

Redação selecionada e publicada pela Olimpíada de Química – OQSP-2019

http://allchemistry.iq.usp.br/oqsp/OQSP-2019-1-Tabela_Periodica-Thomas_Larsson

Autor: **Thomas Anders Silva Larsson**

Série: primeira (2018) do Ensino Médio

Prof.s.: Rubens Conilho Junior, Daniella Palombino, Victor Tsuneichi Chida, Guilherme Obeid

Colégio Etapa, Valinhos, SP

O princípio fundamental da tabela periódica

Há dois eventos muito marcantes na história da formulação da tabela periódica: a criação da tabela que mais se assemelha-se a tabela atual, que foi protagonizado por Mendeleev um século atrás, e a descoberta da tabela usada hoje em dia por Moseley. Houve várias tentativas de organizar os elementos anteriores à de Mendeleev, como o parafuso telúrico de Chancourtois, as Tríades de Döbereiner e as oitavas de Newland, porém todas elas possuíam falhas significativas. Mendeleev, percebendo os erros que eles tinham cometido, decidiu ordenar os elementos em ordem crescente de massa atômica e dividir eles em 18 famílias(ou grupos), a fim de elementos do mesmo grupo compartilharem propriedades químicas semelhantes e para que existissem padrões na tabela inteira de certas propriedades(como o ponto de ebulição e o volume molar). Para que isso fosse observado, ele trocou alguns elementos de seus lugares. O segundo evento importante, consistiu em Moseley ordenar os elementos em ordem crescente de número atômico (número de prótons no núcleo) ao invés de massa atômica, através de um método experimental que ele criou, dessa forma justificando as alterações feitas pelo seu antecessor.

O fato de Mendeleev ter mudado alguns elementos como o Gálio(Ga) e o Germânio(Ge) de lugar e ter previsto a existência de outros para manter uma coerência das propriedades periódicas, tais como a dureza dos elementos, o volume molar, o ponto de ebulição, entre outras, mostra que o objetivo da tabela é permitir a classificação dos elementos de modo a ser possível prever suas propriedades químicas. As propriedades foram racionalizadas pela realização de experimentos, sendo que alguns deles estão descritos a seguir:

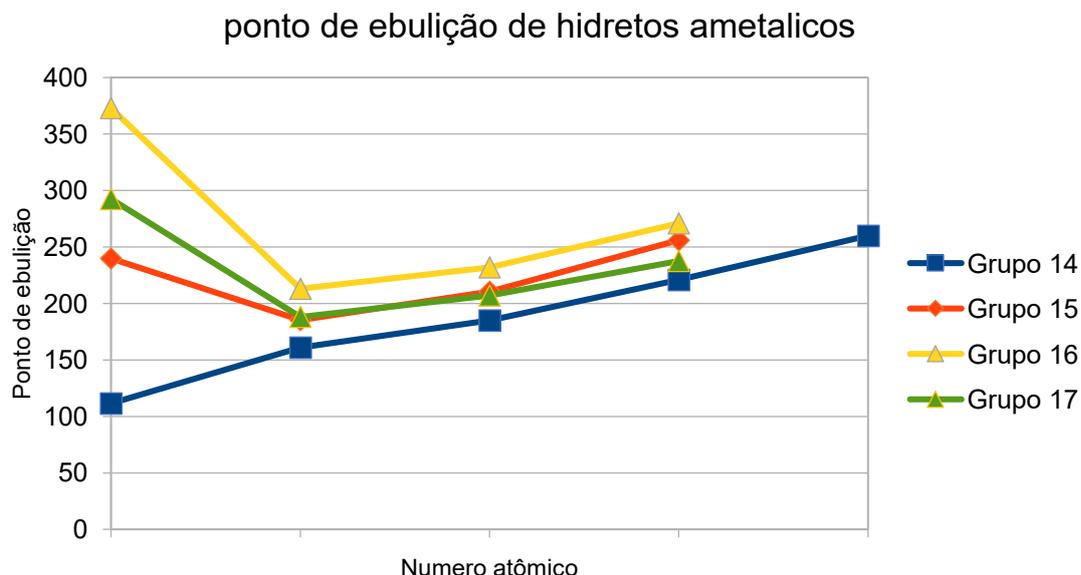
A periodicidade da polarizabilidade e da eletronegatividade, por exemplo, podem ser experimentalmente constatadas pela análise dos pontos de ebulição dos compostos binários formados por ametais e o Hidrogênio. Esses compostos apresentam ligações covalentes. Deste modo os elementos da família 14 fazem 4 ligações, os elementos da família 15 fazem 3 ligações, os calcogênios (família 16) fazem 2 ligações e os Halogênios (família 17) que fazem 1 ligação. As moléculas das substâncias são mantidas de forma coesiva entre si por interações de Van der Waals (maior parte dos compostos) e ligações de hidrogênio (presente em H₂O, NH₃ e HF).

Para se medir o ponto de ebulição é necessário armazenar o líquido em um tubo de ensaio, colocar o tubo de ensaio dentro de um tubo de Thiele de modo a ele ficar exatamente na frente da abertura superior da alça (para que ele receba o calor proveniente da corrente de convecção), sendo o tubo preenchido com um líquido para facilitar e homogenizar a transmissão de calor e a corrente de convecção. Se o composto estiver no estado gasoso à temperatura ambiente, deve-se resfriá-lo à pressão constante até que ele se liquefaça e então esquentá-lo até ebulir, anotando-se a temperatura na qual isto ocorre. Se o composto estiver no estado sólido, o procedimento é igual ao do líquido, porém deve-se esquentar o sólido para o estado líquido e desse estado para o gasoso. Esse experimento deve ser obrigatoriamente realizado a pressão padrão (1 bar) para efeitos de comparação.

Outro ponto que requer atenção é a escolha da transformação de estado (ebulição ao invés da fusão, calefação, liquefação, etc). A escolha do ponto de ebulição como referência deve-se ao fato de que a transformação deveria partir do estado líquido, e não do estado sólido porque nesse último estado as interações sofrem interferências que dificultariam a análise dos resultados. Um desses problemas é visível na comparação dos hidrocarbonetos de cadeia longa normal com os de cadeia ramificada. Quando maior a área superficial e a simetria do composto, maior o ponto de fusão (devido ao maior número e melhor posicionamento das forças de dispersão de London), isso

não sendo necessariamente observado no ponto de ebulição. Um exemplo que ilustra isso são os pontos de fusão e ebulição do n-pentano e do 2,2-dimetilpropano.

Se for traçado um gráfico com os pontos de ebulição (PE) serão formados 4 conjuntos de retas, para cada uma das famílias, sendo que no 4º grupo inteiro e nos outros grupos a partir do terceiro período é possível ver uma clara tendência de aumento proporcional dessa característica de acordo com o aumento de período dentro de uma mesma família, porém HF, H₂O e NH₃ possuem as maiores temperaturas de ebulição de suas famílias. Em elementos de diferentes famílias, mas no mesmo período, é possível ver que o composto de maior PE se localiza mais à direita.



Existem 3 tipos de forças intermoleculares principais: o dipolo induzido, o dipolo permanente e a ligação de hidrogênio. No dipolo induzido (que é a força predominante em moléculas apolares), o movimento aleatório das moléculas faz com que uma molécula induza um momento de dipolo em outra molécula, produzindo dessa forma uma região com carga parcial negativa e outra com carga parcial positiva. Depois disso, as moléculas atraem umas as outras no local do dipolo induzido de sinal oposto, formando uma interação intermolecular fraca. Como o dipolo é produzido pela interação do núcleo de um átomo com a eletrosfera de um outro átomo de uma molécula adjacente, quanto maior a polarizabilidade da eletrosfera (menor atração dela pelo núcleo e maior número de elétrons) e maior poder polarizante do núcleo (maior carga nuclear efetiva e eletronegatividade), mais forte será a interação. A carga nuclear efetiva (z_{eff}) mencionada anteriormente consiste na atração que um elétron sente pelo núcleo, sendo que quanto maior o número de prótons no núcleo, maior ela é. Porém os elétrons em camadas mais internas ao elétron desejado ou na mesma camada que ele repelem o elétron analisado (eles possuem cargas elétricas de mesmo sinal), diminuindo a atração que o núcleo provoca nele, sendo que os elétrons em camadas mais internas bloqueiam de uma forma mais eficiente e as partículas vão diminuindo a blindagem delas na ordem dos subníveis $s < p < d < f$. A interação por dipolo permanente ocorre em moléculas polares, sendo caracterizada pela atração do dipolo negativo de uma molécula pelo dipolo positivo da outra molécula ou o contrário, sendo essa interação mais forte que a anterior. Para que uma molécula tenha um dipolo permanente, é necessário que haja uma grande diferença de eletronegatividade entre os átomos que a formam. A ligação de hidrogênio é apenas um caso particular da interação por meio de dipolos permanentes, pois quando um átomo extremamente eletronegativo como o Flúor, o Nitrogênio ou o Oxigênio se ligam a um ametal pouco eletronegativo (Hidrogênio), há a formação de um momento de dipolo muito grande. Como existe dois dipolos muito definidos, o H fará uma interação muito forte com o outro ametal de uma molécula adjacente e o contrário também ocorrerá, formando interações intermoleculares extremamente fortes.

Outra observação que merece atenção e racionalização é o fato de os compostos envolvendo o grupo 17 irem diminuindo a diferença entre os seus pontos de ebulição e o das famílias 14, 15 e 16 ou serem ultrapassados por eles. O motivo disso é as outras famílias terem mais de um

hidrogênio ligados aos seus átomos enquanto que os halogênios têm somente um átomo de Hidrogênio, sendo que a consequência disso é que eles possam fazer mais interações que os Halogênios (os Calcogênios são capazes de executar 3 no estado líquido, a família do Nitrogênio 4, e a família do carbono 4). Devido a eles fazerem mais interações, para transformar eles do estado líquido para o estado gasoso é necessário que mais forças sejam quebradas e portanto eles terão um ponto de ebulição maior. Porém, o HCl e o HF conseguem compensar isso em relação aos outros, menos os Calcogênios, por meio da maior eletronegatividade deles em comparação aos outros compostos do mesmo período (eles possuem uma maior zeff), o que tem como efeito as ligações deles serem mais polares, conseqüentemente as interações intermoleculares do tipo dipolo permanente - dipolo permanente serão mais fortes e o PE também será maior. A família 16 não é afetada tanto assim devido a eles terem uma eletronegatividade parecida.

Outro experimento que demonstra a eletronegatividade (ou a sua antítese, eletropositividade) e o raio atômico é a construção de uma pilha, formada por um cátodo, um ânodo, uma ponte salina e um voltímetro. Nessa pilha, o metal de maior potencial de redução (E°) ficará no polo negativo e reduzirá enquanto que o metal de menor potencial de redução vai oxidar.

Para construir tal equipamento, é necessário seguir um método experimental pré-definido para que se alcance o resultado desejado. Para formar um dos ânodos, deve-se utilizar uma cuba eletrolítica ou um béquer para armazenar a solução do metal (que precisa estar nas condições padrões para facilitar a reprodução e padronizar o experimento, ou seja, a concentração das espécies em solução deve ser 1M) e o eletrodo. O eletrodo pode ser composto pelo metal em questão, exceto no caso dos metais alcalinos, pois estes se decompõem de forma violenta na água, sendo para tanto utilizado o eletrodo composto por Platina (por ser inerte devido ao seu alto potencial de redução). O outro polo deve ser constituído por um eletrodo padrão, de forma a ter uma referência em relação aos potenciais, podendo ele ser feito de qualquer substância (nesse caso será o Zinco). Também é necessário a criação de uma ponte salina, que consiste em um gel formado por um sal, de modo a repor as cargas gastas no decorrer do processo e impedir que a reação pare.

Se os potenciais forem associados com os seus respectivos elementos na tabela periódica, ficará claro a tendência que eles seguem. Os E° vão aumentando da esquerda para a direita (nos períodos) e de baixo para cima (nas famílias). Esse padrão é justificado pelo aumento da atração que os e^- sentem pelo núcleo, visto a maior zeff, que é proporcionada pela diminuição da distância do e^- de valência do núcleo (quanto se sobe uma família) e do maior número de prótons (indo para a direita em um período), sendo o efeito da adição de e^- nesse caso insignificante, ou seja, quanto maior o raio atômico menor a atração dele pelo núcleo. Como o e^- sente uma atração maior pelo núcleo, é requerido uma energia maior para que ele seja removido (oxidação) e a liberação de energia devido ao recebimento de um e^- (redução), visto que ele será mais estabilizado pelo núcleo.

Porém, existem duas exceções muito importantes que merecem ser comentadas, a do Lítio e a do grupo 11. A do grupo 11 consiste na inversão da tendência, pois o ouro (Au) têm o maior potencial de redução, a prata (Ag) possui o segundo e o cobre (Cu) têm o menor E° , apesar de ser o primeiro elemento da família. O fato de a Ag ter um potencial maior que o Cu é devido a seu raio ser maior (a zeff dela é menor e conseqüentemente o raio dela será maior) o que vai afetar a entalpia de hidratação dela, visto que quanto maior o raio, menor a atração entre ela e o dipolo negativo da água (é possível analisar isso pela lei de Coulomb), tendo como consequência a menor entalpia de hidratação dela. Como o Cu possui uma energia de hidratação maior, será menos termodinamicamente favorável ele ser reduzido do que a prata (devido a fato de que na redução de um metal, o seu íon sai do estado aquoso e vai para o sólido).

A quebra de tendência do potencial do terceiro elemento desse grupo ocorre por ele ser mais eletronegativo, sendo isso uma consequência da contração lantanídica. A contração lantanídica consiste na adição de vários prótons em um mesmo período, sendo um dos grandes diferenciais a adição de e^- nos orbitais d e f, que blindam mal os e^- de valência da carga do núcleo, proporcionando uma zeff maior comparada ao período anterior e um aumento insignificante do raio atômico. Isso faz com que a energia de ionização dele seja maior (aumentando o potencial de oxidação), a entalpia de vaporização dele seja maior (aumentando o potencial de redução) e a sua energia de hidratação também será maior (contribuindo para um potencial de redução maior). A análise do potencial a partir da energia de ionização, do calor de vaporização e da entalpia de hidratação é possível pelo ciclo de Born-Haber (que simplesmente é uma lei de Hess), não importando o caminho a que se chega ao resultado.

A exceção do Li (ele possui um potencial de oxidação grande) é racionalizada de uma maneira semelhante. Devido a esse elemento ter um z_{eff} grande para um metal, o raio atômico dele será pequeno. A consequência disso é que a energia de hidratação é grande (uma carga positiva muito concentrada faz interações do tipo dipolo permanente - íon muito forte), fazendo com que o potencial de oxidação dele seja anormalmente grande.

Portanto, deve-se concluir que a periodicidade em ametais do raio atômico, da polarizabilidade, z_{eff} e da eletronegatividade, é observado no experimento da determinação do PE de compostos binários de Hidrogênio e outros ametais. Isso é evidente, pois quando maior o raio (aumento do número do período e diminuição do número da família), maior vai ser a polarizabilidade do átomo, resultando em forças de dispersão de London mais intensas, o que têm como consequência o aumento do PE. Existe uma exceção a essa regra, pois os átomos F, O e N por serem muito eletronegativos (possuem uma z_{eff} grande), são capazes de formar dipolos permanentes extremamente fortes, resultando em ligações de hidrogênio entre as moléculas e assim apresentando um PE mais alto. Essa tendência é importante para o cotidiano e utilizado em várias situações, como na remoção e contenção no vazamento dessas substâncias (muitas delas como o ácido clorídrico e a fosfina são extremamente tóxicos ou muito inflamáveis), visto que esses compostos podem ser gases, líquidos ou sólidos na temperatura ambiente. Elas também explicam o motivo de a água ser o solvente universal (ela é extremamente polar, líquida na temperatura ambiente e capaz de formar ligações de Hidrogênio).

Também fica evidente no experimento da pilha que existe um padrão do raio atômico e da z_{eff} nos metais. Isso é óbvio devido à tendência do E° (ele aumenta de baixo para cima e da esquerda para direita) ser causada pela diminuição do raio atômico e aumento da z_{eff} , visto que quando maior a atração dos elétrons pelo núcleo, maior o potencial de redução. As exceções nessa tendência são causadas pela contração lantanídica (caso do Au) ou pelo raio atômico extremamente pequeno e z_{eff} grande (relativa aos metais), causando uma energia de hidratação grande e energia de ionização também muito grande. A periodicidade no potencial de redução é marcante na vida cotidiana por explicar o comportamento das pilhas (que são dispositivos que armazenam energia potencial química e a convertem em energia elétrica, permitindo a realização de trabalho) e estar presente na eletrólise, que é um método usado para se obter produtos como a soda cáustica (NaOH). Portanto, é inidentificável o princípio primordial que todos, principalmente o Mendeleev, impuseram a tabela periódica: periodicidade de propriedades.

Referências

- Aluminium and iron galvanic cell experiment-4 de April, 2017. <https://m.youtube.com/watch?v=c1DO6WI7vho>. Acesso em: 18 de nov, 2018.
- Amonia at atmospheric conditions-2011. <https://www.youtube.com/watch?>. Acesso em: 18 de nov, 2018.
- Atkins, P; Jones, L. Principios de química: 5ª ed. New York: Editora Bookman, 2010
- Boiling point determination using thiele tube-21 de out, 2013. <https://www.youtube.com/watch?v=idB7VAtpBg>. Acesso em: 19 de nov, 2018.
- Boiling point of water-20 de julho, 2015. <https://www.youtube.com/watch?v=8INxxYWfxUM>. Acesso em: 19 de nov, 2018.
- Don't try this at home-boiling hydrochloric acid-7 de nov, 2017. <https://www.youtube.com/watch?v=3JMOJU6OIm4>. Acesso em: 19 de nov, 2018.
- Electrochemical cell lab-20 de fev, 2015. <https://m.youtube.com/watch?v=dHVFvO38nRs&t=79s>. Acesso em: 18 de nov, 2018.
- Factors that influence reduction potential-30 de junho, 2018. [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Redox_Potentials/Factors_that_Influence_Reduction_Potential](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Redox_Potentials/Factors_that_Influence_Reduction_Potential). Acesso em: 16 de nov, 2018.
- Kotz e Treichel. Química e reações químicas, vol 1: 5ª ed. São Paulo: Thomson learning, 2007.
- Liquefaction of methane and argon. Liquefaction of methane and liquefaction-2014. <https://www.youtube.com/watch?v=R1nrc5yMQkE>. Acesso em: 18 de nov, 2018.

- Molecular tetris-julho de 2010. <https://www.masterorganicchemistry.com/2010/07/09/chemical-tetris/>. Acesso em: 16 nov, 2018.
- Six way galvanic cell-2013. <https://www.youtube.com/watch?v=kYDR8z6JIDs>. Acesso em: 18 de nov, 2018.
- Standard potential-26 de março, 2016. [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Redox_Potentials/Standard_Potentials](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Redox_Potentials/Standard_Potentials). Acesso em: 16 de nov, 2018.