta apresentação mantém-se como foco as políticas provenientes dos movimentos após a Lei de Diretrizes e Bases (Lei 9394/1996), mas lembrando de que esse desenvolvimento educacional e político anterior deve ser retomado em discussões posteriores pela contribuição ao currículo educacional brasileiro.

Um dos aspectos apontados pela Lei 9394/1996, é a valorização das atividades não formais, tendo a perspectiva da inclusão de práticas que viabilizem a interação escola/família/comunidade.

O papel da disciplina de Química na educação básica tem se caracterizado pela evolução do conhecimento científico, o aspecto interdisciplinar, a contextualização e o foco, principalmente, na tecnologia e no meio ambiente. De certa forma, esse enfoque passou a ser mais discutido com a publicação dos Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio (PCNEM) (Brasil, 1999), pois a Química até então era vista como ciência pura, conceitual e pronta. Neste sentido, a Química seria desenvolvida por meio de temas restritos aos livros didáticos, com um ensino distante do cotidiano dos alunos, memorização de fórmulas, nomes e conhecimentos que não trazem significado para esses alunos e nem para a realidade de suas vidas.

Após os PCNEM (Brasil, 1999), surgiram os documentos: PCNEM+ (Brasil, 2002), Orientações Curriculares para o Ensino Médio (Brasil, 2004, reedição em 2006). Nesses documentos, de certa forma, o objetivo é proporcionar um ensino da Química de forma ampla, contextualizada e significativa para a aprendizagem dos alunos.

Outro aspecto a ser considerado é a noção da ciência como transmissão de verdades absolutas, prontas e terminadas, que deve ser superada pela visão da ciência dinâmica, proveniente da ação coletiva de elaboração de conhecimentos e conceitos.

É oportuno ressaltar que para esse “novo formato” de trabalho foi necessário a intensa dedicação do professor para a interpretação e entendimento adequado dos objetivos a serem atingidos. Assim, os professores passaram por um processo de transição pedagógica para conseguir acompanhar as novas diretrizes, superando as dificuldades. Nesse sentido, cabe o mérito para o trabalho dos professores que se envolveram intensamente e desenvolveram suas aulas adequadamente, dentro da realidade escolar brasileira e condições profissionais adversas, sem reconhecimento e valorização profissional.

Para o Estado de São Paulo, o documento norteador, além dos PCN, são as Propostas Curriculares de São Paulo, recentemente chamada de Currículo Oficial de São Paulo (São Paulo, 2008), que foi divulgada em janeiro de 2008 e passou a ser exigida a sua aplicação já em março, início do ano letivo. Outro impacto para os professores, pois tiveram que seguir o material sem muitas orientações. Nesta proposta, valorizam-se as boas práticas existentes, com a intenção de “apoiar o trabalho realizado nas escolas estaduais e contribuir para a melhoria da qualidade das aprendizagens de seus alunos” (São Paulo, 2008, p.8).

A diferença em relação aos documentos anteriores é que nessa proposta há as orientações gerais da disciplina específica e também os “Cadernos do professor”, organizados por bimestre, contendo situações de aprendizagem que buscam auxiliar o trabalho do professor no ensino dos conteúdos disciplinares específicos. Em 2009, criou-se também como complemento das Propostas Curriculares o “Caderno do aluno” (Martins, 2008).

Com foco nas questões ambientais, faz-se necessário apresentar algumas definições para esclarecer o objetivo do trabalho docente nessa temática.

As questões ambientais são definidas como o conjunto de temáticas relativas não só à proteção da vida no planeta, mas também à qualidade de vida das comunidades, preservando o meio ambiente em todos os seus aspectos. Esses aspectos relevantes são discutidos oficialmente desde a Conferência de Estocolmo, e ações buscam concretizar essas preocupações mundiais por meio de desenvolvimento sustentável visando à melhoria e qualidade de vida no planeta. O grande desafio é considerar o processo de evolução industrial e tecnológica de modo a atender às necessidades da população atual, sem com isso



comprometer ou por em risco o direito das futuras gerações atenderem suas próprias necessidades (Penteado, 2001).

A Conferência de Estocolmo, em 1972, levou a Unesco e o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) a criarem, no ano de 1975, em Belgrado, o Programa Internacional de Educação Ambiental (Piea). Em cumprimento à Recomendação 96 dessa Conferência realizou-se, em 1977, em Tbilisi (Geórgia, antiga URSS), a primeira Conferência Intergovernamental sobre Educação Ambiental. Nessa Conferência consolidou-se o Piea, tendo sido definidas as finalidades, objetivos, princípios orientadores e estratégias para o desenvolvimento da educação ambiental (Marques, 2007).

Em 1992, no Rio de Janeiro, foi realizada uma reunião com mais de 170 países que fazem parte da ONU, na qual foi assinado um tratado reconhecendo o papel, principalmente, da educação para a construção de um mundo socialmente justo e ecologicamente equilibrado, o que requer uma responsabilidade individual e coletiva em níveis local, nacional e internacional (Marques, 2007).

Nessa mesma Conferência, destaca-se o documento Agenda 21, que consagra, no capítulo 36, a promoção da educação, da consciência política e do treinamento, além de apresentar um plano de ação para o desenvolvimento sustentável.

O Protocolo de Kyoto foi um o documento assinado por diversos países na cidade de Quioto, no Japão, em 1997 e estabeleceu metas para a redução da emissão de gases poluentes que intensificam o efeito estufa. Em 2002, aconteceu em Joanesburgo um segundo encontro da Cúpula Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável, com o objetivo de estabelecer um plano de implementação que acelerasse e fortalecesse a aplicação dos princípios aprovados no Rio de Janeiro. O papel do Brasil nessas reuniões tem se intensificado significativamente com a participação de órgãos governamentais e não governamentais, além da comunidade acadêmica e outros interessados (Lago, 2006). Este autor afirma ainda que devido ao fato do Brasil “conter grandes reservas de recursos naturais – entre as quais as maiores de água potável – e por ser o maior repositório de biodiversidade do planeta, o Brasil é alvo de constante atenção”.

Na Cúpula Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável, além do compromisso com o desenvolvimento sustentável, ou seja, atendimento às necessida-

des humanas sem o esgotamento das fontes de satisfação dessas necessidades, houve também uma reflexão maior acerca das decisões que foram tomadas e o que foi realizado nos 30 anos após Estocolmo. Uma questão importante é como superar os desafios sistematizados em 2002, principalmente a “erradicação da pobreza, a mudança dos padrões de consumo e produção e a proteção e manejo da base de recursos naturais para o desenvolvimento econômico e social” (Brasil, 2003).

Em 2004, um importante avanço sobre o controle de poluentes orgânicos ocorreu na Convenção de Estocolmo sobre os Poluentes Orgânicos Persistentes – *Convenção POP*. Nesta, as decisões incluem a obrigatoriedade dos países parte de adotarem medidas de controle relacionadas a todas as etapas do ciclo de vida – produção, importação, exportação, disposição e uso das substâncias classificadas como poluentes orgânicos persistentes (POP).

A Convenção POP entrou em vigor em 17 de maio de 2004, e o Brasil ratificou a Convenção em 16 de junho de 2004, tornando-se parte da mesma no nonagésimo dia após essa data – 14 de setembro de 2004. O Decreto Executivo n. 5.472, de 20 de junho de 2005, promulgou o texto da Convenção.

Em 2012, o Brasil sediou novamente uma importante reunião mundial, a Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável, sendo que os temas definidos foram:

- a) economia verde no contexto do desenvolvimento sustentável e erradicação da pobreza;
- b) estrutura institucional para o desenvolvimento sustentável.

O Tratado de Educação Ambiental para Sociedades Sustentáveis e Responsabilidade Global, de caráter não oficial, celebrado pôr diversas organizações da sociedade civil por ocasião da Conferência do Rio, reconhece a educação como um processo dinâmico em permanente construção. Reconhece, ainda, que a “Educação Ambiental para uma sustentabilidade equitativa é um processo de aprendizagem permanente, baseado no respeito a todas as formas de vida” (Marques, 2007).

A Carta Brasileira para a Educação Ambiental – formalizada por ocasião da Conferência – destaca entre as suas recomendações a necessidade de um compromisso real dos poderes públicos federal, estadual e municipal no cumprimento e complementação da legislação e das políticas para educação ambiental.

Nela, o Brasil assumiu como obrigação nacional a educação ambiental garantida pela Constituição de 1988. O Brasil é um dos maiores países do mundo em extensão, possuindo vários recursos naturais de fundamental importância para todo o planeta, com seus ecossistemas importantes como as suas florestas tropicais, o pantanal, o cerrado e o mangue.

A Lei que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei no 6.938/1981) consagra a educação ambiental em todos os níveis de ensino, inclusive a educação da comunidade, objetivando capacitá-la para participação ativa na defesa do meio ambiente. Na verdade, a Constituição Federal é explícita ao definir a promoção da Educação Ambiental como responsabilidade do Poder Público. Diz a Constituição Federal em seu Art. 225:

Todos têm direito ao Meio Ambiente ecologicamente equilibrado [...]

§1º Para assegurar a efetividade desse direito incumbe ao Poder Público:

VI – Promover a Educação Ambiental em todos os níveis de ensino e a conscientização pública para a preservação do meio ambiente.

As Constituições Estaduais também consagram em seus textos a promoção da Educação Ambiental em todos os níveis de ensino e a conscientização pública para a preservação do meio ambiente.

Na área educacional, a medida mais efetiva aconteceu a partir da implementação dos Parâmetros Curriculares Nacionais (Brasil, 1998), instituídos pela Secretaria de Ensino Fundamental do Ministério da Educação, em 1997, que pas-

sou a orientar metodologicamente a implantação do tema nas escolas. Logo depois, a Lei n. 9.795, de 27 de abril de 1999, criou a política nacional de Educação Ambiental. A definição oficial de Educação Ambiental, do Ministério do Meio Ambiente, diz:

Educação Ambiental é um processo permanente, no qual os indivíduos e a comunidade tomam consciência do seu meio ambiente e adquirem conhecimentos, valores, habilidades, experiências e determinação que os tornam aptos a agir – individual e coletivamente – e resolver problemas ambientais presentes e futuros.

A educação ambiental contribui para a formação de cidadãos conscientes, aptos a decidirem e atuarem na realidade socioambiental de um modo comprometido com a vida, com o bem-estar de cada um na sociedade local e global. Para isso, deve-se promover a educação ambiental através de informações e atitudes para a melhoria da vida local e global. Entretanto, a responsabilidade do Poder Público não exclui a participação da comunidade em todo processo.

Os problemas ambientais não se restringem a um espaço definido, pois podem atingir grandes proporções ou áreas do planeta, como o caso da destruição da camada de ozônio. Outro item a destacar é o fato de que a maior parte dos problemas ambientais acontece em nível local. Pretende-se, assim, desenvolver a consciência ambiental para o desenvolvimento de atitudes e condutas que favoreçam o exercício da cidadania, a preservação do ambiente e a promoção da saúde e do bem-estar (Marques, 2007).

A *educação ambiental* é fundamental, pois permite à população o conhecimento dos benefícios trazidos pela preservação, além de conscientizá-la sobre a importância da mudança de comportamento, visando à preservação do meio ambiente na busca de uma melhoria na qualidade de vida.

A melhor forma de conseguir essa conscientização é implementando-se programas de ações com ampla participação pública, através da veiculação de

campanhas educativas e de mobilização comunitária, capacitação de agentes multiplicadores, promoção e articulação entre os setores públicos, privados e comunitários. A maneira adequada para colocar essas questões em prática é utilizar o método de ação participativa que capacita as pessoas e os grupos a analisar criticamente uma situação, a identificar e priorizar problemas, a indicar e a se organizar para promover as soluções. Portanto, a educação ambiental tem por objetivo informar e sensibilizar as pessoas sobre os problemas e possíveis soluções existentes em sua comunidade, buscando transformá-las em indivíduos que participem das decisões sobre seus futuros, tornando-se instrumento indispensável no processo de desenvolvimento sustentável, exercendo, desse modo, o direito à cidadania (Marques, 2007).

## 25.2. A abordagem Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente (CTSA) no ensino de Química como motivador do processo de ensino-aprendizagem

O movimento mundial Ciência, Tecnologia e Sociedade (CTS) originou-se no início da década de 1970 devido ao impacto da ciência e tecnologia na sociedade moderna. Nesse sentido, é caracterizado pelo ensino interdisciplinar, atentando-se aos aspectos sociais relativos às aplicações de ciência e tecnologia relacionados à formação de cidadania (Santos; Schnetzler, 2003). A abordagem desse movimento propõe que o ensino tenha foco na aplicação dos conteúdos químicos vinculados à evolução científica e tecnológica, seus impactos, assim como na preocupação com a formação do aluno como cidadão participativo, crítico e autônomo. Na década de 1990, é incorporado ao eixo CTS a preocupação com os problemas ambientais, originando assim o movimento Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente (CTSA) (Marcondes et al, 2009).

Nessa perspectiva, pode-se identificar o movimento CTSA com a ideia de que a ciência e a tecnologia façam parte dos propósitos dos saberes escolares e que a sociedade e o ambiente possam servir de cenários de aprendizagem, em que questões sociais sejam investigadas como suporte dos saberes científicos e tecnológicos. (Ricardo, 2007).

Há um consenso geral de que é imprescindível o domínio do conhecimento específico dos conteúdos a serem ensinados, cabendo assim uma formação adequada, com base sólida para concretizar um ensino interdisciplinar, inovador e motivador. A perspectiva do ensino CTS vai além de inserir tópicos do cotidiano dos alunos, ele pretende alcançar um ensino que leve os alunos a construir seu conhecimento mediante a interação dos conteúdos químicos com a evolução tecnológica, trazendo significado para os problemas de ciência, tecnologia e sociedade vivenciados por eles em suas vidas e em seu contexto (Vannucchi, 2004). Assim, como afirma Carvalho e Perez (2001) em relação à matéria a ser ensinada, “conhecer as interações Ciências/Tecnologia/Sociedade associadas à referida construção, sem ignorar o caráter, em geral, dramático, do papel das Ciências; a necessidade da tomada de decisões”.

O ensino de Química traz elementos importantes para a formação do aluno como cidadão. É necessário, por exemplo, que ele conheça como utilizar as substâncias no seu dia a dia, assim como posicionar-se criticamente com relação aos efeitos ambientais da utilização da Química, na perspectiva de encontrar soluções (Santos e Schnetzler, 2003).

Para a aprendizagem dos alunos é interessante que sejam considerados não só aspectos relacionados ao cotidiano escolar, mas também do ponto de vista social, familiar e psicológico. Hoje, o trabalho docente requer uma série de habilidades que extrapolam o essencial domínio do conteúdo, metodologias adequadas e dedicação.

### 25.3. A formação dos professores para a perspectiva ambiental

As questões de interesse ambiental têm sido apresentadas aos professores para que desenvolvam seus trabalhos em sala de aula, dando ênfase ao ensino CTSA, mas como afirma Penteado (2001), é importante que haja “informação e vivência participativa, para que possam ser inseridos no processo de ensino e aprendizagem voltados para o desenvolvimento da cidadania e conscientização ambiental”. Para tal, são necessários conhecimentos específicos das Ciências da Natureza, assim como: (a) deveres e direitos previstos em leis; (b) no-

vos direitos e deveres a serem construídos; (c) o próprio conceito de ambiente; (d) concepção do meio ambiente imediato (onde e como vivo?); (e) movimento dinâmico do meio (como os elementos do ambiente se transformam?); (f) reações do meio (como o meio ambiente reage às ações humanas; (g) ter vivências ou participações em movimentos que valorizem a harmonia ambiental, buscando a melhoria de vida.

O termo “ter experiências”, nesse contexto, tem significado mais amplo no sentido de realmente vivenciar situações individuais ou coletivas buscando um significado maior para a ampla divulgação e conscientização, tendo por norteador um determinado fim. Isto é, como o professor pode falar em conscientização ambiental, entre outros, se ele mesmo não se importa com isso? Como pode falar de consumismo exagerado e desnecessário, se ele mesmo possui, por exemplo, centenas de pares de sapatos? O ensino e a postura estão diretamente relacionados ao modo como a pessoa faz a sua leitura de mundo, ou seja, a sua maneira de ver, entender e fazer relações aos fatos observados.

Dentro dessa linha de pensamento e com um ensino ativo e participativo é que o trabalho docente pode desenvolver a cidadania e a conscientização ambiental, dentro ou fora da escola. Marques (2007) salienta que para seguir as recomendações da perspectiva CTSA, assim como promover a educação ambiental, é necessário a aquisição de conhecimento e informação para que se possa desenvolver um trabalho adequado junto aos alunos. Deve-se pensar em educar os futuros cidadãos para que compreendam a importância do respeito ao ambiente, tanto local como global.

Em termos de formação inicial de professores em Química, é preciso ter um olhar mais profundo para inserção da temática ambiental na estrutura curricular. Leal e Marques (2008) alertam sobre a pouca ênfase nas questões ambientais em cursos de licenciatura; da análise de alguns desses cursos constatou-se que a tendência segue para um currículo com “uma base conceitual sólida, de importantes conhecimentos instrumentais e técnicos, mas com pouquíssima articulação entre a Química e a problemática ambiental. Ou seja: uma formação científica tradicional, que muito pouco considera e trabalha as relações entre ciência, tecnologia, sociedade e ambiente”.

## 25.4. Perspectivas da contribuição da Química e da tecnologia para sustentabilidade mundial

O próprio processo de evolução histórica da Química já demonstra a importância e relevância de seu papel educativo e também de sua contribuição para o avanço nas diversas áreas, como, por exemplo, saúde, alimentação, metalurgia e tecnologia. Cada vez mais a Química faz suas contribuições e aumenta as suas áreas de atuação em função da demanda e da evolução do conhecimento científico. Os próprios eventos científicos aderem ao crescimento das áreas e começa a diferenciá-las devido à alta demanda de trabalhos científicos. Se inicialmente haviam as tradicionais: Analítica, Bioquímica, Inorgânica, Orgânica, Físico-Química e Química Teórica, de certo período para cá tem-se a valorização e reconhecimento formal da Química em áreas como Química Medicinal, de Alimentos e bebidas, Química Biológica, entre outras apresentadas na 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Em um evento específico de alguma das áreas existem diversas subáreas de interesses mais dirigidos de forma a não esgotar questões para as pesquisas em desenvolvimento e muito menos as perspectivas de pesquisas futuras.

Um aspecto negativo das interpretações da Química é a fama de vilã, tóxica, poluidora, que faz mal à saúde e que é responsável pelos “males do mundo”. Infelizmente, essa visão ainda é valorizada na sociedade, principalmente na comunidade escolar. Os alunos ainda têm receios quanto aos seus aspectos positivos, inovadores e essenciais para o desenvolvimento mundial. É comum ouvir que alguém não quer comer determinado alimento porque tem “*química*” ou até alguns tratamentos para cabelos intitulados “*totalmente sem química*”. Talvez, muito dessa fama também se deva à forma estereotipada do *cientista louco* que estuda não só a Química, mas também a Física.

Na tentativa de superar essa fama, **as comemorações do Ano Internacional da Química** buscaram valorizar as contribuições positivas dessa ciência.

Cristhante (2011) traz um resgate das contribuições positivas da Química para a humanidade, mostrando aspectos da evolução e desenvolvimento das



pesquisas e descobertas científicas. Aborda ainda aspectos da Química Verde e energia limpa.

No que se refere aos recursos renováveis, destaca-se o uso do etanol e de bicombustíveis (extraídos de girassol, mamona etc.). O uso de fontes renováveis de matéria-prima (biomassa) tem sido um alerta na atualidade. Os materiais derivados de plantas e outras fontes biológicas renováveis ou reciclados precisam ser usados quando possível. Apesar do “CO<sub>2</sub> e metano não serem efetivamente biomassas, são considerados renováveis, porque podem ser obtidos tanto por métodos sintéticos como naturais”, como destaca Lenardão et al. (2003).

É importante destacar a importância da manutenção do solo para que possa ser utilizado de forma eficiente nas plantações das culturas em questão, como discutido anteriormente.

Dentro da Química Moderna, há destaque para a Química Verde, também chamada de Química Sustentável, criada em 1991, através do Programa “Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição”, desenvolvido pela a agência ambiental norte-americana EPA (Environmental Protection Agency) (Lenardão et al., 2003; Prado, 2003).

A utilização efetiva e cotidiana da química verde é o grande desafio a ser vencido. Para isso, é necessário a formação de pessoal com consciência em um desenvolvimento sustentável, a regulamentação de leis rígidas no âmbito ambiental e o desenvolvimento de processos verdes mais econômicos, os quais são os pilares para o enraizamento dessa filosofia científica, para que ela se torne cotidiana nas práticas científicas e tecnológicas ao redor do planeta.

A nanotecnologia tem ganhado algum espaço na academia científica e cabe aqui apresentar algumas de suas contribuições para a problemática ambiental. Alguns estudos acerca das possíveis influências do uso de nanopartículas no ambiente são discutidos por Siqueira-Baptista et al. (2010), em que apontam como recentes essas investigações e também ressaltam que não há uma definição clara sobre a utilização e regulamentação. No artigo, os autores também apresentam algumas aplicações de nanopartículas vinculadas à resolução de problemas ambientais:

(a) *Deteção e acompanhamento da poluição*, por meio da preparação de nanosensores, mais sensíveis e mais específicos, para a detecção e o monitoramento ambiental de poluentes – orgânicos e inorgânicos –, com aplicabilidade, por exemplo, na avaliação dos níveis de poluentes em alimentos e em outros produtos de consumo humano; (b) *Tratamento da poluição*, em decorrência da relevante propriedade de adsorção de diferentes substâncias – por exemplo, metais e compostos orgânicos –, pela grande área superficial das nanopartículas; tem sido descrito, igualmente, o emprego de nanopartículas magnéticas e a utilização de nanotubos de carbono para a dessalinização da água; ademais, é pensável, a longo prazo, que *nano-bots* sejam capazes de agir na descontaminação ambiental; (c) *Profilaxia dos agravos relacionados à poluição*, destacando-se o emprego de nanomateriais catalíticos – os quais amplificam a eficiência e a seletividade de processos industriais –, concorrendo para um maior aproveitamento de matérias-primas, com reduzido dispêndio de energia e menor produção de resíduos indesejáveis. (Siqueira-Baptista et al., 2010, p.484-485)

A Química não só é uma ciência completa e maravilhosa, mas em parceria com outras ciências também faz contribuições importantes para a promoção da sustentabilidade mundial, favorecendo e trazendo elementos para a criação de energias limpas e renováveis, a manutenção dos recursos naturais, assim como a conscientização para o desenvolvimento da cidadania.

Confira o anexo 5, que traz os 12 princípios da Química Verde, sendo de grande importância para o conhecimento do professor.

## 25.5. Sugestões para um trabalho interdisciplinar, contemplando a temática ambiental

Sabendo da existência desses temas gerais, inclusive citados nos PCN+ (Química e biosfera, Química e atmosfera, Química e hidrosfera, Química e litosfera), é interessante que a seleção dos mesmos para o trabalho pedagógico

leve em consideração as condições e os interesses dos sujeitos no âmbito da comunidade escolar. Há essa liberdade de ação para o planejamento pedagógico da escola, desde a lei n. 9394/1996 (BRASIL, 1996). Os temas contextuais organizadores do currículo da escola podem ser identificados a partir de uma diversidade de temas locais ou globais, espaços esses que constituem dimensões sempre presentes e impossíveis de serem esgotadas ou isoladas em si mesmas. É possível realizar uma aula, por exemplo, “a partir de temas como poluição, recursos energéticos, saúde, cosméticos, plásticos, metais, lixo, química agrícola, energia nuclear, petróleo, alimentos, medicamentos, agrotóxicos, águas, atmosfera, solos, vidros, cerâmicas, nanotecnologia, entre tantos outros temas abordados, também, em livros paradidáticos, orientados para o ensino médio” (DCNEM, 2004). Vale à pena destacar que diversos temas sugeridos são encontrados em artigos de revistas de divulgação científica, como, por exemplo, a revista *Ciência Hoje* e a *Química Nova na Escola*.

Há também algumas sugestões de filmes e desenhos animados que podem ser trabalhados em sala de aula, como por exemplo:

i) o premiado [Ilha das Flores](#), de 1989, escrito e dirigido pelo cineasta Jorge Furtado. Com seus alunos, após assistir ao filme, é possível discutir diversos aspectos, inclusive sociais.

ii) Outro destaque é a animação *Wall-E*, dirigido por Andrew Stanton. Aborda aspectos sobre o consumismo exagerado e a qualidade de vida.

iii) Outra opção é a técnica de Furoshiki. Trata-se de origami em tecido, que ensina a manusear tecidos para embalagens de presentes personalizados. O que fazer com o papel de presente depois? Assista ao [vídeo](#) e mude sua forma de presentear seus amigos e de aproveitar materiais recicláveis.

Cabe ressaltar que ainda há muito para ser abordado do ponto de vista químico, mas que pelo objetivo do curso, fez-se necessário ter foco em alguns conteúdos gerais, deixando como continuidade o aprofundamento dos mesmos.

Assim, encerramos esta parte IV, promovendo essa reflexão sobre a importância do domínio do conteúdo químico para entendimento das questões ambientais, buscando elementos relevantes sobre a sólida formação do professor para que possa com segurança desenvolver seu trabalho em sala de aula, abordando temas atuais e consequentemente trazendo a conscientização dos alunos e cidadãos.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Anexo 1

### Qualidade das águas

*ÍEDA APARECIDA PASTRE*

*ROSEBELLY NUNES MARQUES*

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) baixou a Resolução n. 20, de 5 de junho de 1986, que classifica as águas doces, salobras e salinas do Brasil, estabelecendo o tipo de tratamento requerido para as águas destinadas ao abastecimento público.

**Classificação das águas considerando a concentração de sais presente**

Tipo de água	Gramas de sais/L
doce	< 0,5
salobra	1,0 a 4,0
salgada	> 5,0

### Classificação das águas doces e tratamento

Classificação	Tratamento
classe especial	desinfecção
classe 1	tratamento simplificado
classe 2	tratamento convencional
classe 3	tratamento convencional

Fonte: Di Bernardo et al. (2002, p.237).

Em 2005, a Resolução n. 357 do Conama dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, também estabelece as condições e padrões para as águas doces, bem como para as águas salobras e salinas do território nacional. As águas doces, em particular, são distribuídas em cinco classes:

#### ***Classe especial – águas destinadas:***

- a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção;
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

#### ***Classe 1 – águas destinadas:***

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

#### ***Classe 2 – águas destinadas:***

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;

- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

### ***Classe 3 – águas destinadas:***

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à dessedentação de animais.

### ***Classe 4 – águas destinadas:***

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística;
- c) aos usos menos exigentes.

### ***Parâmetros indicadores da qualidade da água***

Não existe água pura na natureza, a não ser as moléculas de água presentes na atmosfera na forma de vapor. Assim que ocorre a condensação, começam a ser dissolvidos na água, por exemplo, os gases atmosféricos. Isso ocorre porque a água é um ótimo solvente. Como consequência, são necessários indicadores físicos, químicos e biológicos para caracterizar a qualidade da água. Dependendo das substâncias presentes na atmosfera, da litologia do terreno, da vegetação e de outros fatores intervenientes, as principais variáveis que caracterizam a qualidade da água apresentarão valores diferentes.

As variáveis físicas são medidas em escalas próprias, as variáveis químicas são usualmente dadas em concentração (mg/L ou ppm), e as variáveis biológicas, pela indicação da densidade populacional do organismo de interesse.

Para a caracterização da qualidade da água, são coletadas amostras para fins de exames e análises, devendo-se obedecer a cuidados e técnicas apropria-

dos, com volume e número de amostras adequados. Os exames e as análises são feitos segundo métodos padronizados e por entidades especializadas.

### *Indicadores físicos*

Nas características físicas, incluem-se:

- **Cor:** característica derivada da existência de substâncias em solução, na grande maioria dos casos de natureza orgânica.
- **Turbidez:** a propriedade de desviar raios luminosos é decorrente da presença de materiais em suspensão na água, finalmente divididos ou em estado coloidal, e de organismos microscópicos.
- **Sabor e odor:** são associados à presença de poluentes industriais ou outras substâncias indesejáveis, tais como matéria orgânica em decomposição, algas etc.

*Certas características físicas podem prejudicar alguns usos da água.*

### *Indicadores químicos*

As características químicas da água ocorrem em função da presença de substâncias dissolvidas, geralmente mensuráveis apenas por meios analíticos. Entre as características químicas da água, merecem ser destacadas:

- **Salinidade:** o conjunto de sais normalmente dissolvidos na água, formados pelos bicarbonatos, cloretos, sulfatos e, em menor quantidade, pelos demais sais, pode conferir à água sabor salino e características incrustantes.



- **Dureza:** é a característica conferida à água pela presença de sais de metais alcalino-terrosos (cálcio, magnésio etc.). A dureza é caracterizada pela extinção da espuma formada pelo sabão, que dificulta o banho e a lavagem de utensílios domésticos e roupas, criando problemas higiênicos. As águas duras por causa de condições desfavoráveis e equilíbrio químico podem incrustar as tubulações de água quente, radiadores de automóveis, hidrômetros, caldeiras etc.
- **Alcalinidade:** ocorre em razão da presença de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos quase sempre de metais alcalinos ou alcalino-terrosos. Exceto quanto à presença de hidróxidos (não naturais), a alcalinidade não constitui problema isolado desde que a salinidade esteja dentro dos limites aceitáveis para o uso desejado da água. A alcalinidade influencia o tratamento da água para o consumo doméstico.
- **Corrosividade:** a tendência da água de corroer os metais pode ser devido à presença de ácidos minerais ou pela existência em solução de oxigênio, gás carbônico e gás sulfídrico. De um modo geral, o oxigênio é fator de corrosão dos produtos ferrosos; o gás sulfídrico, dos não ferrosos; e o gás carbônico, dos materiais à base de cimento.
- **Ferro e manganês:** o ferro, com certa frequência associado ao manganês, confere à água sabor, ou melhor, sensação de adstringência e coloração avermelhada, decorrente de sua precipitação.
- **Impurezas orgânicas, nitrogênio e cloretos:** o termo “impurezas orgânicas” é aplicável a constituintes de origem animal ou vegetal que podem indicar poluição. O nitrogênio é mineralizado a nitritos e permite avaliar o grau e a distância da poluição pela quantidade e forma de apresentação dos derivados nitrogenados. Os cloretos podem indicar mistura recente ou remota com águas residuárias.

- **Características benéficas:** a dieta humana exige uma certa concentração mineral nas águas de consumo fisiológico (2mg de cobre, 6-10mg de ferro, diariamente). A deficiência de iodo das águas usadas para a alimentação em certas regiões tem sido responsabilizada pela maior incidência do bócio, e a presença de flúor tem-se mostrado fator de redução da cárie dentária. Porém, doses de flúor elevada pode causar alterações ósseas ou a fluorose.
- **Compostos tóxicos:** alguns elementos ou compostos químicos provindos de indústrias, drenagem de áreas agrícolas ou atividades de mineração, fazem com que a água fique tóxica.
- **Fenóis:** além de serem tóxicos, causam problemas em sistemas de tratamento da água, pois se combinam com o cloro para produzir odor e sabor desagradáveis.
- **Detergentes:** principalmente os não biodegradáveis, causam problemas quando incorporados à água.
- **Agrotóxicos:** o uso desses produtos, cada dia mais intenso, tem causado a mortandade de peixes e prejuízo ao abastecimento público de água.
- **Radioatividade:** pode ser carregada pelas águas da chuva para o ambiente, quando não ocorrer por lançamento direto.

## *Indicadores biológicos*

Os microrganismos aquáticos provocam modificações de caráter químico e ecológico na água devido às suas atividades biológicas.

Os microrganismos de origem externa tem caráter transitório no ambiente aquático.

**Algas:** são responsáveis por parte do oxigênio presente na água, porém podem acarretar alguns problemas. Entre eles, a formação de grande massa orgânica, levando à produção de quantidade excessiva de lodo e à liberação de vários compostos orgânicos, que podem ser tóxicos ou produzir sabor e odor desagradáveis. O desenvolvimento de camadas de água na superfície dos reservatórios causa turbidez e dificultam a penetração dos raios solares, consequentemente havendo a redução do oxigênio do meio e, assim, também podem ocasionar o entupimento de filtros de areia em estações de tratamento de água, o ataque às paredes de reservatórios e piscinas e a corrosão de estruturas de ferro e de concreto.

**Microorganismos patogênicos:** bactérias, vírus e protozoários. Esses microrganismos não são residentes naturais ao meio aquático, tendo origem, principalmente, nos dejetos de pessoas doentes. Assim, eles têm sobrevivência limitada na água. No entanto, eles podem alcançar o ser humano por meio da ingestão ou contato com a água, causando-lhe doenças.

As bactérias usadas como indicadores de poluição da água por matéria fecal são os coliformes fecais, que vivem normalmente no organismo humano e no dos demais animais de sangue quente, existindo em grande quantidade nas fezes. Embora não sejam patogênicas, a presença dessas bactérias na água indica que ela recebeu matéria fecal e pode conter microorganismos patogênicos. A mais usada como indicadora da poluição fecal é a *Escherichia coli*.

### *Os coliformes fecais foram escolhidos como indicadores porque:*

- 1) não existem em nenhum outro tipo de matéria orgânica poluente, senão na matéria fecal;
- 2) só são encontradas na água quando nela foi introduzida matéria fecal, e seu numero é proporcional à concentração dessa matéria;
- 3) apresentam um grau de resistência ao meio comparável ao dos principais patogênicos intestinais. Assim, reduz-se a possibilidade de existirem patogênicos fecais quando já não se encontram coliformes; e
- 4) sua caracterização e quantificação são feitas por métodos simples. Por serem as únicas capazes de fermentar lactose, se a água a ser testada for submetida a várias diluições e essas forem “semeadas” sucessivamente em tubos, a formação de gás caracterizará a presença da bactéria. Pelo valor das diluições máximas que apresentarem resultado positivo será possível avaliar, estatisticamente, o chamado Número Mais Provável (NMP) de bactérias do grupo coliforme, ou seja, sua concentração na amostra ensaiada.

### *Índice de qualidade das águas (IQA)*

Para facilitar o entendimento sobre a qualidade da água de forma abrangente, a Cetesb indicou uma metodologia que incorpora nove parâmetros considerados relevantes para a avaliação da qualidade das águas, tendo como determinante principal a utilização das mesmas para abastecimento público. O índice é determinado pela média harmônica ponderada do conjunto de indicadores específicos: pH da amostra, temperatura, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (cinco dias a 20°C), coliformes fecais, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez. A partir do cálculo, pode-se determinar

a qualidade das águas brutas que, indicada pelo IQA em uma escala de 0 a 100, são classificadas para abastecimento público de acordo com o quadro a seguir.

**Intervalos calculados com base nos nove parâmetros indicadores e respectivos índices de qualidade da água para abastecimento público**

Intervalo	Qualidade
80 – 100	ótima
52 – 79	boa
37 – 51	aceitável
20 – 36	ruim
0 – 19	péssima



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Anexo 2

### Mistura e solubilidade

*IÊDA APARECIDA PASTRE*

*ROSEBELLY NUNES MARQUES*

Grande parte das substâncias encontradas no dia a dia são misturas que sob o aspecto macroscópico apresentam-se com o aspecto homogêneo (uma única fase) ou heterogêneo (mais de uma fase). As misturas homogêneas são chamadas de soluções. Alguns exemplo cotidianos de misturas são: ar (mistura de vários gases), o latão (mistura de zinco e cobre), os fluidos que compõem o nosso corpo e a água que bebemos, que contém sais e gases dissolvidos.

As soluções podem ser líquidas, sólidas ou gasosas. Cada substância da solução é denominada componente. Geralmente, o componente em maior quantidade na solução é chamado de solvente, os outros de solutos. Alguns exemplos de soluções são apresentados a seguir.

**Exemplo de soluções**

Estado da solução	Estado do solvente	Estado do soluto	Exemplos
gás	gás	gás	ar
líquido	líquido	gás	oxigênio em água
líquido	líquido	líquido	álcool em água
líquido	líquido	sólido	sal em água
sólido	sólido	gás	hidrogênio no paládio
sólido	sólido	líquido	mercúrio na prata
sólido	sólido	sólido	prata em ouro

Fonte: Brown et al. (2002).

## *O processo de dissolução*

Uma solução é formada quando uma substância se dispersa uniformemente em outra. Sabemos que as substâncias nos estados líquido e sólido sofrem forças atrativas intermoleculares que as mantêm juntas. Essas forças também atuam nas partículas do soluto e do solvente, ou seja, as soluções se formam quando as forças atrativas entre as partículas soluto-solvente produzem módulos comparativos em magnitude com as forças existentes entre solvente-solvente e soluto-soluto.

Quando temos uma solução de NaCl em água, as interações íon-dipolo são suficientemente fortes para tirar os íons da sua posição do cristal.

As interações entre moléculas de soluto e solvente são conhecidas como solvatação. Quando o solvente é a água, as interações são conhecidas como hidratação.

O cloreto de sódio se dissolve em água pois as moléculas da água têm uma interação suficientemente forte pelos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  que superam a sua atração mútua. Então, no caso do NaCl ser adicionado a um solvente apolar, a interação de dispersão de London do solvente não será suficientemente for-

te para desestabilizar a rede cristalina apresentada pelo sal e a dissolução não ocorre. Pelo mesmo motivo temos que um líquido polar não forma soluções com um líquido apolar.

Quando temos tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) e hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), eles se misturam em todas as proporções, pois ambas as substâncias são apolares e possuem ponto de ebulição semelhante ( $\text{CCl}_4$ ,  $77,4^\circ\text{C}$  e  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $69^\circ\text{C}$ ). Por esse motivo, é razoável dizer que os módulos das forças de interação entre as duas substâncias são comparáveis. Quando as mesmas são colocadas em contato, a mistura ocorre espontaneamente.

Processos espontâneos:

- Processos em que o conteúdo de energia do sistema tende a diminuir tendem a ocorrer espontaneamente (Exotérmicos,  $\Delta H < 0$ ).
- Porém, processos endotérmicos também pode ocorrer espontaneamente. Esses processos são caracterizados pela grande desordem do sistema (Entropia,  $\Delta S$ ).

### *Soluções saturadas e solubilidade*

Quando um sólido começa a se dissolver em um solvente, a concentração do soluto em solução aumenta. Esse processo é conhecido como dissolução, o seu inverso é denominado cristalização. Ambos estão representados pela equação a seguir:



Quando as velocidades dos processos se igualam, temos então um equilíbrio dinâmico formado. A quantidade necessária do soluto para formar uma solução saturada é denominada solubilidade. A solubilidade é uma grandeza quantitativa sendo comumente expressa em gramas do soluto por litro de solução (g/L).



Soluções saturadas: equilíbrio entre os processos de dissolução e cristalização.

Soluções insaturadas: dissolvemos menos soluto do que o necessário para que se forme uma solução saturada.

Soluções supersaturadas: quando temos maior quantidade de soluto em relação à solução saturada.

Um exemplo pertinente é o acetato de sódio ( $\text{NaC}_2\text{H}_{3\text{O}_2}$ ). Quando se adiciona um cristal semente em solução, temos a cristalização do excesso de soluto como apresentado [neste link](#).

### ***Fatores que afetam a solubilidade***

A solubilidade ou coeficiente de solubilidade representa a quantidade máxima do soluto que pode ser dissolvida em dado solvente. É uma propriedade que depende de alguns fatores importantes como:

- Interação soluto-solvente.
- Efeitos de pressão.
- Efeitos de temperatura.

### ***Interações soluto-solvente***

Um fator importante que determina a solubilidade é a interação entre as moléculas do soluto e as do solvente. Quanto mais fortes forem as atrações intermoleculares entre as moléculas do soluto e as do solvente maior será a

solubilidade. Por essa razão, temos que moléculas de solutos polares tendem a se dissolver mais facilmente em solvente polares.

Dizemos que uma substância é solúvel em outra ao formarem um sistema homogêneo quando misturadas. Quando se trata de líquidos, dizemos que eles são miscíveis, no entanto, o termo miscível é uma propriedade qualitativa que não expressa a quantidade relativa soluto/solvente.

Por exemplo, moléculas de álcool de cadeia curta, como o etanol, são miscíveis em água, já que as forças de interação solvente-soluto são mais intensas em relação às interações soluto-soluto e solvente-solvente, ocorrendo liberação de calor e contração de volume no processo de mistura. Moléculas de álcool de cadeia longa, como o heptanol, possuem baixa solubilidade em água, devido ao caráter hidrofóbico da cadeia carbônica. À medida que a cadeia carbônica (apolar e hidrofóbica) aumenta, a solubilidade em água decresce.

No quadro a seguir apresentamos as solubilidades de alguns alcoóis em água (solvente polar) e em hexano (solvente apolar). O grupo OH da molécula de álcool é polar e forma ligações hidrogênio com as moléculas de água. À medida que o comprimento da cadeia aumenta, a parte apolar também aumenta, acarretando o decréscimo da solubilidade na água.

**Solubilidade de alcoóis em água e hexano**

Álcool	Solubilidade em água a 20°C (Mol de álcool/100g água)*	Solubilidade em C6H14 a 20°C (Mol de álcool/100g C6H14)
CH <sub>3</sub> OH – metanol	∞	0,12
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH – etanol	∞	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH – propanol	∞	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH – butanol	0,11	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH – pentanol	0,030	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH – hexanol	0,0058	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH – heptanol	0,0008	∞

\* O símbolo ∞ indica que o álcool é completamente miscível no solvente.

Fonte: Brown et al. (2002).

## Efeitos de pressão

As solubilidades de sólidos e líquidos não são afetadas consideravelmente pela pressão, enquanto que a solubilidade de um gás em qualquer solvente é aumentada à medida que aumenta a pressão sobre o solvente.



O efeito da pressão na solubilidade do gás]

A relação entre a solubilidade de um gás e a pressão é expressa por uma equação simples, conhecida como Lei de Henry:

$$S_g = K \cdot P_g$$

$S_g$  = solubilidade do gás, em quantidade de matéria.  $K$  = constante de Henry (constante de proporcionalidade).  $P_g$  = Pressão parcial do gás sobre a solução.

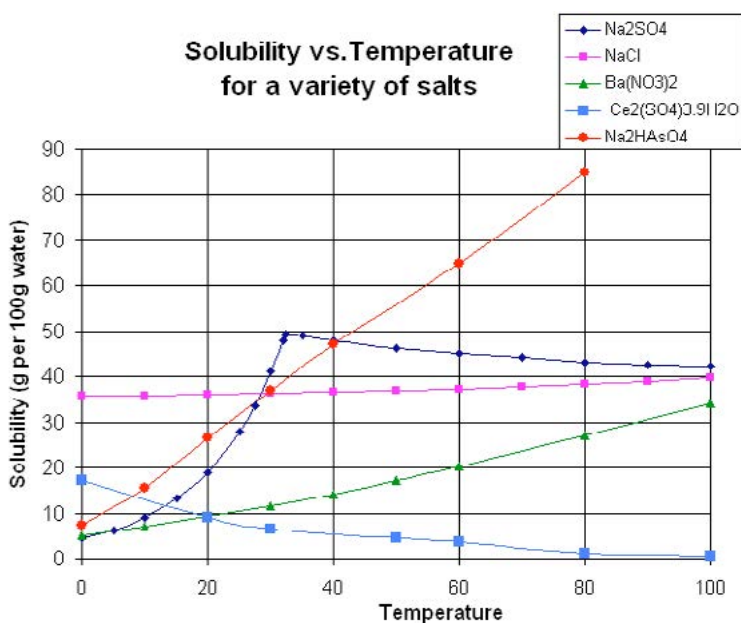
A constante da Lei de Henry é diferente para cada par soluto-solvente e varia com a temperatura.

Um exemplo interessante são as bebidas carbonatadas, que são engarrafadas a pressões superiores a 1 atm, assim aumentando a solubilidade do  $\text{CO}_2$ .

em água. À medida que a garrafa é aberta a solubilidade do gás diminui e o  $\text{CO}_2$  é liberado rapidamente.

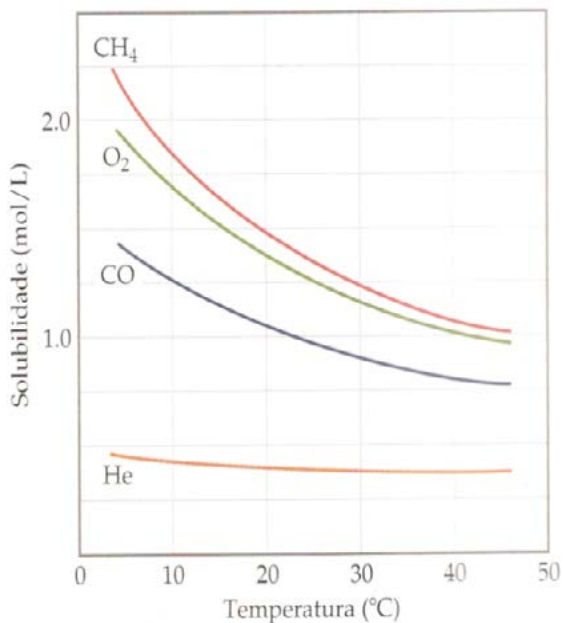
### Efeitos de temperatura

A solubilidade da maioria dos solutos sólidos ou líquidos na água aumenta com o aumento da temperatura. O gráfico a seguir apresenta a solubilidade de vários sais em função da temperatura.



Solubilidade de compostos iônicos em água

Em contraste, a solubilidade de gases em água diminui com o aumento de temperatura. Um exemplo é a diminuição da solubilidade de  $\text{O}_2$  em lagos devido à poluição térmica. No próximo gráfico temos a solubilidade de vários gases em função da temperatura.



Solubilidade de gases. Fonte: Brown et al. (2002).

### ***Formas de expressar a concentração***

A concentração pode ser expressa tanto quantitativamente quanto qualitativamente, isto é, podem ser classificadas quanto a sua proporção soluto/solvente:

Soluções concentradas à  $[C] > 0,1 \text{ mol/L}$

Soluções diluídas à  $[C] < 0,1 \text{ mol/L}$

Usamos formas diferentes de expressar concentração em termos quantitativos.

### ***Porcentagem em massa, ppm e ppb***

Uma das mais simples expressões quantitativas de concentração é a porcentagem em massa de um componente da solução dada por:

$$\% \text{ massa do componente} = (\text{Massa soluto} / \text{Massa total da solução}) \times 100$$

Soluções muito diluídas geralmente são expressas em *partes por milhão (ppm)*, definida como:

$$\text{Ppm do componente} = (\text{Massa do soluto} / \text{massa total da solução}) \times 10^6$$

Para soluções ainda mais diluídas, usa-se *parte por bilhão (ppb)*, que significa *1g do soluto em 10<sup>9</sup>g de solução*

Fração em quantidade de matéria, concentração em quantidade de matéria e molalidade

A fração de quantidade de matéria de uma solução é dada por:

Fração em quantidade de matéria = Quantidade de matéria do soluto / quantidade de matéria total da solução

A concentração em quantidade de matéria de um soluto é dada por:

Concentração em quantidade de matéria = quantidade de matéria do soluto (mol) / Volume da solução (L).

A molalidade é a quantidade de matéria de soluto por quilograma de solvente:

$$\text{Molalidade} = \text{quantidade de matéria do soluto (mol)} / \text{massa do solvente (Kg)}$$

## Coloides

Um coloide, ou fase dispersa, é uma dispersão de pequenas partículas de um material em outro material. Em geral, as partículas coloidais são agregados de numerosos átomos, ou moléculas, mas ainda pequenas para serem vistas no microscópio ótico comum. Essas partículas passam através da maioria dos papéis de filtro, são visíveis apenas ao ultramicroscópio, mas podem ser observadas pelo espalhamento de luz e pela sedimentação.

Os coloides ficam numa região fronteira que separa as soluções das misturas heterogêneas. Nos coloides tanto o meio de dispersão quanto a fase dispersa podem ser gases, líquidos ou sólidos.

Diferentes tipos de coloides

Fase do coloide	Fase dispersora (solvente)	Fase dispersa (soluto)	Tipo de coloide	Exemplo
gás	gás	gás	----	(sempre solução)
gás	gás	líquido	aerossol líquido	neblina, nuvens
gás	gás	sólido	aerossol sólido	fumaça
líquido	líquido	gás	espuma	creme batido
líquido	líquido	líquido	espuma	leite, maionese, manteiga
líquido	líquido	sólido	sol/emulsão	tintas
sólido	sólido	gás	espuma sólida	marshmallow, isopor
sólido	sólido	líquido	espuma sólida	gelatina, pérola
sólido	sólido	sólido	sol sólido	vidro e plástico pigmentado

Embora as partículas coloidais sejam tão pequenas que as dispersões pareçam uniformes, são suficientemente grandes para espalhar eficientemente a luz. Esse espalhamento é o efeito Tyndall, bem visível quando se observa a luz de um carro numa estrada com fumaça ou neblina. O tamanho da partícula dispersa no solvente é a propriedade usada para classificar uma solução, um coloide e uma suspensão.

Uma *solução* é um sistema cujas partículas do disperso possuem diâmetros inferiores a 1 nm ( $10^{-9}$  m).

Uma *disperção coloidal* é um sistema cujas partículas possuem diâmetros entre 1nm e menos de 100 nm. As dispersões com tamanhos de partículas maiores que 100 nm formam suspensões e emulsões cujas partículas dispersas podem ser vistas ao microscópio comum e a dispersão não é estável.





VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

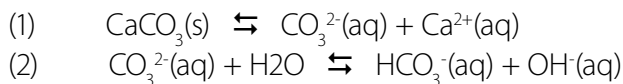
## Anexo 3

### A química ácido-base em águas naturais

*IÉDA APARECIDA PASTRE*

*ROSEBELLY NUNES MARQUES*

A alcalinidade da água é definida como a capacidade da água em aceitar  $H^+$ . As espécies responsáveis pela alcalinidade da água são os íons  $HCO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$ , e em menor proporção, as bases conjugadas dos ácidos fosfóricos, silícico, bórico e ácidos orgânicos. As rochas calcárias são a grande fonte de carbonato das águas naturais. O carbonato é uma base moderadamente forte e a equação química que representa a solubilidade e a hidrólise da água estão representadas a seguir:



Considerando a equação química (1) que representa a solubilidade do  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  em água e tomando as concentrações molares presentes no equilíbrio, temos que o produto de solubilidade “Kps” é dado pela expressão:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$$

Para o carbonato de cálcio, a constante do produto de solubilidade a  $25^\circ\text{C}$  é

$$K_{\text{ps}}^{25^\circ\text{C}} = 4,6 \times 10^{-9}$$

A solubilidade (S) em determinada temperatura pode ser dada pela concentração dos íons cálcio em solução  $[\text{Ca}^{2+}]$ , que é igual a concentração dos íons carbonatos  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , como verificado na equação (1). Então,  $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$ . Portanto:

$$K_{\text{ps}} = S.S, \text{ ou seja, } S = \sqrt{K_{\text{ps}}}, S = 6,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

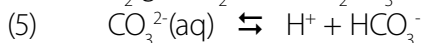
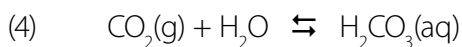
Quando se considera a reação de hidrólise da água (equação 2), a equação química total que representa a dissolução do carbonato de cálcio na água é mostrada a seguir:



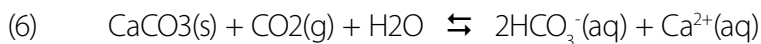
$$\begin{aligned} \text{onde, } K_{\text{ps}} &= [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] [\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})] [\text{OH}^{-}(\text{aq})] \\ S &= [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^{-}] = [\text{OH}^{-}] \end{aligned}$$

A reação de hidrólise consome  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  e desloca a equação (1) para a direita, aumentando a solubilidade do carbonato de cálcio para  $9,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

A incorporação de gás carbônico, óxido ácido, é a principal responsável pela acidez das águas naturais



Considerando a presença de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CO}_2$  concomitantemente em água, temos uma nova condição de equilíbrio representada pela equação química a seguir:



Com quantidades equimolares de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{CO}_2(\text{g})$ , não há consumo ou produção aparente de acidez ou alcalinidade.

Pela equação,

$$K_6 = [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2 / \text{PCO}_2$$

Concentração de  $\text{CO}_2$  no ar seco é 360ppm  $\Rightarrow \text{PCO}_2$  na atmosfera = 0,00036 atm.

Pela lei de Henry temos que  $\text{CO}_2$  dissolvido =  $K_H \cdot \text{PCO}_2 = 0,00036 \times 3,4 \times 10^{-2} = 1,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A solubilidade (S) do carbonato de cálcio aumenta para  $5,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = [\text{Ca}^{2+}]$ . Verificamos um efeito sinérgico em que a presença do  $\text{CO}_2$  contribui para o aumento da dissolução do carbonato, assim como a presença do carbonato consumindo  $\text{CO}_2$  contribui para o aumento da solubilidade do gás na água.



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Anexo 4

### Poluentes orgânicos recalcitrantes ou persistentes

*IÉDA APARECIDA PASTRE*

*ROSEBELLY NUNES MARQUES*

**O**s poluentes orgânicos recalcitrantes ou persistentes são compostos orgânicos de difícil degradação, hidrofóbicos, e bioacumulativos. Apresentam alta estabilidade química e fotoquímica, além de taxa de biodegradação muito lenta.

Alguns desses compostos encontram-se no ambiente aquático em concentrações que não são perigosas ou tóxicas. No entanto, em consequência do fenômeno da bioacumulação, sua concentração no tecido dos organismos aquáticos pode ser relativamente alta caso não possuam mecanismos metabólicos que eliminem os compostos após sua ingestão. Nesta classe de poluentes estão incluídos uma grande variedade de compostos orgânicos halogenados, agroquímicos (pesticidas), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dioxinas, furanos e os estrogênios ambientais.

Muitos agroquímicos como DDT, metoxicloro, toxafeno, dieldrin, bifenilas policloradas (PCB), e outros compostos químicos sintéticos como as dioxinas e os ésteres do tipo ftalato foram encontrados em concentrações relativamente elevadas em tecidos de peixes e outros animais aquáticos, especialmente daqueles provenientes de rios e lagos localizados próximo a grandes centros industriais. A evidência dos efeitos tóxicos dessas substâncias é causa de grande preocupação e a legislação tem estabelecido restrições no consumo de peixes provenientes de regiões poluídas. Esses compostos mimetizam a ação de hormônios afetando a saúde reprodutiva dos organismos superiores e são conhecidos como estrogênios ambientais.

### *Pesticidas (agroquímicos)*

Os pesticidas sintéticos constituem um problema devido ao seu impacto sobre a saúde humana quando são ingeridos alimentos contaminados com esses produtos químicos.

O uso mais antigo de pesticidas que se tem registro é a queima do enxofre para fumigar lares gregos, por volta do ano 1000 a.C. As substâncias para fumigação são pesticidas que penetram no inseto por inalação. No século XIX, ainda se utilizava o enxofre incorporado em velas.

O uso do gás cianeto de hidrogênio ( $\text{HCN(g)}$ ) como substância para fumigação para conservar peças em museus data de 1877.

Fluoreto de sódio ( $\text{NaF}$ ) e ácido bórico são utilizados para exterminar baratas e formigas.

O uso de compostos de arsênio no controle de insetos datam da época dos romanos. Arsênio branco: usado da Idade Média até a Segunda Guerra. Os sais de arsenito ( $\text{AsO}_3^{-3}$ ) ou arseniato ( $\text{AsO}_4^{-3}$ ) são venenos estomacais, matando os insetos que os ingerem.

Pesticidas inorgânicos e organometálicos são bastante tóxicos para os seres humanos e outros mamíferos, especialmente pela dosagem requerida para torná-los efetivos. O desenvolvimento de muitos pesticidas orgânicos ocorreu durante e após a Segunda Guerra Mundial e estes passaram a substituir em grande proporção os inorgânicos. As indústrias químicas da América do Norte

e da Europa ocidental produziram nas décadas de 1940 e 1950 grande quantidade de pesticidas, especialmente de inseticidas, cujos ingredientes ativos são organoclorados.

Dentre os inseticidas organoclorados tradicionais destacamos o DDT, aldrin, dieldrin, mirex, hexaclorobenzeno (HCB), hexaclorociclohexano (HCH). De modo geral, são extremamente persistentes.

Como exemplo da persistência, destacamos o DDT e o hexaclorobenzeno, que foram encontrados no ambiente em percentuais acima de 40% e 15%, respectivamente, após 15 anos de sua aplicação. Os organoclorados apresentam propriedades notáveis como:

- molécula estável contra a decomposição microbiológica ou degradação ambiental;
- baixa pressão de vapor; baixa velocidade de evaporação;
- pouco solúvel em água e muito solúvel em solvente orgânico e, portanto, no tecido adiposo.

Devido a essas características, os organoclorados têm maior probabilidade de estarem ligados à superfície do material particulado orgânico em suspensão na água e nos sedimentos do que estar dissolvido na própria água. Com isso, são lentamente liberados para a água e introduzidos nos organismos aquáticos como os peixes. Sua concentração nos peixe é, em geral, milhares de vezes maior que a concentração presente na água originalmente potável, mas poluída. Devido ao efeito da bioconcentração e biomagnificação, a concentração de organoclorados tem atingido níveis perigosos em muitas espécies. Como consequência, a produção e o consumo de muitos organoclorados foram sendo proibidos em um número cada vez maior de países. Com isso, verifica-se que a concentração de DDT no leite materno tem caído drasticamente.

### *Destino dos organoclorados: os sistemas biológicos*

O excesso do pesticida, quando aplicado de forma incorreta, pode ser transportado para outras regiões, contaminando pastagens e principalmente os corpos d' água. Os pesticidas passam para o tecido adiposo de organismos aquáticos e de ruminantes, entrando dessa forma na cadeia alimentar. Como a mobilidade do herbicida no ambiente depende da sua dessorção, fatores como quantidade de material orgânico, inorgânico, tipo de solo, pH, temperatura, saturação de íons etc. são importantes na fixação dessas moléculas no solo.

Os peixes que vivem em águas poluídas, quando em contato com substâncias não polares, como é o caso dos pesticidas em geral, tendem a acumular muito desses compostos. A gordura funciona, neste caso, como um solvente não polar que extrai a substância química da água.

Do ponto de vista experimental, é bastante difícil trabalhar com o tecido de organismos aquáticos. Assim sendo, um solvente químico, como o 1-octanol, é utilizado com o propósito de mimetizar o comportamento químico do tecido animal, sendo então a constante de participação (Kow) dada por:

$$Kow = [\text{solute em 1-octanol}]/[\text{solute em água}]$$

Os colchetes representam a concentração do soluto em mol/L ou em ppm (partes por milhão). Para facilitar a análise comparativa, o valor de Kow é colocado na forma logarítmica. Em geral, quanto maior for o valor de Kow, maior será a probabilidade de encontrar o soluto na fase orgânica e, portanto, de migrar para o tecido adiposo dos organismos vivos.

### Valores da solubilidade em água e do log Kow para alguns pesticidas organoclorados

Pesticida	Solubilidade em água (ppm)	log Kow
HCB	0,0062	5,5-6,2
DDT	0,0034	6,2
toxafeno	3	5,3
dieldrin	0,1	6,2
mirex	0,20	6,9-7,5
malation	145	2,9
Paration	24	3,8
Atrazina	35-70	2,2-2,7

A bioconcentração pode elevar os níveis de substâncias potencialmente tóxicas em várias ordens de grandeza. Por essa razão, muitas vezes a água de um determinado local pode ser considerada própria para o consumo humano, enquanto o consumo de peixes e outros animais aquáticos pode ser bastante restrito.

Um valor de coeficiente de partição octanol/água  $< 10^3$ , corresponde a um fator de bioacumulação (FB) de 100, portanto, é considerado um produto que não bioacumula. Esses resultados foram determinados empiricamente e são considerados uma margem de segurança adequada. Segundo Guimarães, produtos químicos que são conhecidos por bioacumular-se significativamente tem FB  $> 1000$ , como o DDT cujo FB é  $\sim 100.000$ , o dieldrin  $\sim 50.000$ , hexa-clorobenzeno  $\sim 10.000$ , cujos coeficientes de partição correspondem a valores maiores que 104.

### Outros inseticidas organoclorados

Depois que o DDT foi banido, durante os anos 1970, o inseticida que o substituiu em muitas aplicações agrícolas, como nas colheitas de soja e algodão, foi o toxafeno.

Os pesticidas do tipo ciclodienos, como exemplo aldrin, dieldrin e mirex, chegaram ao mercado por volta de 1950. Todos esses pesticidas estão proibi-



dos ou seu uso foi rigorosamente restrito por motivos ambientais e de saúde humana.

A toxicidade aguda de uma substância é de interesse quando ocorre exposição accidental a produtos químicos puros. No âmbito da toxicologia ambiental, a preocupação está na exposição crônica (a longo prazo) a doses baixas de um produto tóxico presente no ar, na água que bebemos ou nos alimentos que comemos. De modo geral, qualquer efeito danoso ao organismo decorrente dessas exposições contínuas são também de longa duração e, por isso, classificado como crônico.

### ***Organofosforados e carbamatos***

Estes pesticidas representam um avanço em relação aos organoclorados pois são do tipo não persistente. Contudo, apresentam efeito tóxico mais agudo para os seres humanos e outros mamíferos do que os organoclorados.

A exposição aos organofosforados, por inalação, ingestão oral ou absorção pela pele, pode levar a problemas imediatos de saúde. O diclorvos é um organofosforado relativamente volátil, usado como produto doméstico para fumigar através da impregnação de papel mata-mosca. O produto evapora-se lentamente, e seu vapor elimina as moscas do ambiente. É relativamente tóxico para os mamíferos, sendo sua LOD50 igual a 25mg/kg para ratos (LOD50 é a Dose Letal Oral que mata 50% da população).

O paration é um organofosforado muito tóxico (LOD50 = 3mg/kg em ratos). É provavelmente responsável por mais mortes de trabalhadores agrícolas do que quaisquer outros pesticidas. Como não é específico para insetos, seu uso pode matar pássaros, abelhas e outros organismos que não constituem seu alvo.

O malation, introduzido em 1950, é um dos membros mais importantes da categoria. Não é particularmente tóxico para os mamíferos (LOD50 = 885mg/kg em ratos), sendo, entretanto, letal para muitos insetos e é usado em *sprays* domésticos antimoscas.

Os organofosforados são tóxicos para os insetos, pois inibem enzimas do seu sistema nervoso. O modo de ação dos carbamatos é similar ao dos orga-

nofosforados. Os carbamatos também possuem tempo de vida curto no ambiente porque reagem com a água, decompondo-se em produtos não tóxicos. Exemplos de carbamatos: carbofurano (LOD50 = 8 mg/kg em ratos), carbaril (LOD50 = 307 mg/kg em ratos) e aldicarb (LOD50 = 0,9 mg/kg em ratos), sendo este último o mais tóxico para os seres humanos.

Em resumo, organofosforados e carbamatos degradam mais rápido que os organoclorados, porém os efeitos tóxicos, quando na forma ativa, são mais agudos para os seres humanos e mamíferos que os organoclorados.

### *Inseticidas naturais*

Um grupo de pesticidas naturais usado a séculos é o das piretrinas. Eles podem ser obtidos de flores de certas espécies de crisântemos. Foram usados na forma de flores secas e moídas, nos tempos napoleônicos, para controlar piolhos corporais. Esse pesticida natural é instável à luz solar. A permetrina, um inseticida sintetizado com base na piretrina, é estável ao ar livre e pode ser usado em aplicações agrícolas.

A rotenona, um produto extraído da raiz de determinadas espécies de feijão, tem sido utilizada como inseticida em colheitas há 150 anos; é também eficaz contra insetos e se decompõem pela ação da luz solar. Deve-se destacar que os inseticidas naturais, como as rotenonas e as piretrinas, têm aproximadamente a mesma toxicidade que alguns dos sintéticos, como o malation, por exemplo.

### *Herbicidas*

São compostos químicos frequentemente empregados para matar ervas daninhas sem causar prejuízo à vegetação desejável.

Nas primeiras décadas do século XX, foram usados vários compostos inorgânicos para eliminar ervas daninha, como o arseniato de sódio ( $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ) que esteriliza a terra, clorato de sódio ( $\text{NaClO}_3$ ) e  $\text{CuSO}_4$  que desidratam as plantas e deixam o solo agriculturável.

Os herbicidas inorgânicos e organometálicos são muito persistentes no solo, tóxicos para mamíferos e não seletivos. Os herbicidas orgânicos são seletivos.

### ***Herbicidas a base de triazinas***

O herbicida mais conhecido dessa classe é a atrazina. É utilizada para destruir ervas daninhas em lavoura de milho e soja. Em alta concentração, é utilizada para matar todas as plantas vivas, por exemplo, para criar áreas de estacionamento de veículos.

A atrazina, quando no solo, sofre degradação por microrganismos. É moderadamente solúvel em água (30 ppm) e com chuvas fortes ela é desorvida do solo e passa para a água que flui através deste. Embora sua persistência no solo é de apenas alguns meses, quando na água sua meia-vida é da ordem de anos. Infelizmente, não é removida da água potável por meio de tratamentos convencionais, a não ser que sejam utilizados filtros de carvão ativo. Kow é da ordem de  $10^3$ , sendo indicativo de baixo poder de bioconcentração. Estudos mostram correlação entre população de agricultores expostos à atriazina com o aumento da incidência de câncer e defeitos congênitos. A EPA (Environmental Protection Agency – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) inclui a atrazina como possível agente carcinógeno humano.

### ***Inseticidas derivados do ácido $\alpha$ -cloroacético***

As cloroacetamidas são ingredientes ativos de uma série de herbicidas comerciais e têm substituído as atrazinas nas culturas de soja e milho. Como são solúveis em água apresentam riscos ao lençol freático. Seus produtos de degradação foram encontrados em lençol freático situado sob campos de milho. O derivado da cloroacetamida presente na formulação do herbicida metolaclor degrada-se pela ação da luz solar e água.

### *Herbicidas do tipo fenóxi*

São produtos que eliminam ervas daninhas e foram introduzidos após a Segunda Guerra Mundial. Os representantes dessa classe de herbicidas são o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e o ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) que são empregados, respectivamente, para eliminar ervas daninhas de folhas largas em gramados e eliminar mato das margens de estradas.

Esses dois herbicidas foram usados no Vietnã em dosagens superiores às máximas recomendadas na agricultura (agente laranja) e os efeitos foram catastróficos sobre a fauna, a flora e as populações. Foram pulverizados como desfoliantes nas florestas da Indochina durante a Guerra do Vietnã.

Amostras de 2,4,5-T mostraram efeitos teratogênicos como possível resultado de impureza de 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina, que é mais tóxica que o íon cianeto, a estricnina e o gás nervoso.

### *Dioxinas derivadas de herbicidas e preservantes de madeira*

A dioxina mais tóxica, a 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina (2,3,7,8-TCDD) é obtida como subproduto da síntese do 2,4,5-T. O agente laranja utilizado na Guerra do Vietnã continha níveis de dioxina da ordem de 10 ppm, indicando que a reação para produzir o 2,4,5-T não foi cuidadosamente controlada.

As dioxinas são altamente estáveis e persistentes no ambiente e possuem alta solubilidade em gordura, biconcentrando e passando para a cadeia alimentar no processo de biomagnificação.

Ocorrência das dioxinas: na carne de peixe e laticínios; e um grande volume encontra-se depositado no solo e sedimentos.

### *Clorofenóis*

Triclorofenol e tetraclorofenol são usados como produtos de partida na produção de herbicidas, além de serem empregados como preservantes de

madeira e como fungicida para solo. Pentaclorofenol também é usado como herbicida, fungicida (preservativo de madeira e de sementes, controle de lesmas etc.). Se a madeira for queimada, os clorofenóis eliminam HCl, produzindo dioxinas cloradas, as octaclorodibenzo-p-dioxina (OCDD).

A OCDD é a dioxina predominantemente encontrada na gordura humana e em muitas amostras ambientais.

### ***Bifenilas policloradas***

A bifenilas policloradas, conhecidas como PCB, são organoclorados que embora não sejam pesticidas se tornaram objeto de grande preocupação ambiental nas décadas de 1980 e 1990.

Propriedades dos PCB:

- Insolúveis em água e solúveis em meios hidrofóbicos.
- São líquidos quimicamente inertes e difíceis de queimar.
- Têm baixa Pvapor.
- Resistentes à decomposição por agentes químicos ou biológicos.
- Excelentes isolantes elétricos.

Por essas propriedades possuem múltiplos usos:

- Como agentes de troca de calor nos transformadores.
- Nos capacitores, termostatos e sistemas hidráulicos.
- Como plastificantes nos copos de café de poliestireno, sacos para comidas congeladas, plásticos para embrulhos de alimento.
- Como solvente sem coloração para a reciclagem de papel-jornal.
- Agentes de impermeabilização.
- Usadas nas tintas de impressão, nos papéis carbonados.
- Como ceras para moldes na fundição de metal.

São os poluentes ambientais mais difundidos por todo o globo, sendo encontrados até nos ursos polares. A toxicidade depende da composição da

mistura. O maior incidente de envenenamento humano ocorreu no Japão com óleo de cozinha contaminado acidentalmente.

Como sua solubilidade em água é muito pequena, é provável que esteja adsorvido em material em suspensão. A pequena quantidade presente nas águas superficiais é constantemente volatilizada e redepositada na superfície da terra ou da água após viajar pelo ar durante dias. Devido à elevada persistência e solubilidade em gordura, os PCB experimentam biomagnificação nas cadeias alimentares.

### ***Contaminação dos PCB por furanos***

O aquecimento dos PCB na presença de oxigênio pode resultar na produção de dibenzofuranos. A concentração de furano nos fluidos refrigerantes de PCB em uso é maior que nos materiais virgens, presumivelmente devido ao aquecimento durante o uso. A conversão de PCB em dibenzofuranos aumenta o potencial de contaminação em algumas ordens de grandeza.

Outras fontes de dioxinas e furanos:

- i) fábricas de polpa e papel que ainda usam cloro para branquear a polpa;
- ii) queima de plásticos a base de PVC (incineração ou incêndios).

Uma vez produzidos, as dioxinas e os furanos são transportados principalmente por via atmosférica. São depositados e podem entrar na cadeia alimentar, tornando-se bioacumulados em plantas e animais.

### ***Hidrocarbonetos aromáticos polinucleraes (PAH)***

São hidrocarbonetos que contêm vários anéis benzênicos na estrutura de forma condensada. Como exemplo, temos o naftaleno, antraceno e fenantreno. Como o próprio benzeno, muitos PAH possuem grande estabilidade e geometria planar. Com exceção do naftaleno, não são fabricados com finalidade comercial, contudo, alguns PAH são encontrados em derivados comerciais do alcatrão da hulha.

O antraceno e o fenantreno são poluentes associados à combustão incompleta de madeira e carvão. Em geral, os PAH formam-se pela combustão

incompleta de materiais que contém carbono. São também emitidos para o ambiente pelos depósitos de lixo das plantas industriais que convertem o carvão em combustível gasoso, e pelas refinarias de petróleo e de xisto.

Os PAH são poluentes atmosféricos, sendo a concentração no ar urbano exterior de alguns nanogramas por metro cúbico, atingindo um valor dez vezes maior em ambientes muito poluídos. Aqueles que contém menos que quatro anéis quando emitidos para o ar permanecem normalmente no estado gasoso. Aqueles com mais de quatro anéis benzênicos, devido a sua baixa pressão de vapor, condensam-se e permanecem adsorvidos na superfície das partículas de fuligem e cinzas; quando adsorvidos em partículas respiráveis de tamanho submicrométrico, podem ser transportados aos pulmões pela respiração.

Os gases da exaustão de motores a diesel, rotulados como carcinógenos prováveis para os humanos, contém PAH, e alguns de seus derivados, que possuem o grupo nitro 1-ciseno e 1,8-dinitrociseno. Esses compostos são formados no interior dos motores por reação do pireno com NO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Para a maioria dos não fumantes a maior exposição aos PAH provém de sua dieta, e não diretamente da poluição do ar, da água ou do solo ao qual estão expostos. O preparo de carnes grelhadas no carvão e defumados contém alguns dos mais altos níveis de PAH encontrados nos alimentos.

### ***Estrogênios ambientais***

Produtos orgânicos sintéticos presente no ambiente que afetam a saúde reprodutiva dos organismos superiores. Os produtos químicos em questão interferem com o sistema do organismo que trabalha na transmissão de mensagens químicas em níveis de partes por trilhão, os hormônios. A preocupação em relação aos seres humanos está na interferência nos estrogênios, os hormônios sexuais femininos.

Os estrogênios ambientais que interferem com o sistema endócrino de produção e transmissão de hormônios incluem os inseticidas organoclorados, DDT, DDE, metoxiclor, toxafeno e dieldrin, assim como alguns PCB e dioxinas, e uma série de outros compostos orgânicos industriais que contém oxigênio.

Entre os estrogênios ambientais não organoclorados temos o bisfenol-A, utilizado em resinas dentárias, em policarbonatos e algumas resinas epóxi. Outros estrogênios ambientais importantes atualmente são: o nonifenol, utilizado em detergentes, espermicidas, alguns plásticos e os ésteres do tipo ftalato, amplamente utilizados como plastificante em plásticos comuns.

### *A dúzia suja*

Compreende um conjunto de doze inseticidas organoclorados banidos pelo Programa Ambiental das Nações Unidas. São eles: PCB, dioxinas, furanos, DDT, toxafeno, hexaclorobenzeno; e os 6 ciclodienos: aldrin, dieldrin, endrin, clordano, mirex, heptacloro.

Tempo de desativação de alguns agrotóxico no ambiente

DDT: 4 a 30 anos

Aldrin: 1 a 6 anos

Heptacloro: 3 a 5 anos

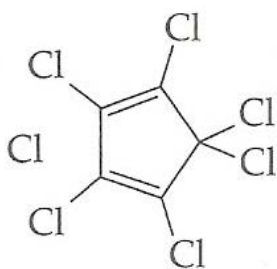
Lindano: 3 a 10 anos

Clordano: 3 a 5 anos

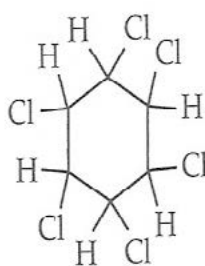


## Estruturas moleculares de alguns compostos orgânicos

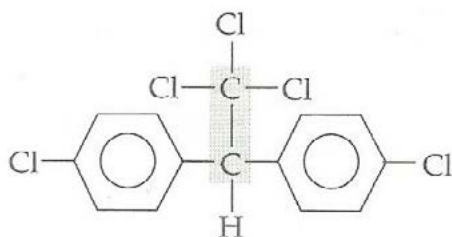
### Inseticidas organoclorados



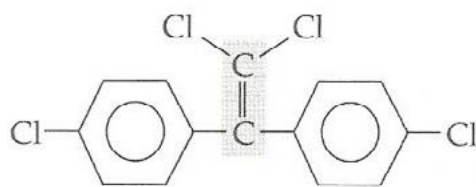
perclorociclopentadieno



1,2,3,4,5,6-hexaclorocicloexano

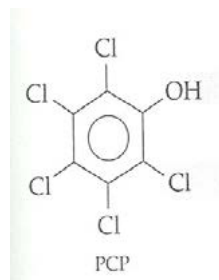


(DDT): para-diclorodifeniltricloroetano

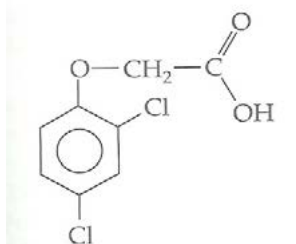


DDE

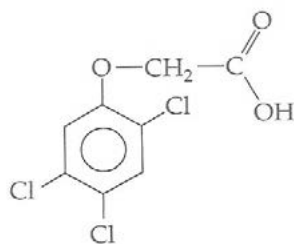
## Herbicidas do tipo fenoxi



pentaclorofenol

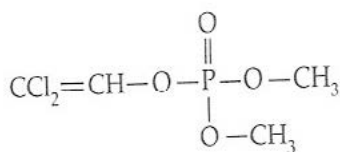


ácido 2,4-diclorofenoxiacético

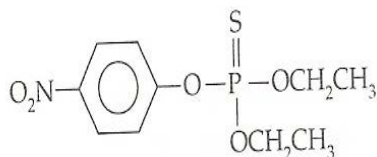


ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético

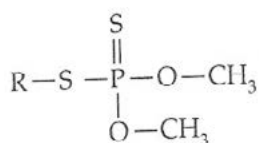
## Organofosforados



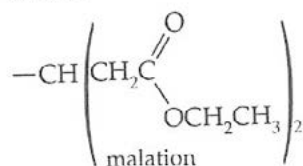
diclorvos



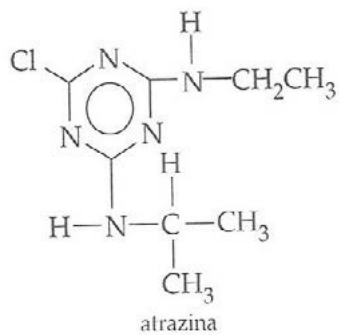
paration



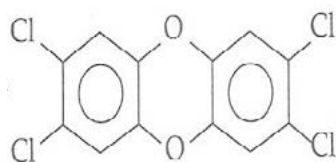
onde R =



### Herbicida a base de triazina

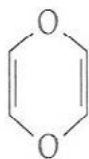


### Dioxinas

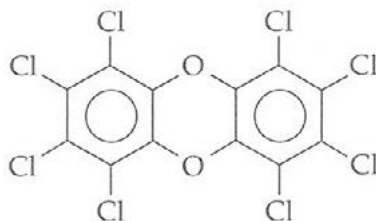


"dioxina"  
(tetraclorodibenzo-*p* dioxina)

2,3,7,8-TCDD



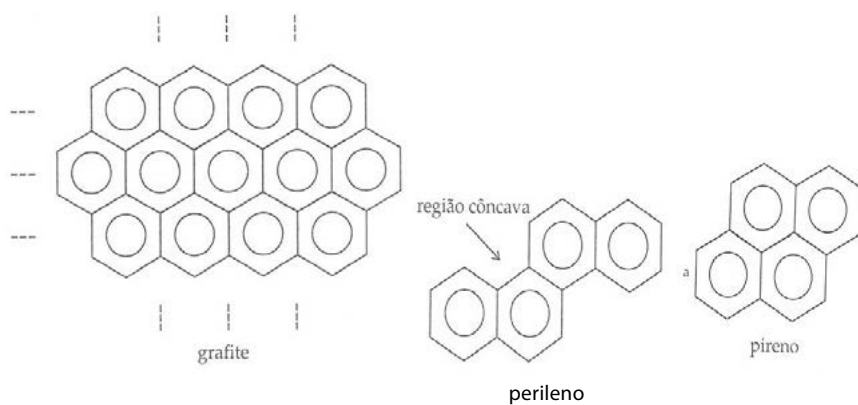
1,4-dioxina



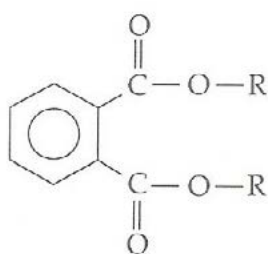
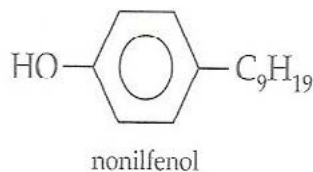
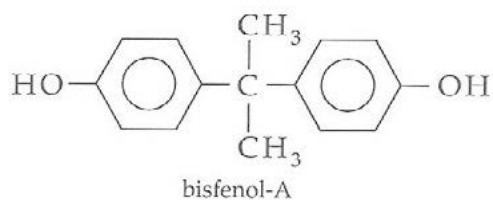
OCDD

octaclorodibenzo-*p*-dioxina

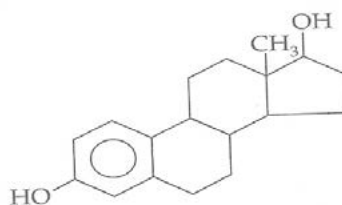
## Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares



## Estrogênios ambientais



ésteres de tipo ftalato ( $\text{R}$  = butila, hexila ou octila)



estradiol, o estrogênio principal

estradiol-estrogênio



VÍDEO SEM  
ACESSIBILIDADE



VÍDEO COM  
LEGENDA E LIBRAS

## Anexo 5

### Química Verde: conceito e princípios fundantes

*IÉDA APARECIDA PASTRE*

*ROSEBELLY NUNES MARQUES*

Atualmente, é unânime a necessidade de que haja crescimento tecnológico e industrial para que se tenha favorecimento ao desenvolvimento sustentável, e consequentemente, a melhoria da qualidade e harmonia de vida. A grande meta, ou melhor, o grande desafio a ser superado é a perspectiva da evolução, com a diminuição dos problemas ambientais. Esse desafio pode ser superado, inicialmente, pela conscientização, e também pelo repensar da conduta química no que se refere ao refinamento de processos, gerando quantidades mínimas de resíduos. Esse novo olhar para esses processos pode ser conceituado como Química Verde ou Química Sustentável, relacionada à tecnologia limpa (Lenardão et al., 2003; Prado, 2003).

No intuito de nortear essa tecnologia limpa e sustentável, a Química Verde faz a divisão dos processos em três categorias, como destaca Lenardão et al. (2003, p.124):

Os produtos ou processos da química verde podem ser divididos em três grandes categorias:

- i) o uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima;
- ii) aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto;
- iii) evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas.

Os doze princípios fundantes, ainda de acordo com Lenardão et al. (2003, p.124), são:

- 1) Prevenção. Evitar a produção do resíduo é melhor do que trata-lo ou "limpá-lo" após sua geração.
- 2) Economia de átomos. Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.
- 3) Síntese de produtos menos perigosos. Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
- 4) Desenho de produtos seguros. Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e, ao mesmo tempo, não sejam tóxicos.
- 5) Solventes e auxiliares mais seguros. O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, essas substâncias devem ser inócuas.
- 6) Busca pela eficiência de energia. A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.

- 7) Uso de fontes renováveis de matéria-prima. Sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não renováveis.
- 8) Evitar a formação de derivados. A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque essas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
- 9) Catálise. Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.
- 10) Desenho para a degradação. Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
- 11) Análise em tempo real para a prevenção da poluição. Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.
- 12) Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes. As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

## Referências bibliográficas

ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v.1.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BOHN, H. L.; MCNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. *Soil Chemistry*, 3.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001.

BRAGA, B. et al. *Introdução à engenharia ambiental*. 2.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRANCO, S. M. *Água: origem, uso e preservação*. São Paulo: Moderna, 1993.

BRASIL. Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação. *Diário Oficial da União, Brasília, 31 ago. 1981*.

BRASIL. *Constituição da República Federativa do Brasil*. Brasília: Senado, 1988.

BRASIL. *Lei nº 9.394*, de 20 de dezembro de 1996. Estabelece as diretrizes e bases da educação nacional. *Diário Oficial da União, Brasília, 20 dez. 1996*.



BRASIL. Ministério da Educação. Secretaria da Educação Média e Tecnologia. *Parâmetros Curriculares Nacionais: Ensino Médio*. Brasília: MEC, 1998.

BRASIL. *Lei 9.795*, de 27 de abril de 1999. Dispõe sobre a Educação Ambiental, institui a Política Nacional de Educação Ambiental e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 27 abr. 1999.

BRASIL. Ministério da Educação, Secretaria de Educação Média e Tecnologia. (Semtec). *PCN + Ensino Médio: orientações educacionais complementares aos Parâmetros Curriculares Nacionais – Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias*. Brasília: MEC/Semtec, 2002.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Declaração de Joanesburgo sobre desenvolvimento sustentável: das nossas origens ao futuro*. Relatório Técnico. Brasília: MMA, 2002.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Declaração de Joanesburgo sobre Desenvolvimento Sustentável*. 2003. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/estruturas/ai/\\_arquivos/decpol.doc](http://www.mma.gov.br/estruturas/ai/_arquivos/decpol.doc)>. Acesso em: 15 abr. 2011.

BRASIL. Decreto, n. 5.472, de 20 de junho de 2005. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. *Diário Oficial da União*, Brasília, 20 jun. 2005.

BRASIL. *Orientações Curriculares para o Ensino Médio: Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias*. Brasília: MEC/SEB, 2006.

BROWN, T. L. et al. *Química: a ciência central*. 9.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall Brasil, 2002.

CARVALHO, A. M. P.; GIL-PEREZ, D. *Formação de professores em Ciências: tendências e inovações*. 5.ed. São Paulo: Cortez, 2001.

CHRISTANTE, L. *Uma ciência em transformação*. Unespciência, fev. 2011.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DE SOLOS DE GOIÁS (CFSG). *Recomendações de corretivos e fertilizantes para Goiás*. 5ª aproximação. Goiânia: UFG/Emgopa, 1988. (Informativo Técnico, 1).

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. *Ensaio de tratamento de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. São Carlos: RiMa, 2002.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Fatores ambientais que afetam a precipitação úmida. *Química Nova na Escola*, n.21, maio 2005.

FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. *Manual prático para a compostagem de biossólidos*. Londrina: UEL, 1996.

FERNANDES, P. Estabilização e higienização de biossólidos. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000.

FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E. A importância do oxigênio dissolvido em Ecossistemas aquáticos. *Química Nova na Escola*, n.22, nov. 2005.

FONTES, M. A.; SILVA, I. R. *Uma nova forma de aprender ciências*. Lisboa: Edições Asa, 2004.

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. *Caderno temático de Química Nova na escola*. Edição especial, maio 2001.

HAMILTON, C. L. *Chemistry in the Environmental*. San Francisco: W. H. Erceman and Company, 1973.

HARRISON, R. M. *Principles of Environmental Chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2007.

KIEHL, E. J. *Fertilizantes orgânicos*. Piracicaba: Editora Ceres, 1985.

LAGO, A. A. C. *Estocolmo, Rio, Johannesburgo*: O Brasil e as três Conferências Ambientais das Nações Unidas. Brasília: Instituto Rio Branco, 2006.

LAURENTI, A. *Qualidade da água I*. Florianópolis: Imprensa Universitária/UFSC, 1997.

LEAL, A. L. E.; MARQUES, C. A. O conhecimento químico e a questão ambiental na formação docente. *Química Nova na Escola*, n.29, 2001. p.30-33.

LEITE, M. PLoS e SciELO dão o que falar. *Folha de S.Paulo*, São Paulo, 16 nov. 2003. Caderno Mais, p.3.

LENARDAO, E. J. et al. "Green Chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, v.26, n.1, 2003. p.123-129.

LISBÔA, J. F.; PITOMBO, L. R. M. Sobrevivência humana: um caminho para o desenvolvimento do conteúdo químico no ensino médio. *Química Nova*, n.14, nov. 2001.

LOPES, A. S.; SILVA, M. C.; GUIMARÃES GUILHERME, L. R. *Correção da acidez do solo*. São Paulo: Anda, 1991. (Boletim Técnico 1).

MACÊDO, J. A. B. *Introdução à Química Ambiental*. Juiz de Fora: Crq-mg, 2002.

MAGOSSI, L. R.; NONACELLA, P. H. *Poluição das águas*. 4.ed. São Paulo: Moderna, 1990. (Coleção Desafios)

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry*. 8.ed. Boca Raton-FL: CRC Press LLC, 2005.

MARCONDES, M. E. R. et al. Materiais instrucionais numa perspectiva CTSA: uma análise de unidades didáticas produzidas por professores de química em formação continuada. *Investigações em Ensino de Ciências*, v.14, n.2, 2009. p.281-298.

MARQUES, M. C. N. *Saúde e meio ambiente: conhecer os riscos para a compreensão dos problemas e possibilidades de prevenção*. 2007. 35f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Biológicas) – Faculdade de Ciências da Saúde, São Paulo.

MARTINS, J. R. S.; MARQUES, R. N.; MARQUES, C. M. P. *Aspectos apontados por professores da rede pública referente à Proposta Curricular do Estado de São Paulo na prática do ensino de Química em sala de aula*. Relatório de Pesquisa. UFSCar. São Carlos, 2008.

MCBRIDE, M. B. *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 1994.

PENTEADO, H. D. *Meio ambiente e formação de professores*. São Paulo: Cortez, 2001.

PRADO, A. C. S. Química verde, os desafios da Química no novo milênio. *Química Nova*, v.26, n.5, 2003. p.738-744.

PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T. H. *Para entender a Terra*. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

REBOUÇAS, A. C. *Panorama da degradação do ar, da água doce e da terra no Brasil*. São Paulo/ Rio de Janeiro: IEA/USP/Academia Brasileira de Ciências, 1997.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. *Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação*. 3.ed. São Paulo: Escrituras Editora, 2006.

RICARDO, E. C. Educação CTSA: obstáculos e possibilidades para sua implementação no contexto escolar. *Ciência & Ensino*, v.1, número especial, nov. 2007.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. *Introdução à Química Ambiental*. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ROWELL, D. L. *Soil Science: Methods and Applications*. Londres: Longman Scientific & Technical, Harlow, 1994.

SANTOS, W. L. P.; SCHNETZLER, R. P. *Educação em Química: compromissos com a cidadania*. 3.ed. Ijuí: Ed. Ijuí, 2003.

SANTOS, W.; MÓL, G. *Química cidadã: materiais, substâncias, constituintes, química ambiental e suas implicações sociais*. 1.ed. São Paulo: Nova Geração, 2010. v.1 e 2.

SÃO PAULO (Estado). Secretária da Educação, Coordenadoria de Estudos e Normas Pedagógicas. *Proposta Curricular para o ensino de Química: 2º grau*. 3.ed. São Paulo: SE/Cenp, 1994.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria da Educação. *Proposta curricular do Estado de São Paulo*. Coord. Maria Inês Fini. São Paulo: SEE, 2008a.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria da Educação. *Proposta curricular do Estado de São Paulo: Química*. Coord. Maria Inês Fini. São Paulo: SEE, 2008b.

SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. *Chemistry: Principles and Applications*. 5.ed. New York: Editora Mc Graw-Hill, 1976.

SIQUEIRA-BATISTA, R. et al. Nanociência e nanotecnologia como temáticas para discussão de ciência, tecnologia, sociedade e ambiente. *Ciência e Educação*, v.16, n.2, 2010. p.479-490.

SOUSA, D. M. G. et al. Métodos para determinar as necessidades de calagem em solos dos cerrados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.13, n.2, maio/ago. 1989. p.193-198

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. *Química ambiental*. 2.ed. São Paulo: Pearson Prentice, 2009.

SPOSITO, G. *The Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 1989.

STEVENSON, F. J. *Humus Chemistry*. New York: Wiley, 1982.

TUNDISI, J. G. *Água no século XXI: enfrentando a escassez*. São Carlos: Rima, 2003.

VANNUCCI, A. I. A relação ciência, tecnologia e sociedade no ensino de ciências. In: CARVALHO, A. M. P. (Org.). *O ensino de ciências: unindo a pesquisa e a prática*. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004. p.77-92.

VOLKWEISS, S. J.; TEDESCO, M. J. *A calagem dos solos ácidos: prática e benefícios*. Porto Alegre: UFRGS/Fac. De Agronomia, Dep. De Solos, 1984.

WARTHA, E. J. et al. *A maresia no ensino de Química. Química Nova na Escola*, n.26, nov. 2007. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc26/v26a05.pdf>>. Acesso em: 9 set. 2013.

WHITE, R. E. *Principles and Practice of Soil Science*. 3.ed. Oxford: Blackwell Science Ltd., 1997.

WICANDER, R. MONROE, J. S. *Fundamentos de Geologia*. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

## Glossário

[ref. 1] Comportamento ondulatório da matéria: comportamento proposto inicialmente pelo físico francês Louis De Broglie, em trabalho de 1924, de que partículas materiais (por exemplo, um feixe de elétrons) teriam onda associada. Essa noção foi proposta inicialmente com base na ideia de simetria existente na natureza.

[ref. 2] Dualidade partícula-onda: hipótese aventada em 1924 pelo físico francês Louis De Broglie, de que um feixe de partículas materiais de massa  $m$  e com velocidade  $v$ , como, por exemplo, um feixe de elétrons, deveria ter uma onda associada, cujo comprimento de onda  $\lambda$  seria dado pela relação  $\lambda = h/(mv)$ , onde  $h$  = constante de ação de Planck, com valor igual a  $6,634 \times 10^{-34}$  J.s.

[ref. 3] Efeito fotoelétrico: retirada de elétrons de uma superfície metálica como consequência da incidência de radiação eletromagnética de frequência  $\nu$  sobre a superfície. Para que a radiação incidente consiga retirar elétrons da superfície do metal, sua frequência deve ser igual, ou maior, que uma frequência mínima  $\nu_0$ . O valor de  $\nu_0$  é função e depende apenas da natureza da superfície metálica atingida pela radiação. Os resultados experimentais referentes ao efeito fotoelétrico não podem ser explicados pelos conceitos da Física Clássica, especialmente o de energia contínua. A explicação do efeito fotoelétrico só foi possível com a aplicação do conceito de quantização de Planck à radiação ele-

tromagnética. Isto foi feito em 1905 pelo físico alemão Albert Einstein, que atribuiu natureza corpuscular à radiação eletromagnética, suposta ser formada por número inteiro de “pacotes de energia luminosa”, denominados fótons.

[ref. 4] Eletronegatividade: conceito introduzido como o poder de um átomo de atrair elétrons de uma ligação química em sua direção. Há várias definições e escalas para essa grandeza.

[ref. 5] Espiral da morte do elétron: no modelo do átomo de H proposto pelo físico francês Perrin, a estabilidade do átomo foi interpretada por um modelo análogo ao da Terra-Lua. O sistema Terra-Lua deve sua estabilidade à força de atração gravitacional existente no sistema, que fornece a força necessária para que a Lua descreva um movimento circular (na realidade, levemente elíptico) ao redor da Terra. No caso do átomo de H, supôs-se que a força de atração elétrica entre a carga do próton e do elétron forneceria a energia necessária para manter o elétron se movendo com velocidade de módulo constante  $v$ , em uma órbita fechada. No entanto, como o elétron se movendo numa órbita de raio  $r$  e velocidade  $v$  está submetido a uma força  $e$ , portanto, está acelerado, a Eletrodinâmica clássica prevê que uma carga acelerada (o elétron) no campo de outra (o próton) emite energia continuamente. Assim, o elétron perderia energia constantemente, o raio de sua órbita diminuiria gradativamente, num movimento em espiral, até colidir com o núcleo, resultando na destruição do sistema. A esse comportamento do sistema deu-se o nome “espiral da morte do elétron”.

[ref. 6] Estrutura cúbica de corpo centrado: estrutura em que as entidades esféricas formadoras do retículo cristalino, todas idênticas, contém, além das 8 esferas situadas nos 8 vértices do cubo, uma unidade no centro do cubo. Nessa estrutura, a esfera presente no centro do cubo toca as duas esferas que estão em vértices opostos, ao longo de sua diagonal maior. Daí seu nome, de cubo de corpo centrado!

[ref. 7] Estrutura cúbica de face centrada: estrutura em que as entidades esféricas formadoras do retículo cristalino, todas idênticas, contém, além das 8



esferas situadas nos 8 vértices do cubo, uma unidade no centro de cada uma de suas 6 faces. A esfera que está no centro de cada face toca cada uma das 4 esferas localizadas em vértices opostos ao longo das diagonais da face. Daí seu nome, cubo de face centrada!

[ref. 8] Estrutura cúbica simples: estrutura em que as entidades esféricas formadoras do retículo cristalino, todas idênticas, ocupam os 8 vértices de um cubo, tocando-se no meio de suas arestas.

[ref. 9] Experimento de Davisson e Germer: experimento que os físicos estadunidenses Clinton Davisson e Lester Germer realizaram provando a existência de onda de comprimento de onda  $\lambda$  associada a um feixe de elétrons de massa  $m$  e velocidade  $v$ , cujo valor medido experimentalmente é exatamente igual ao previsto pela equação proposta por De Broglie,  $\lambda = h/(mv)$ .

[ref. 10] Física Clássica: parte dos conhecimentos da Física, englobando, dentre outras áreas específicas a Mecânica, a Dinâmica, a Eletricidade e o Magnetismo, a Termodinâmica, a Ótica. A assim denominada Física Clássica é baseada em princípios como: (i) relação entre causa e efeito; (ii) a invariabilidade do espaço e do tempo e; (iii) energia contínua. Esse conjunto de conhecimentos, normalmente conhecido como Física newtoniana, explica de um modo consistente os fenômenos do mundo macroscópico (nosso mundo real) – movimentos de planetas e balas de canhão, relação entre campo magnético e elétrico, princípio do funcionamento de uma montanha russa.

[ref. 11] Função de onda ( $\Psi$ ): a rigor, é a solução da equação de Schrödinger, a equação que descreve o comportamento de um sistema regido pelos princípios da Mecânica Quântica. No caso da função associada a um elétron num átomo, ao seu valor quadrático  $\Psi^2$  é atribuído um significado físico, que é o de representar a probabilidade de encontrar o elétron numa dada posição do espaço ao redor do núcleo.

[ref. 12] Hibridação de orbitais atômicos: combinação linear de orbitais atômicos provenientes de um mesmo átomo. A formação de orbitais híbridos foi proposta inicialmente dentro do contexto da Teoria de Ligação de Valência (TLV), quando esta era incapaz de explicar o número de ligações formadas por um elemento e a geometria de seus compostos, utilizando diretamente os orbitais atômicos de sua camada de valência no estado fundamental. Os principais elementos em que o conceito de hibridação precisa ser usado para discutir os compostos covalentes que formam são: carbono, silício, enxofre, oxigênio e nitrogênio. Orbitais híbridos são frequentemente usados em química orgânica para descrever as ligações nas moléculas contendo átomos de carbono tetraédricos ( $sp^3$ ), trigonal ( $sp^2$ ) e digonal ( $sp$ ).

[ref. 13] Iupac: sigla para International Union of Pure and Applied Chemistry. Segundo informações obtidas nas publicações da Iupac, foi fundada em 1919 por químicos da indústria e da academia. Por quase oito décadas a Iupac tem sido bem-sucedida em divulgar informações químicas por todo o mundo e unindo os setores acadêmico, industrial e público da área da Química numa linguagem comum. A Iupac tem sido reconhecida há longo tempo como a autoridade mundial sobre nomenclatura química, terminologia, métodos padronizados para medidas, massas atômicas e muitos outros dados criticamente avaliados.

[ref. 14] Ligação química: diz-se que há uma ligação química entre dois átomos ou grupos de átomos no caso em que há forças atuando entre eles, de modo a levar à formação de um agregado com estabilidade suficiente que torne conveniente para o químico considerá-lo como uma "espécie molecular" independente. A principal característica de uma ligação numa molécula é a existência de uma região entre os núcleos em que há um aumento da densidade eletrônica submetida à atração simultânea pelos dois núcleos, levando à um abaixamento da energia potencial do sistema. . Não somente as ligações covalentes direcionais, características de compostos orgânicos, mas também ligações como as existentes entre cátions sódio e ânions cloreto num cristal de cloreto de sódio, ou as ligações que unem íon alumínio ( $3+$ ) a seis moléculas de

água em solução aquosa, e mesmo ligações fracas que unem duas moléculas de O<sub>2</sub> em O<sub>4</sub> são atribuídas a ligações químicas.

[ref. 15] Mecânica Quântica (ou Física Quântica): é um conjunto de princípios científicos que explica o comportamento da matéria e suas interações com a energia na escala dos átomos e partículas subatômicas. Envolve a descrição matemática da matéria, baseada nas ideias de quantização das energias, descrição dualística partícula-onda e o princípio da incerteza de Heisenberg. O nome foi cunhado por Max Planck, com base na observação de que algumas grandezas físicas só podem ser variadas por quantidades discretas, denominada quanta, ao invés de variar continuamente ou por uma grandeza arbitrária. Como consequência da quantização da energia e do princípio da incerteza, seus resultados fogem do senso comum associado ao mundo macroscópico, onde as energias variam continuamente e a posição e velocidade podem ser determinadas simultaneamente com precisão absoluta. Outro aspecto da Mecânica Quântica que difere do senso comum associado ao mundo macroscópico é que o comportamento de partículas subatômicas ligadas num átomo é descrito em termos probabilísticos.

[ref. 16] Molécula: uma entidade eletricamente neutra que consiste de mais de um átomo. A rigor, uma molécula deve corresponder a uma depressão na superfície de energia potencial que seja suficientemente profunda para confinar pelo menos um estado vibracional da entidade.

[ref. 17] Nó angular: ponto do espaço em uma função de onda angular, no qual a intensidade da função de onda é nula, e em relação ao qual o sinal da fase da onda se inverte.

[ref. 18] Obstáculo epistemológico: Segundo Gaston Bachelard, são retardos ou perturbações que se incrustam no próprio ato de conhecer, apresentando-se como um instinto de conservação do pensamento, como uma preferência dada mais às respostas do que às perguntas e impondo-se como causas de inércia. Os principais obstáculos, detectados por Bachelard são: a “experiência

primeira do senso comum”, o “conhecimento geral” e o “substancialismo” (Japiassu; Marcondes, 2001).

[ref. 19] Orbitais híbridos: Um orbital atômico obtido pela hibridação de orbitais com diferentes números quânticos de momentos angulares ( $l$ ) localizados num mesmo átomo.

[ref. 20] Orbital (atômico ou molecular): função de onda que descreve a probabilidade de encontrar um elétron ao redor do núcleo de um átomo, que depende explicitamente das coordenadas espaciais do elétron sendo descrito.

[ref. 21] Ordem de ligação: Termo que pode ter vários significados nas teorias de ligação covalente. 1. A população eletrônica na região entre os átomos A e B que formam uma molécula, às custas da densidade eletrônica na vizinhança imediata dos centros atômicos isolados. O significado mais simples de ordem de ligação, que atribui a formação da ligação química ao compartilhamento de pares eletrônicos, é o número de pares eletrônicos numa dada estrutura de Lewis que representa a molécula. 2. No presente livro, ele foi inicialmente adotado com base na ideia original da Teoria de Ligação de Valência (TLV), na qual está relacionada com o número de pares de elétrons numa estrutura de Lewis da molécula. Na Teoria do Orbital Molecular (TOM), o significado de ordem de ligação é um pouco diferente da ideia original da TLV. Como na TOM podem existir elétrons que contribuem para estabilizar (elétrons presentes em orbitais moleculares ligantes) ou desestabilizar (elétrons presentes em orbitais moleculares antiligantes) a molécula formada, a ordem de ligação é definida como sendo a média da diferença entre os elétrons presentes em cada um dos dois tipos de orbitais moleculares. A TOM considera que a interação entre os átomos estabiliza a molécula em relação aos átomos isolados que a formam sempre que sua ordem de ligação for diferente de zero, independentemente desse valor ser inteiro ou fracionário.

[ref. 22] Paradigma: o termo está sendo usado no livro com o significado dado pelo filósofo da ciência Thomas Kuhn em sua famosa obra *A estrutura das revoluções científicas*. Nesse contexto, o termo significa tudo aquilo que os

membros de uma comunidade científica partilham e aceitam e, de outra perspectiva, uma comunidade científica consiste em indivíduos que partilham um paradigma. Segundo Kuhn, as revoluções científicas ocorrem quando um paradigma aceito numa época é substituído por outro, representando o que ele denomina de “quebra de paradigma”. Um exemplo de revolução científica é quando os preceitos da Física Clássica foram substituídos pelos da Física Quântica para explicar fenômenos envolvendo o mundo atômico.

[ref. 23] Plano nodal: plano existente em uma função de onda, sobre o qual a intensidade da função de onda é nula, e em relação ao qual o sinal da fase da onda se inverte.

[ref. 24] Princípio da incerteza: publicado pelo físico alemão Werner Heisenberg em 1927, o princípio da incerteza postula que no mundo atômico (submicroscópico) é impossível determinar simultaneamente e com precisão duas grandezas físicas inter-relacionadas. No caso particular do elétron ligado ao núcleo de um átomo, como decorrência do princípio, não se pode determinar simultaneamente, e com precisão, sua posição e a velocidade. É importante destacar que isto não representa uma deficiência da capacidade do pesquisador em efetuar as medidas, mas uma propriedade inerente aos próprios sistemas submicroscópicos. O princípio postula que, no caso das determinações simultâneas da posição  $x$  e da velocidade  $v$  do elétron, com incertezas  $\Delta x$  e  $\Delta v$ , respectivamente, o produto  $\Delta x \Delta v$  tem um valor mínimo igual a  $h/(4\pi m)$ , sendo maior que isto em todos os casos. Em decorrência dessa relação, à medida que diminui a incerteza na medida de uma grandeza, a outra aumenta, de modo que o produto  $\Delta x \Delta v$  tenha pelo menos seu valor mínimo.

[ref. 25] Quantum: em Física, quantum (plural quanta) é a quantidade mínima de qualquer entidade física envolvida numa interação. Isto significa que a sua grandeza só pode assumir certos valores numéricos discretos, em vez de um valor qualquer. Uma entidade física descrita por esse comportamento é dita ser quantizada. Um exemplo de uma entidade física que é quantizada é a energia transferida por partículas elementares de matéria, como os elétrons e os

fótons. Um fóton é um quantum isolado de luz, e é denominada de “quantum luminoso”. A energia de um elétron ligado a um átomo em repouso é dito ser quantizado, o que resulta na estabilidade do átomo e, conseqüentemente, da matéria.

[ref. 26] Química Quântica: é um ramo da Química Teórica que aplica os princípios da Mecânica Quântica aos problemas da Química. Uma das aplicações mais importantes da Química Quântica está relacionada com a descrição do comportamento de átomos e moléculas em relação às suas reatividades químicas. Os cálculos envolvidos nessa área são complexos, e resultados exatos só podem ser obtidos para os sistemas mais simples. Para o caso de sistemas mais complexos, só resultados aproximados podem ser obtidos a partir de um dos métodos disponíveis. Com o aumento da capacidade de cálculo e velocidade dos computadores, o número de sistemas abordados pelos métodos aproximados tem aumentado rapidamente. Atualmente, a concordância entre as previsões teóricas e as grandezas medidas experimentalmente deu uma grande credibilidade aos seus métodos junto à comunidade química. Felizmente, para o maior caso dos sistemas químicos a aplicação dos princípios quânticos nas suas descrições não exige a compreensão e aplicação rigorosa dos princípios da Mecânica Quântica. Para a descrição dos aspectos mais importantes de sistemas químicos, na maior parte dos casos, bastam abordagens mais simples, como a abordagem orbital.

[ref. 27] Radiação eletromagnética: é uma perturbação oscilatória periódica, que se propaga inclusive no vácuo, através da oscilação em fase de campos elétricos e magnéticos perpendiculares à direção de sua direção de propagação. Atualmente, uma radiação eletromagnética pode ser descrita tanto por um comportamento ondulatório, como na descrição de fenômeno como a refração, ou como um comportamento de partículas (denominadas fótons) utilizado na explicação do efeito fotoelétrico.

[ref. 28] Relação empírica: em ciências, uma relação empírica é aquela baseada apenas na observação, em vez da teoria. Uma relação empírica requer apenas dados confirmatórios, independentemente da existência de base teóri-

ca. Algumas vezes são encontradas explicações teóricas para o que era inicialmente considerada uma relação empírica, e nesse caso a relação deixa de ser considerada empírica.

[ref. 29] Ressonância: No contexto da Química, o termo se refere à representação da estrutura eletrônica de uma entidade molecular em termos da contribuição de mais de uma estrutura. Ressonância entre diversas estruturas contribuintes significa que a função de onda total é representada pela “mistura” das funções de onda das estruturas contribuintes. O conceito tem sua base nos métodos aplicados da Mecânica Quântica que descrevem a ligação de valência. A estabilização resultante da ressonância está ligada ao conceito mecânico quântico de “energia de ressonância”.

[ref. 30] Substância química: matéria com composição constante melhor caracterizada pelas entidades que a compõem (moléculas, unidades, fórmulas, átomos). As propriedades físicas tais como densidade, índice de refração, condutividade elétrica, ponto de fusão, etc. caracterizam a substância química.

[ref. 31] Valência: atualmente, o significado atribuído ao termo pela IUPAC é o de representar o número máximo de átomos univalentes (originariamente, hidrogênio ou cloro) que pode combinar com um átomo do elemento sob consideração, ou com um fragmento, ou pelo qual um átomo desse elemento pode ser substituído. Desde sua proposição em 1852 por Frankland, ao termo foram atribuídas várias definições assemelhadas, mas não idênticas à atual.

# Créditos das imagens<sup>1</sup>

pg.435, figura, *Albrecht Dürer, Máquina de desenhar (detalhe)*, Semeiosis, s. d. Licença: [Creative Commons – Atribuição – Não comercial 3.0 Brasil](#). Disponível em: <http://www.semeiosis.com.br/imagens-camera/>. Acesso em: 18 out. 2013.

pg.458, pintura, *The lamentation over the dead Christ*, Andrea Mantegna, 1475-1478. Domínio Público. Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Mantegna\\_Andrea\\_Dead\\_Christ.jpg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Mantegna_Andrea_Dead_Christ.jpg). Acesso em: 18 out. 2013.

pg.460, figura, *Esquema indicando relação artista / obra*, Milton Sogabe, s. d. Arquivo pessoal.

pg.481, figura, *Relação público / obra*, Milton Sogabe, s. d. Arquivo pessoal.

pg.482, figura, *Esquema do sistema de uma instalação interativa*, Milton Sogabe, s. d. Arquivo pessoal.

pg.497, figura, *Mídias específicas*, elaborada por André Ribeiro Buika; Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013, a partir das seguintes figuras:

---

<sup>1</sup> Os créditos das imagens foram elaborados a partir da consulta e observação ao que consta na [Lei n. 9.610](#), de 19 de fevereiro de 1998, LDA ou Lei dos Direitos Autorais, [Manual de Propriedade Intelectual da Unesp](#), GNU Free Documentation License (GNU FDL ou [GFDL](#)) e [Creative Commons](#) licences.



Figura, *Camera Obscura box18thCentury*, Autor desconhecido, 1850. Domínio Público. Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Camera\\_Obscura\\_box-18thCentury.jpg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Camera_Obscura_box-18thCentury.jpg). Acesso em: 18 out. 2013.

Foto, *Lupa.na.encyklopedii*, Julo, 2007. Domínio Público. Disponível em: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lupa.na.encyklopedii.jpg>. Acesso em: 18 out. 2013.

Foto, *Microscope1751*, Roby, 2005. Licença: [GFDL, Creative Commons - Atribuição - Partilha nos mesmos termos 3.0 Não Adaptada](#). Disponível em: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Microscope1751.jpg>. Acesso em: 18 out. 2013.

Foto, *Olivetti-Valentine*, Folletto, 2007. Licença: [GFDL, Creative Commons - Atribuição - Partilha nos mesmos termos 3.0 Não Adaptada](#). Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Olivetti-Valentine.jpg>. Acesso em: 18 out. 2013.

Foto, *S&g1*, Kosmopolitat, s. d. [GFDL, Creative Commons - Atribuição - Partilha nos mesmos termos 3.0 Não Adaptada](#). Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:S%26g1.jpg>. Acesso em: 18 out. 2013.

Foto, *Alt Telefon*, Factumquintus, 2004. Licença: [GFDL, Creative Commons - Atribuição - Partilha nos mesmos termos 3.0 Não Adaptada](#). Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Alt\\_Telefon.jpg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Alt_Telefon.jpg). Acesso em: 18 out. 2013.

Foto, *Radioge*, Claudre, 2006. Domínio Público. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Radioge.JPG>. Acesso em: 18 out. 2013.

Foto, *Gramophone berliner2*, Não informado, s. d. Domínio Público. Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Gramophone\\_berliner2.jpg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Gramophone_berliner2.jpg). Acesso em: 18 out. 2013.

pg.499, , figura, *Multimídia*, elaborada por André Ribeiro Buika; Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013, a partir das seguintes figuras:

Foto, *Shop Futuro*, Shop Futuro, s. d. Domínio Público. Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Shop\\_Futuro.jpg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Shop_Futuro.jpg). Acesso em: 18 out. 2013.

Foto, *Canon S520 ink jet printer*, André Karwath Aka, 2005. Licença: [Creative Commons – Atribuição – Partilha nos mesmos termos 2.5 Genérica](#). Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Canon\\_S520\\_ink\\_jet\\_printer.jpg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Canon_S520_ink_jet_printer.jpg). Acesso em: 18 out. 2013.

Figura, *Computer-aj aj ashton 01*, Open Clip Art Library, s. d. Domínio Público. Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Computer-aj\\_aj\\_ashton\\_01.svg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Computer-aj_aj_ashton_01.svg). Acesso em: 18 out. 2013.

Foto, *Computer keyboard with danish layout*, Bjarke Walling, 2006. Domínio Público. Disponível em: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Computer\\_keyboard\\_with\\_danish\\_layout.jpg](https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Computer_keyboard_with_danish_layout.jpg). Acesso em: 18 out. 2013.

Figura, *P camera grey*, Con-struct, 2012. Licença: [Creative Commons - Atribuição - Partilha nos mesmos termos 3.0 Não Adaptada](#). Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:P\\_camera\\_grey.svg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:P_camera_grey.svg). Acesso em: 18 out. 2013.

pg.503, figura, *Haeckel Anthomedusae*, Ernst Haeckel, 1904. Domínio Público. Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Haeckel\\_Anthomedusae.jpg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Haeckel_Anthomedusae.jpg). Acesso em: 18 out. 2013.