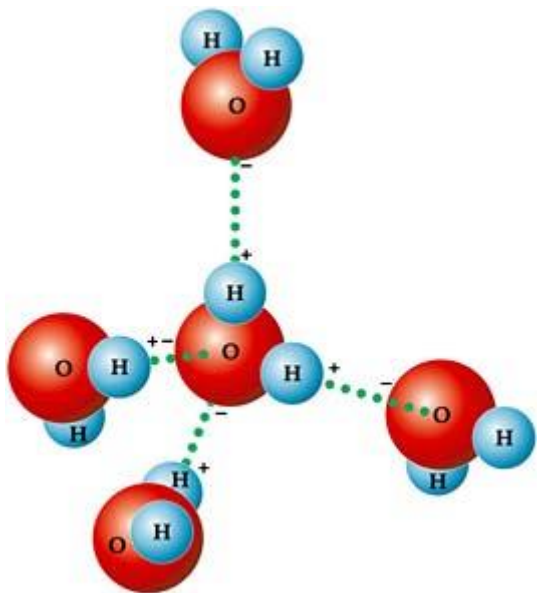
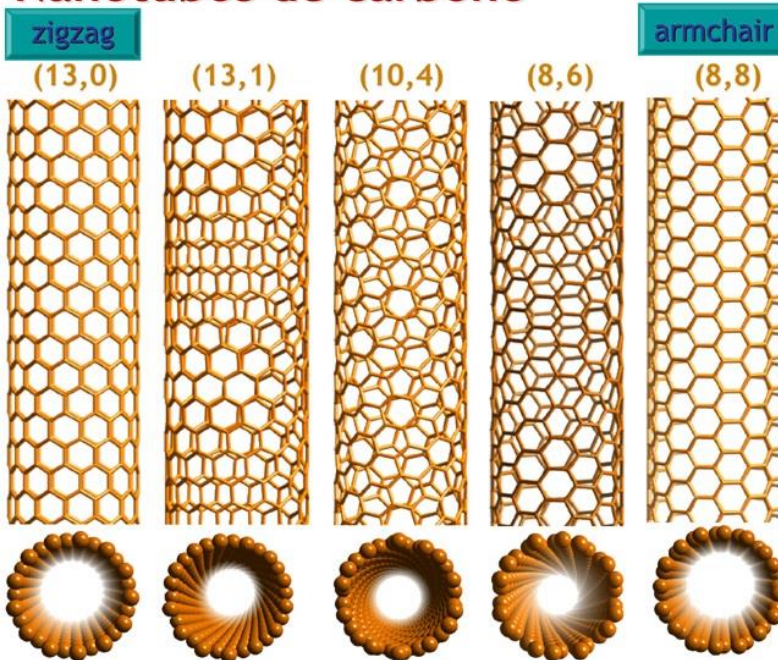


Aula 2 –

Correlações entre Estrutura e Propriedades Físico-Químicas



Nanotubos de carbono



Conteúdo da aula:

Relação entre propriedades e características estruturais

Identificação de substâncias

Alotropia

Isótopos

Motivação

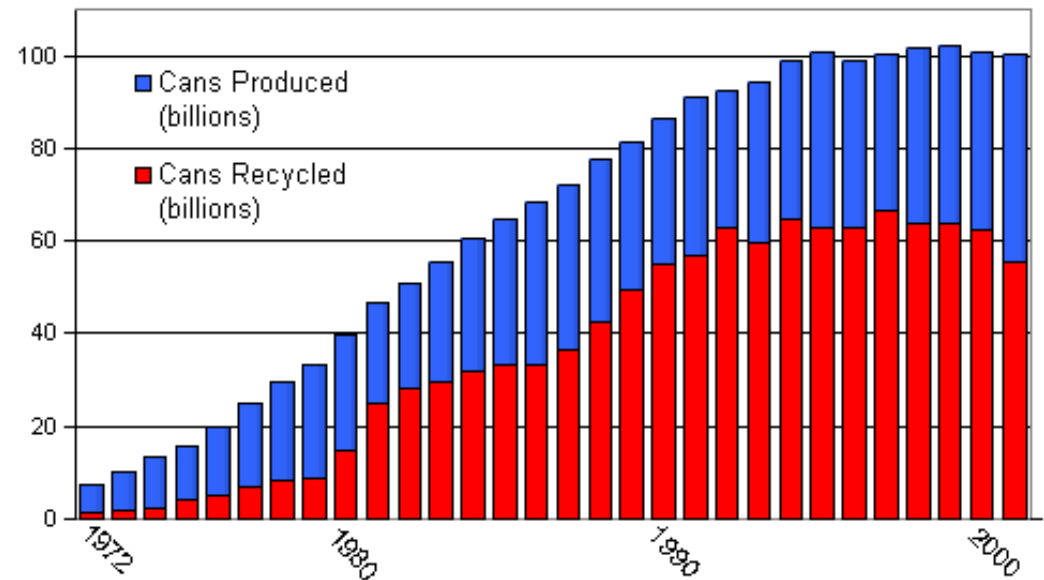


Alumínio

Obtido da **bauxita**

São necessários 4.380 kg de bauxita e ~ 500 kg de coque de petróleo para produzir 1 tonelada de alumínio.

USA Can Recycling (1972 - 2001)





Corpo da lata

Densidade, $d = 2,70 \text{ g/mL}$

Literatura: $d(\text{Al}) = 2,70 \text{ g/mL}$

Argolinha

Densidade, $d = 1,86 \text{ g/mL}$

Literatura: $d(\text{Mg}) = 1,74 \text{ g/mL}$



Análise das argolinhas – IQ/USP

Espectrometria de emissão atômica com plasma

Instrumento: ICP OES – Spectrofame Modula

elemento	Amostra 1	Amostra 2
Al	matriz	matriz
Cr	0,015 %	0,0054%
Cu	0,036	0,040
Mg	4,95	4,14
Mn	0,057	0,064
Si	0,025	0,015
Zn	0,012	0,0061

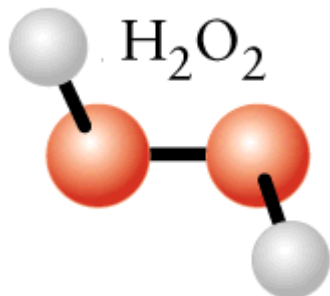
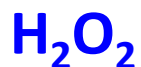
Ligas de alumínio

Alloy 5182	Alloy 05140
Cr 0,05 – 0,35%	
Cu 0,1 %	Cu 0,15%
Mg 3,1- 3,9 %	Mg 3,5 – 4,5%
Mn 0,1%	Mn 0,35%
Si 0,25%	Si 0,35%

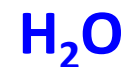
Liga duralumínio, contendo Mg

Diferentes estruturas →

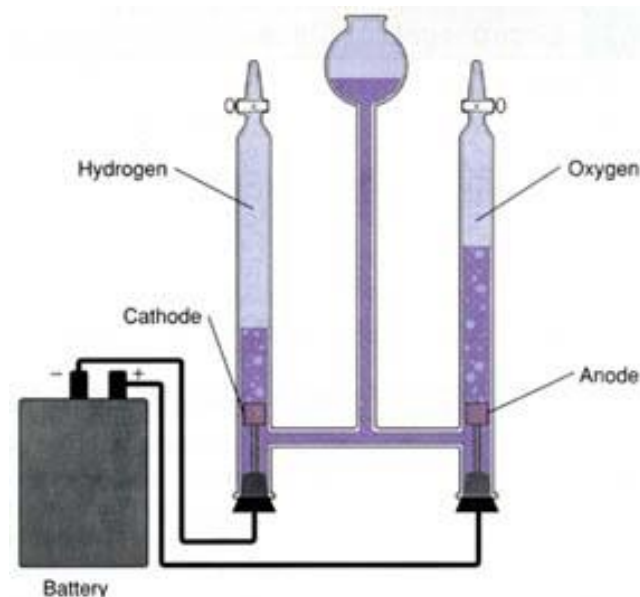
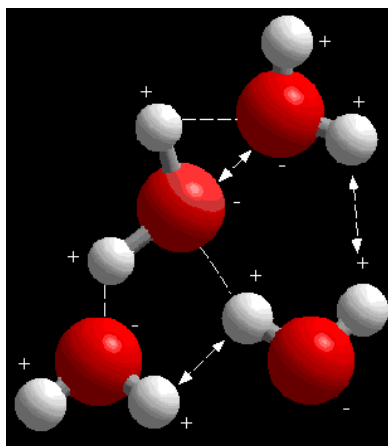
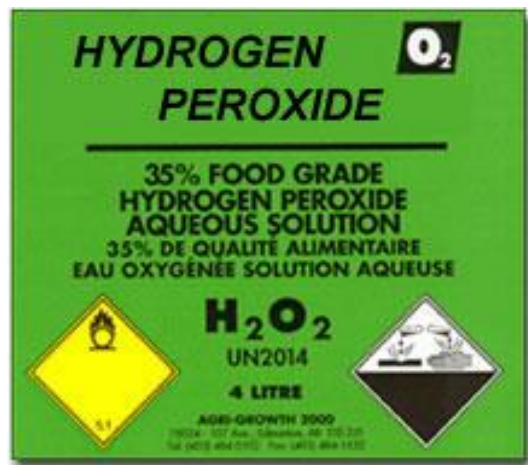
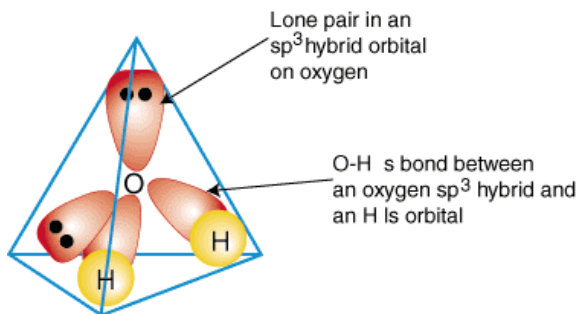
Diferenças de reatividade



PF = - 40 °C
PE = 126 °C
d = 1,1 g/mL, a 25 °C
 $n_D(20\text{ °C}) = 1,357$



PF = 0 °C
PE = 100 °C
d = 0,999 g/mL, a 25 °C

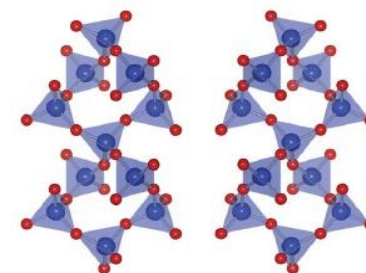
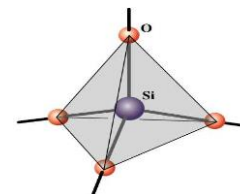
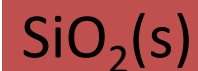
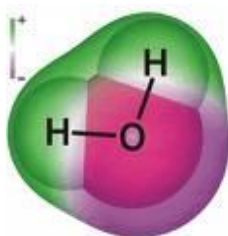
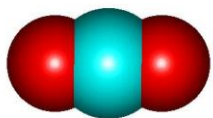
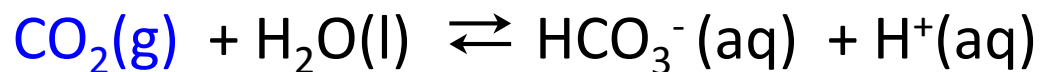


Do que dependem as propriedades das substâncias?

Substância	PF, °C	PE, °C	Solubilidade	Condutividade elétrica
	800	1465	s (H ₂ O)	em solução
	1084	2562	p.s. ácido dil.	sólido
	-57	-78	p.s. (H ₂ O)	---
	575; 867	2950	i (H ₂ O, ácido) s (HF)	---
	1,4	113,5	m.s. (H ₂ O)	---
	688	---	reage (H ₂ O)	fundido

Diferentes estruturas $\Leftrightarrow$ diferentes propriedades

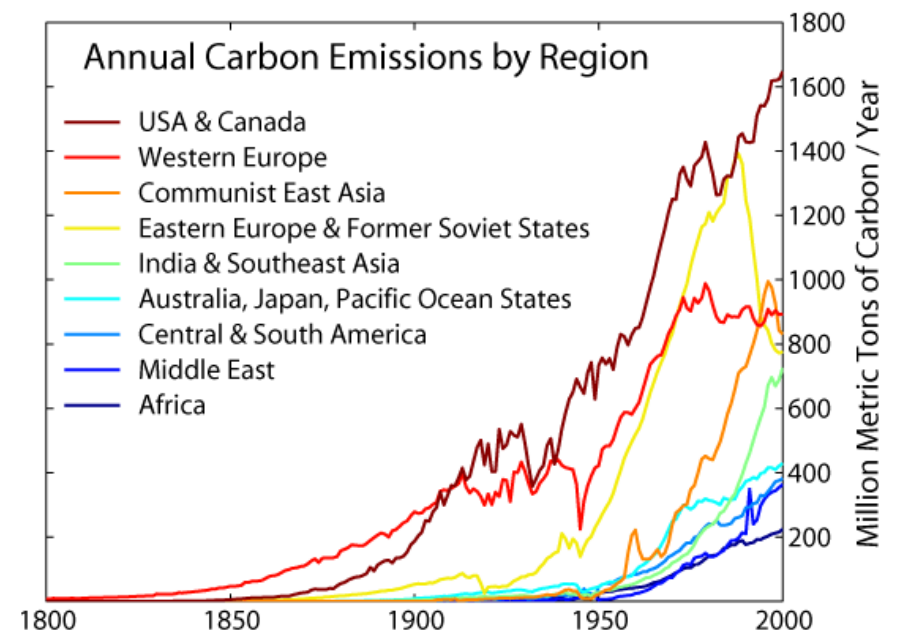
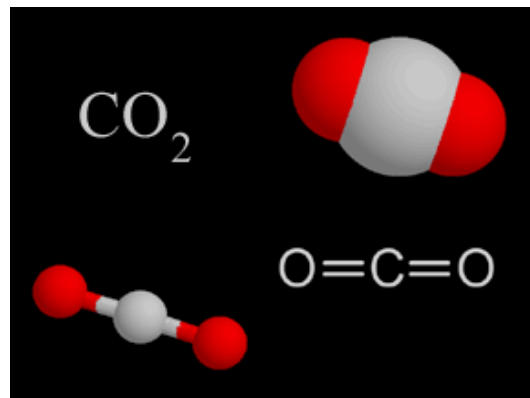
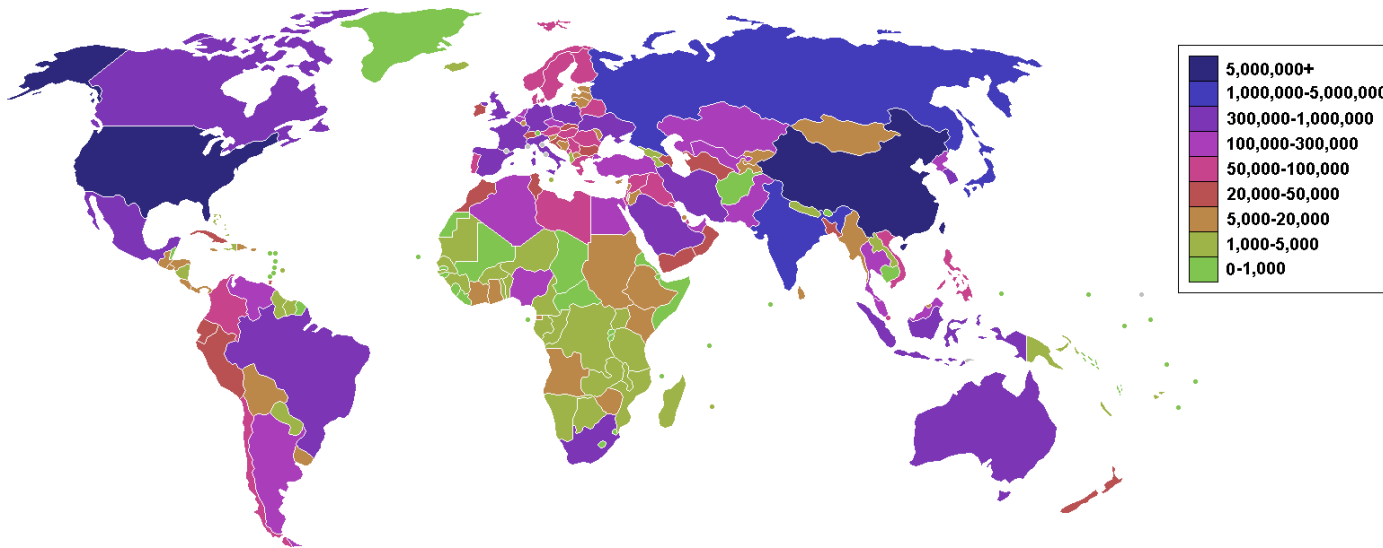
Estrutura e propriedades físico-químicas



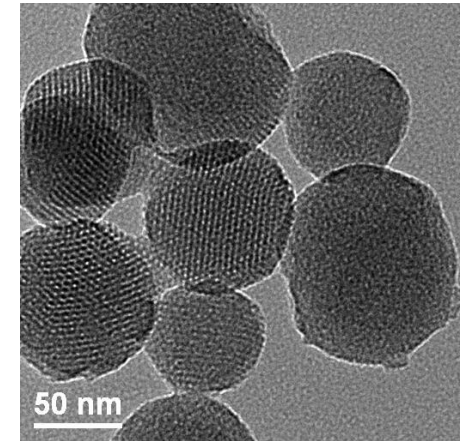
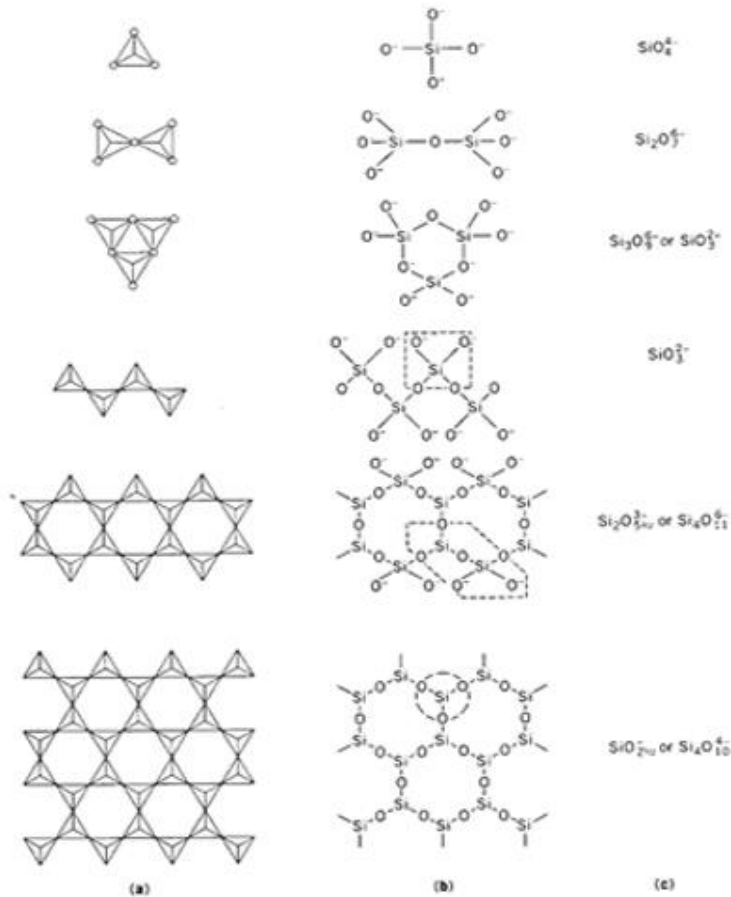
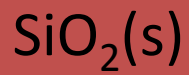
α - e β -sílica

Substância	PF, °C	PE, °C	Solubilidade	Condutividade
NaCl	800	1465	s (H ₂ O)	em solução
cobre	1084	2562	p.s. ácido dil.	sólido
CO ₂	-57	-78	p.s. (H ₂ O)	---
SiO ₂	575; 867	2950	i (H ₂ O, ácido) s (HF)	---
N ₂ H ₄	1,4	113,5	m.s. (H ₂ O)	---
LiH	688	---	reage (H ₂ O)	fundido

Efeito Estufa



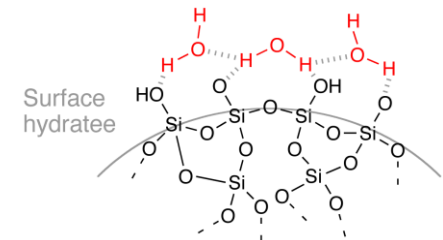
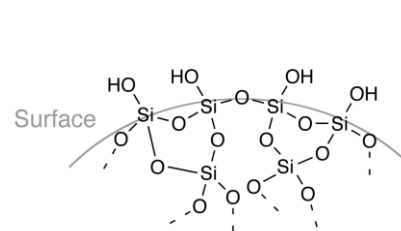
Sílica



TEM of some mesoporous silica nanoparticles

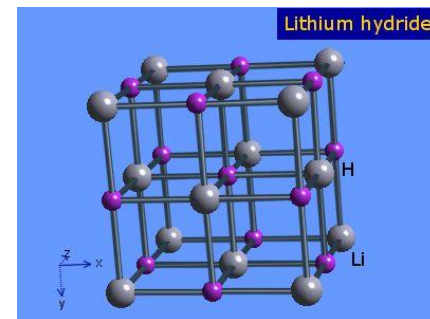
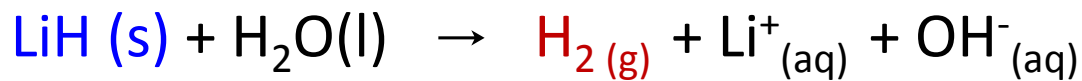
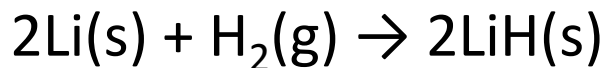
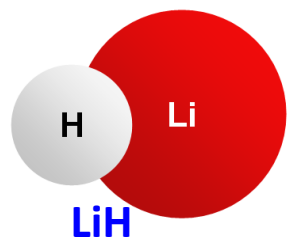
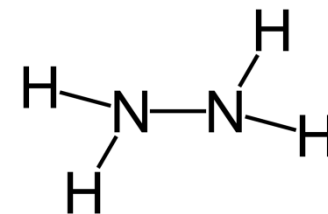
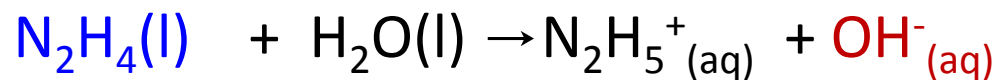
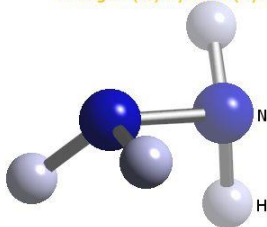


A cor vem de um sal usado como indicador

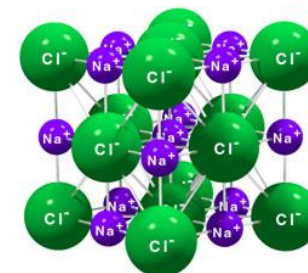
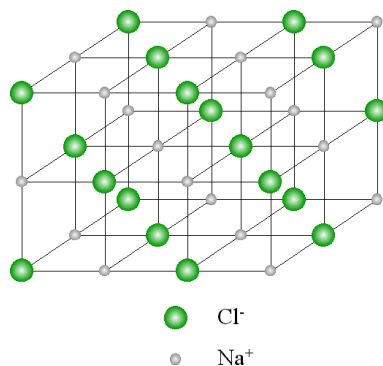
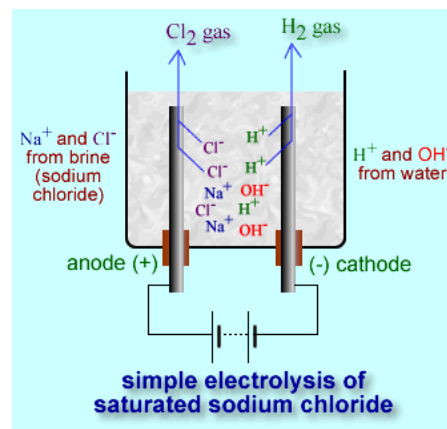
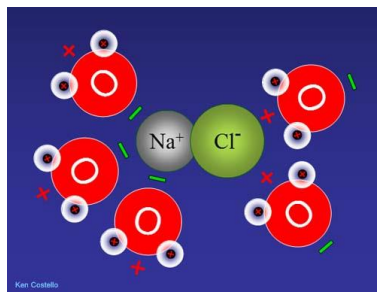


hidrazina

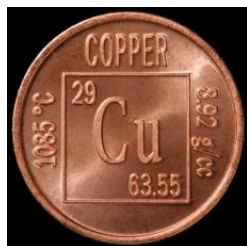
nitrogen (II) hydride (hydrazine)



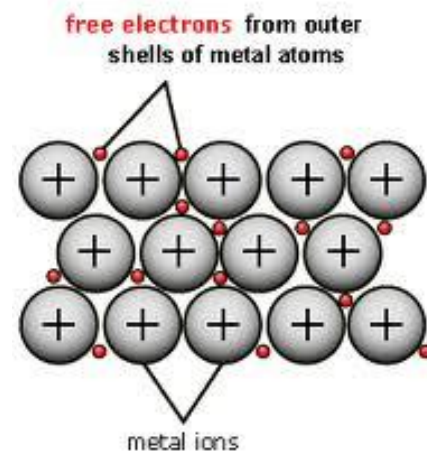
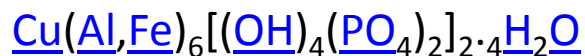
Substância	PF, °C	PE, °C	Solubilidade	Condutividade
NaCl	800	1465	s (H ₂ O)	em solução
cobre	1084	2562	p.s. ácido dil.	sólido
CO ₂	-57	-78	p.s. (H ₂ O)	---
SiO ₂	575; 867	2950	i (H ₂ O, ácido) s (HF)	---
N ₂ H ₄	1,4	113,5	m.s. (H ₂ O)	---
LiH	688	---	reage (H ₂ O)	fundido



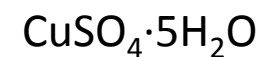
Substância	PF, °C	PE, °C	Solubilidade	Condutividade
NaCl	800	1465	s (H ₂ O)	em solução
cobre	1084	2562	p.s. ácido dil.	sólido
CO ₂	-57	-78	p.s. (H ₂ O)	---
SiO ₂	575; 867	2950	i (H ₂ O, ácido) s (HF)	---
N ₂ H ₄	1,4	113,5	m.s. (H ₂ O)	---
LiH	688	---	reage (H ₂ O)	fundido



Turqueza



Substância	PF, °C	PE, °C	Solubilidade	Condutividade
NaCl	800	1465	s (H ₂ O)	em solução
cobre	1084	2562	p.s. (ác. dil.)	sólido
CO ₂	-57	-78	p.s. (H ₂ O)	---
SiO ₂	575; 867	2950	i (H ₂ O, ácido) s (HF)	---
N ₂ H ₄	1,4	113,5	m.s. (H ₂ O)	---
LiH	688	---	reage (H ₂ O)	fundido



Como se preparar para os desafios da vida profissional ???

A



B



C



D



E



Tem-se aqui cinco compostos com aparência semelhantes:
sólido, branco, cristalino.

Entretanto, sua composição e propriedades físicas e químicas
são bem diferentes.

Como verificar de que se trata cada uma
destas amostras?

Como caracterizar substâncias ?

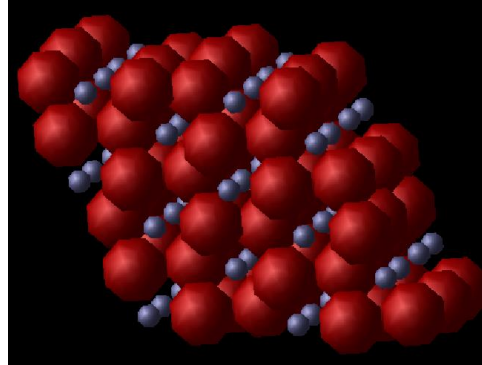
	alumina	barrilha	apatita	aspirina	Sulfato de amônio
PF, °C	~2000	851 perde gás, 400°C	1100 (decomp.)	135	235 (decomp.)
PE, °C	2980			140	
Densidade, g/cm ³	4,0	2,53	3,15	1,40	1,77 (50°C)
Solubilidade, a 25°C	Insolúvel em água	17% em peso	Insolúvel em água	1g/300mL água	70,6 g/100 mL (0 °C) e 103,8 g/100 mL (100 °C) água
pKa, a 25°C				3,49	
MM, g/mol	101,96	105,99	502,31	180,16	132,14
fórmula	Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	Ca ₅ HO ₁₃ P ₃	C ₉ H ₈ O ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄

Como determinar a composição e a pureza de uma amostra?

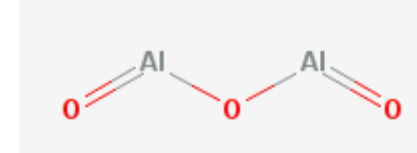
Que tipo de **ligação química** cada uma das amostras apresenta? Como isto determina sua **estrutura**, suas **propriedades físico-químicas**, sua **reatividade**?

Alumina

A



Red spheres represent O^{2-} ions, and blue spheres Al^{3+} ions.

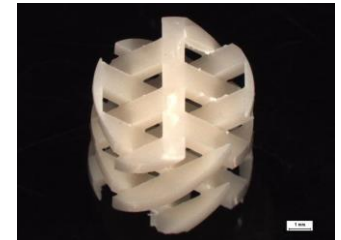


Alumina, Al_2O_3 , is a prototypical large band gap refractory ceramic that is widely used in both single crystal and polycrystalline form. Like most materials, the properties of alumina, and hence its industrial value, are defect sensitive. The concentration of point defects such as vacancies, interstitials, and substitutional impurities controls the transport of matter and hence the rates of creep and sintering. Impurity levels also control such diverse properties as the colour of ruby and sapphire (naturally doped $\alpha-Al_2O_3$ single crystals) and the oxidation rate of Al-containing alloys. Up to now, theories of the rates of defect diffusion and matter transport have failed to explain measured data, in particular the effect of impurities.

- * Crystallography on demand : mixture of triclinic and monoclinic phases or 100% α -phase available on request.
- * Shape : perfectly spherical and full dense.
- * Mean diameter : 25 μm or 80 μm
- * **Density** : apparent 2,3 g/cm³
- * **Specific surface area** : 0,08 m² / g
- * **Chemical purity** : 99,998% Al_2O_3

Static Mixer made of Alumina with Ceramic Injection Molding Technology (CIM) by SPT

Uso: mistura de dois líquidos dentro de uma tubulação



very high hardness and chemical resistance

B



Carbonato de Sódio



Barrilha



Descrição:

Produto granulado fino para aumentar o pH da água. Indispensável no tratamento de água de piscinas.

ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA

Substancia Química: Carbonato de sódio

Cas: 497-19-8

Aparência: pó

Cor: branco

Peso Molecular: 106

Fórmula: Na_2CO_3



C



A **hidroxiapatita**, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é o constituinte mineral do osso natural representando de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes.

A hidroxiapatita sintética possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração o que a torna substituta do osso humano em implantes e próteses (Eanes, 1980), daí o grande interesse em sua produção. Estas propriedades somadas à sua alta capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas fazem da hidroxiapatita um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos, e também eficiente no tratamento de remoção de metais pesados em águas e solos poluídos.

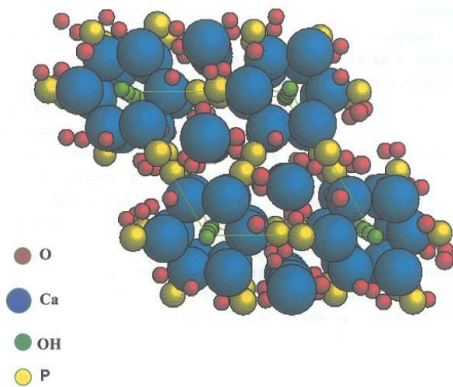


Fig.3.3- A estrutura da Hidroxiapatita- célula unitária - (Kay et al, 1964)

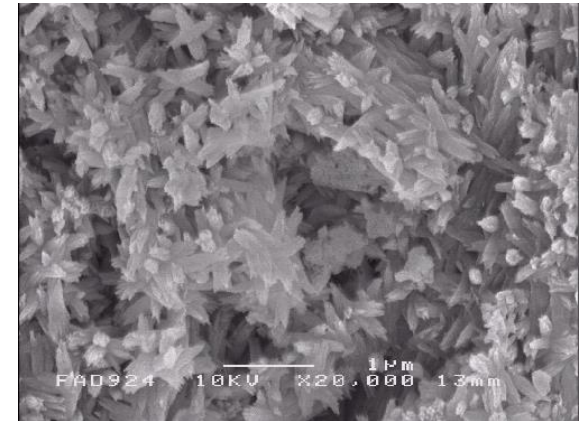
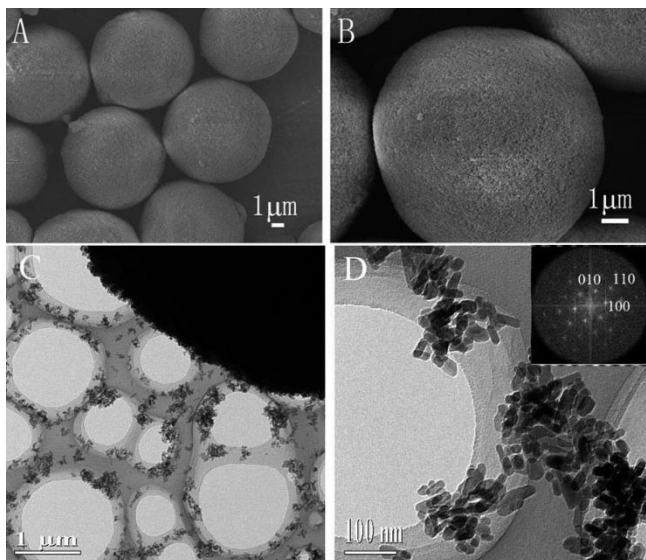


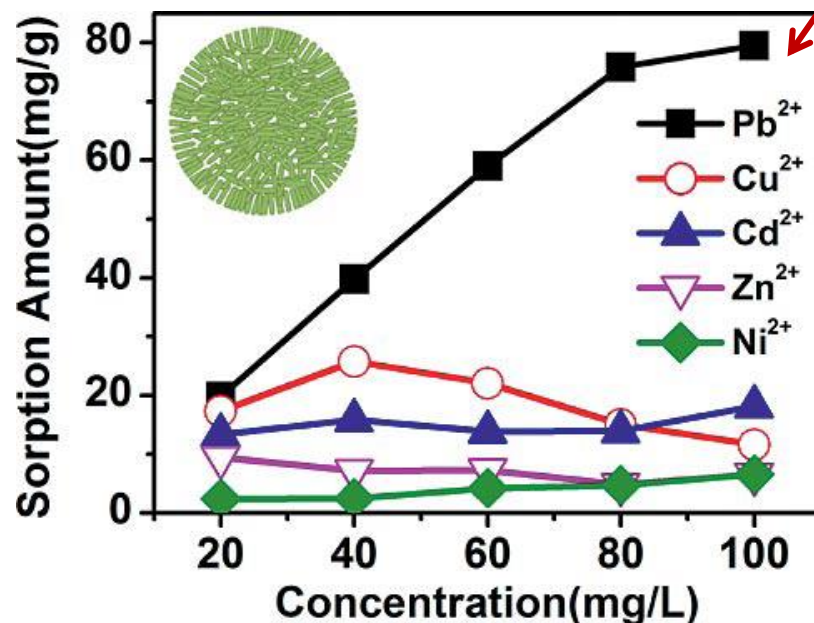
Imagem de MEV mostrando aspecto do recobrimento de implante de titânio com hidroxiapatita

Mavropoulos, Elena. **A hidroxiapatita como absorvedor de metais**. [Mestrado] Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública; 1999. 105 p.



Typical images of the samples obtained at $CCa = 0.53$ mol/L with a reaction temperature of 80°C after 48 h (S3). SEM images of (A) the overall product morphology and (B) a detailed view of an individual sphere. TEM images of (C) a detailed view of part of a sphere and (D) the peeled fragment

Hierarchical Hydroxyapatite Microspheres Composed of Nanorods and Their Competitive Sorption Behavior for Heavy Metal Ions

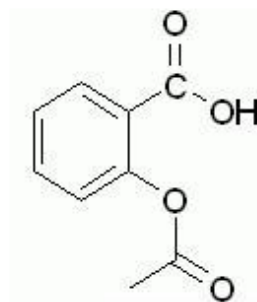


Hydroxyapatite (HAP) microspheres composed of nanorods have successfully been prepared by a facile co-precipitation method

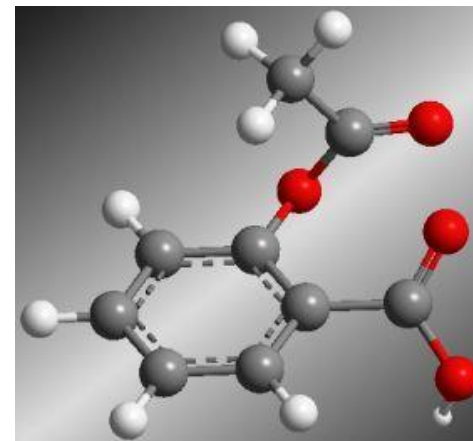
Competitive sorption of the HAP microspheres for Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , and Ni^{2+} shows that HAP microspheres are a highly selective adsorbent for Pb^{2+} in wastewater.

Aspirina

D



ácido acetil-salicílico (Aspirina)

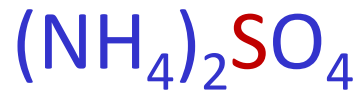


É provavelmente o fármaco mais usado no mundo.

Obtenção:

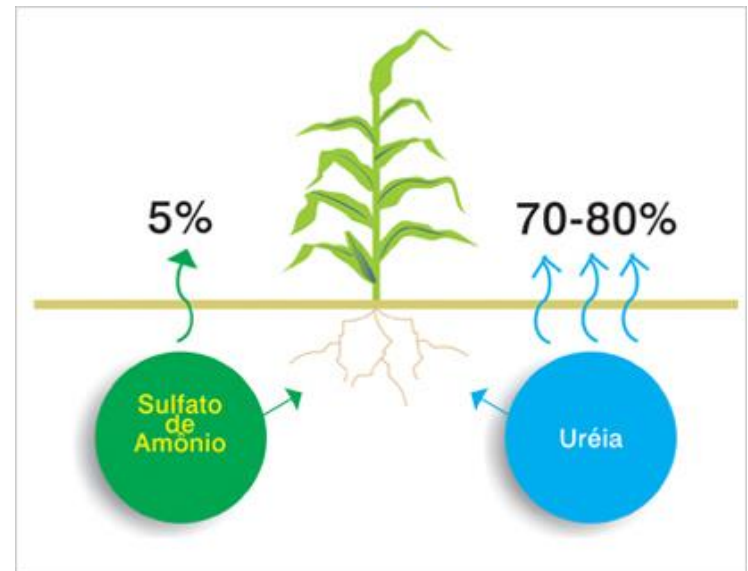


E Sulfato de amônio



Usado como **fertilizante** e na **purificação de proteínas**, como reagente floculante para precipitar proteínas solúveis (separar globulinas de albuminas).

Obtido a partir de amônia e ácido sulfúrico:



Identificação/Caracterização de Substâncias

Análise elementar (C,N,H); metais /não-metais (ICP–OES = Espectrometria de emissão óptica com plasma)

Condutividade elétrica ($S\ cm^{-1}$)

Foto-reatividade (fluorescência)

Reatividade química (reação com oxigênio)

Toxicidade

Central Analítica – IQ/USP

<http://ca.iq.usp.br/novo/>

Manuseio e Armazenamento de Substâncias

Normas que devem ser seguidas para garantir **Segurança**.

FISPQ - Ficha de informações de segurança de produtos químicos

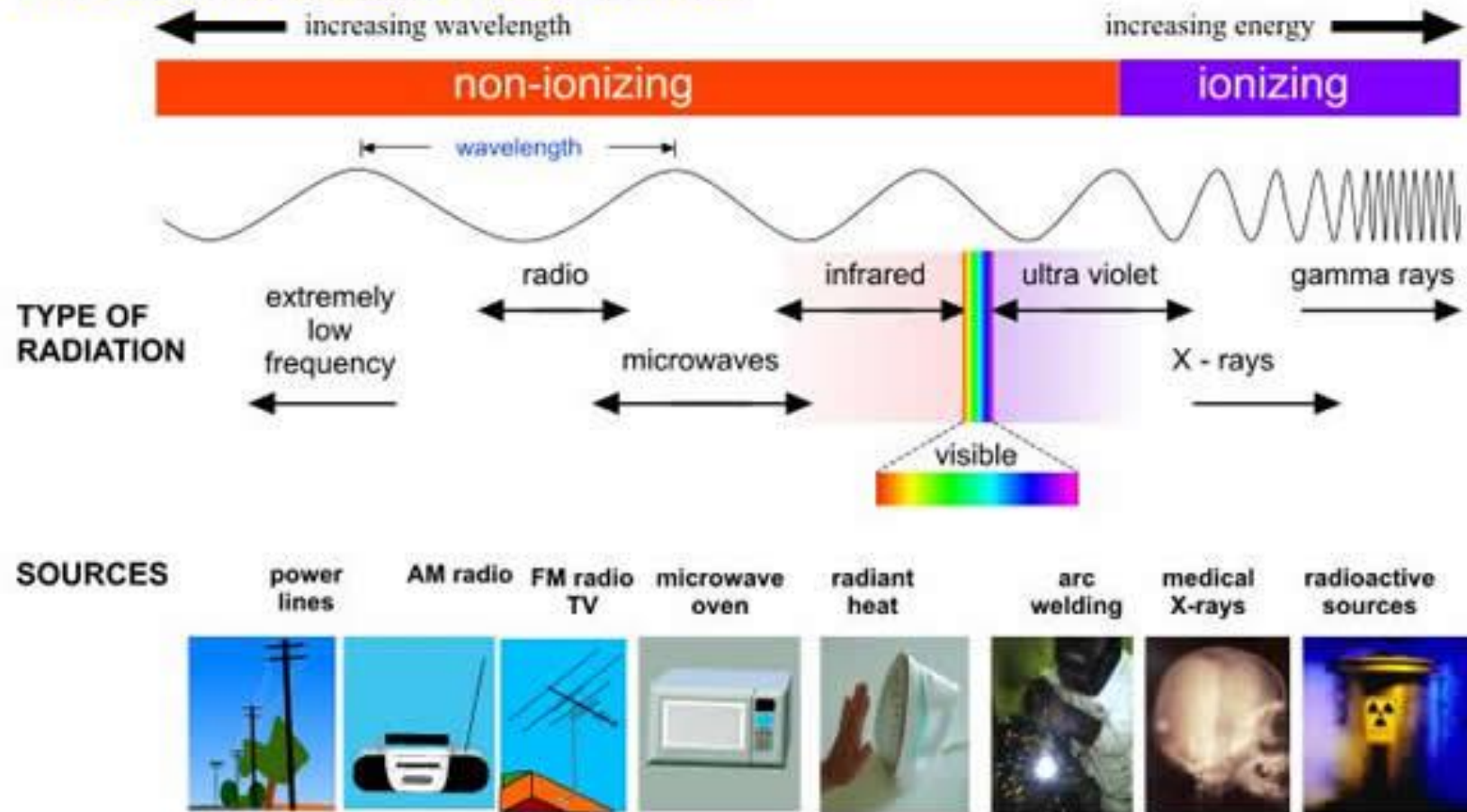
Normalizada pela ABNT

Elaboração, revisão e adequação de FISPQ (**ABNT-NBR 14725**)

Identificação de substâncias

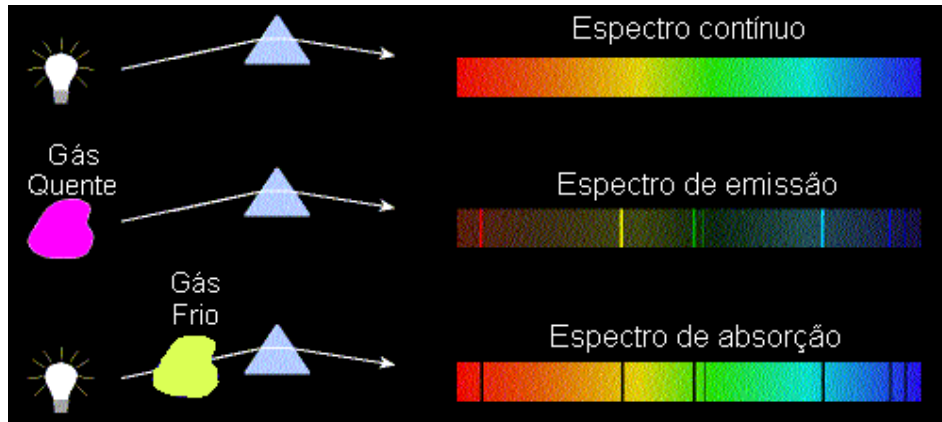
Interação entre radiação eletromagnética e matéria

THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



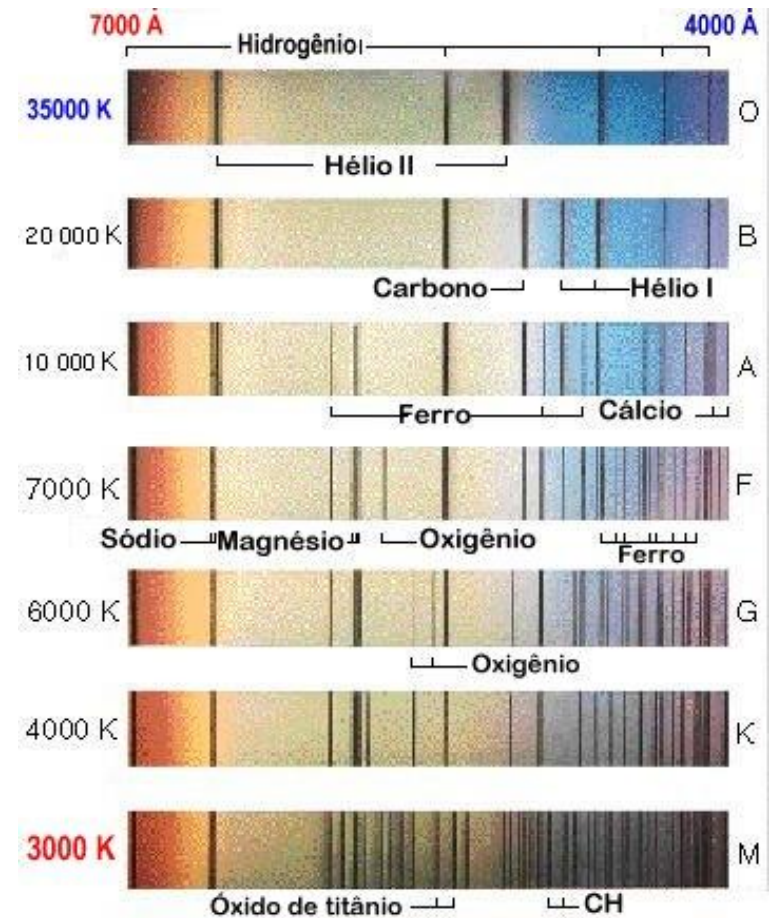
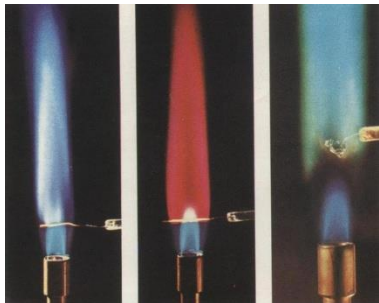
Espectro:

A luz branca, ao passar por um prisma, se dispersa em seus comprimentos de onda componentes. Essa decomposição da luz se chama espectro.



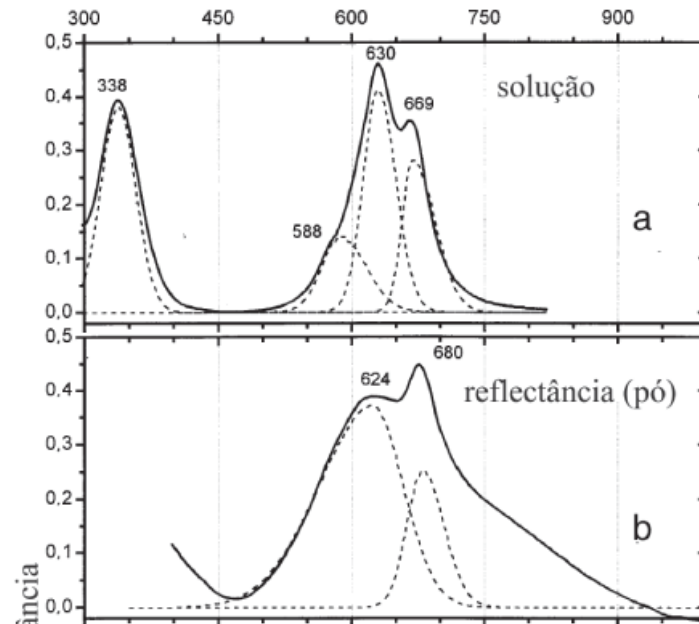
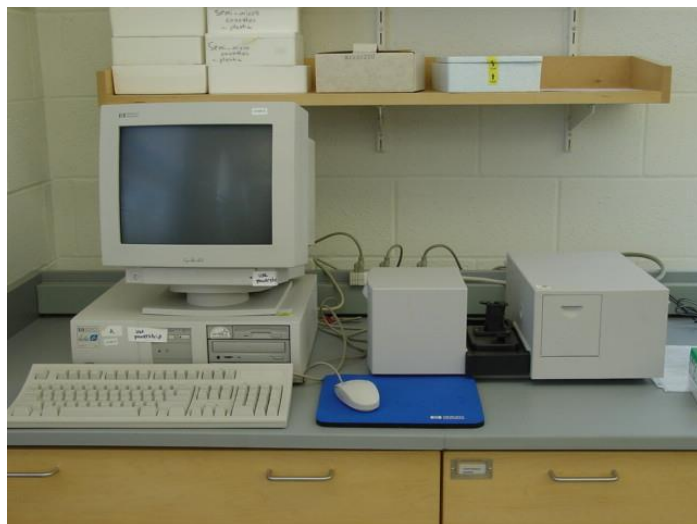
Teste de chama

Toda substância queima colorido e sua chama tem uma cor característica. Os sais de **rubídio e cério** (esquerda), por exemplo, dão à chama uma coloração violeta; os sais de **lítio** (centro), uma coloração vermelho-púrpura; e os de **cobre**, uma coloração verde-esmeralda.



Espectroscopia Eletrônica ou espectroscopia UV/Vis

baseada em **transições eletrônicas** do composto considerado



Espectro da ftalocianina de cobre(II)

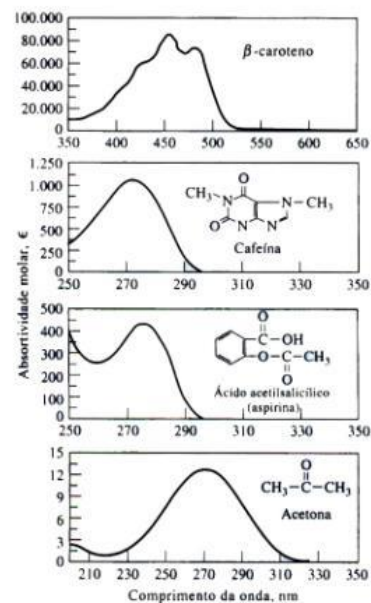
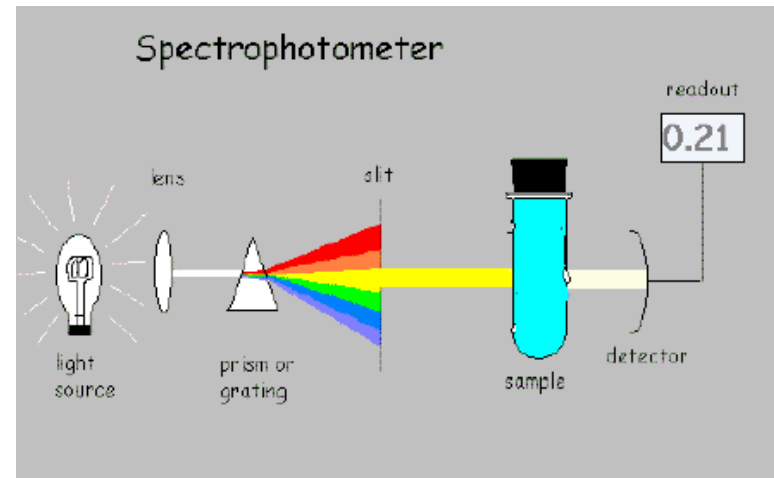
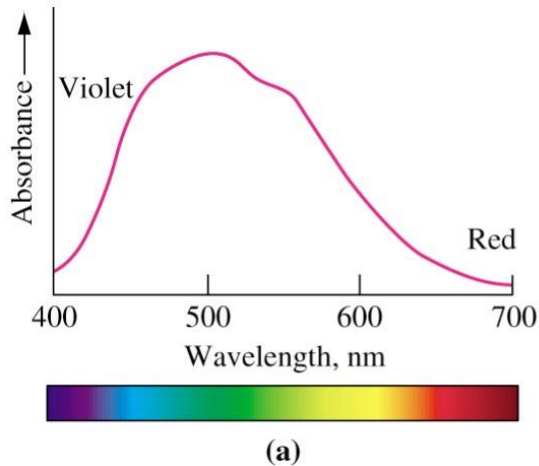


Figura 14-4 Espectros ultravioleta de compostos orgânicos típicos.

Espectrofotometria



$$\text{Absorbância} = \log I_0/I$$

$$\text{Abs} = \epsilon b c \quad \text{Lei de Lambert-Beer}$$

ϵ = absorptividade molar, $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$, corresponde à Absorbância quando $c = 1 \text{ mol/L}$

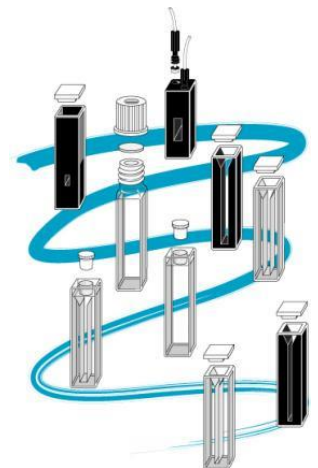
b = caminho ótico ou largura da cela (em geral, 1,00 cm)

c = concentração molar da(s) espécie(s) que absorve(m)

I_0 = intensidade da luz incidente

I = intensidade da luz transmitida

a cada comprimento de onda tem-se uma absorptividade molar diferente
Considera-se os pontos de máximo, λ_{max} , nm ; ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$



Quando há mais de uma substância absorvendo,

$$\text{Abs} = \epsilon_1 b c_1 + \epsilon_2 b c_2 = \sum \epsilon_n b c_n$$

$$A' = \epsilon'_M b c_M + \epsilon'_N b c_N \quad (\text{em } \lambda')$$

$$A'' = \epsilon''_M b c_M + \epsilon''_N b c_N \quad (\text{em } \lambda'')$$

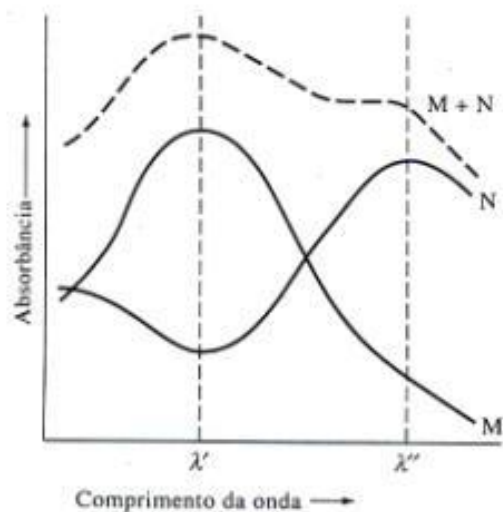


Figura 14-14 Espectro de absorção de uma mistura com dois componentes. Os comprimentos de onda ótimos λ' e λ'' para a determinação dos dois componentes estão indicados pelas linhas verticais tracejadas.

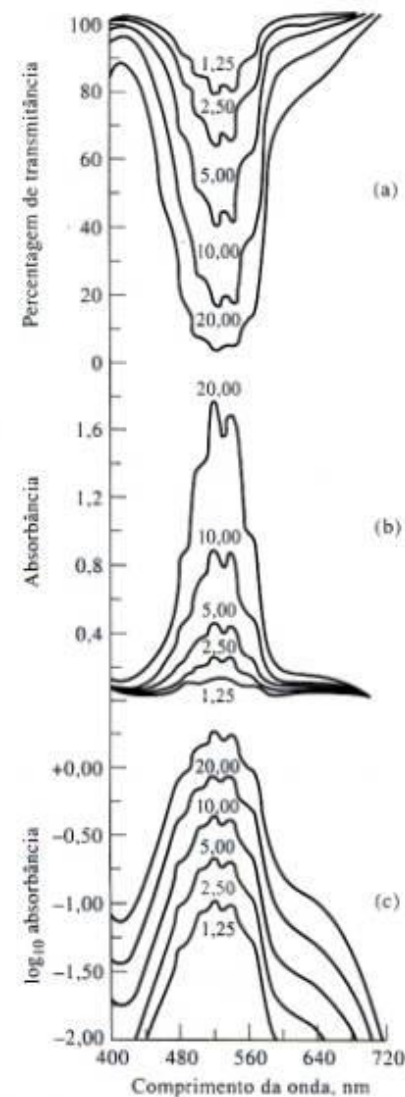


Figura 14-11 Métodos de registro gráfico de dados espectrais. Os números nas curvas indicam concentrações em ppm de KMnO_4 em solução; $b = 2,00$ cm.

Espectroscopia Vibracional

baseada em vibrações de grupos característicos da substância considerada

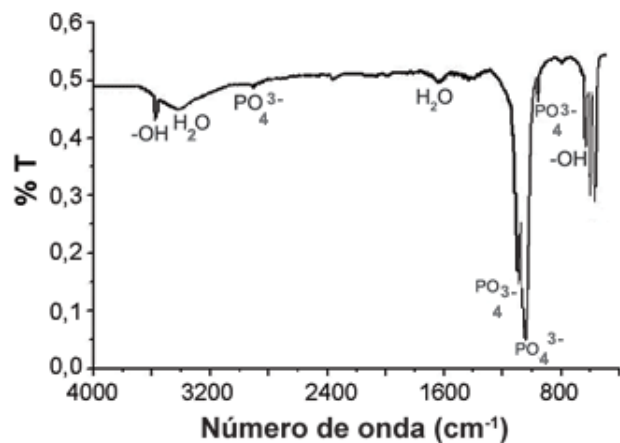
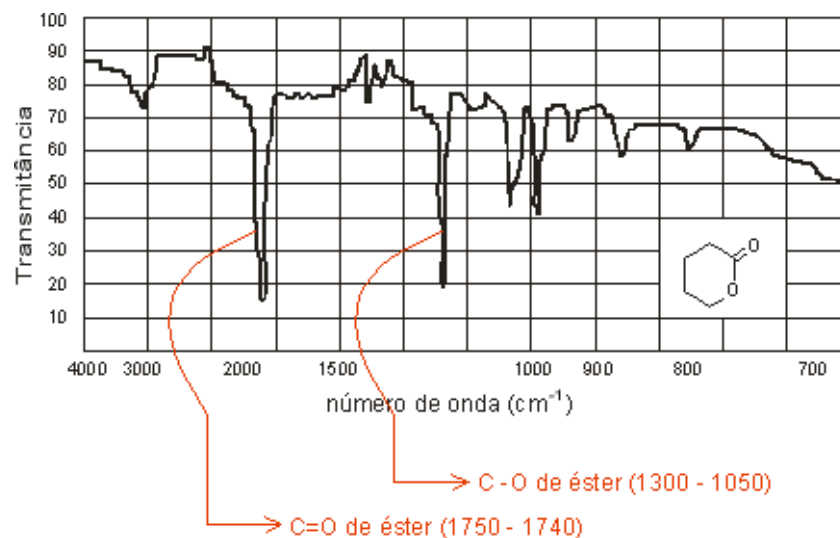
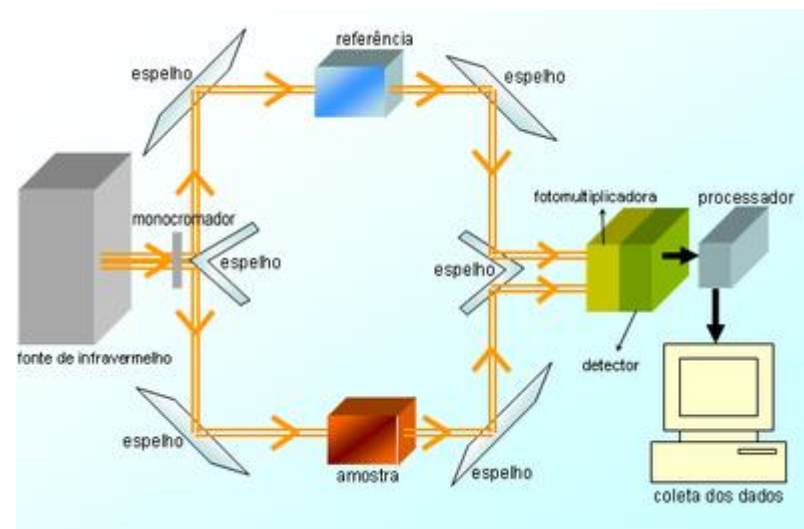


Figura 2: Espectroscopia de infravermelho do pó de hidroxiapatita calcinado a 1200 °C.

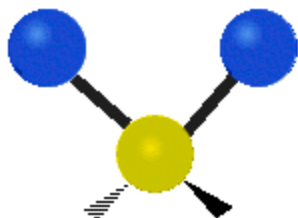
[Figure 2: Infrared spectroscopy of the HA powder calcined at 1200 °C.]

Esquema do instrumento



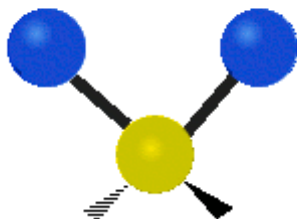
Vibrações típicas

Estiramento simétrico

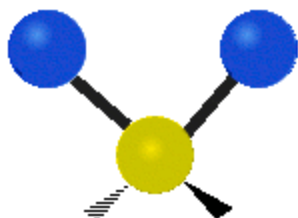


tesoura

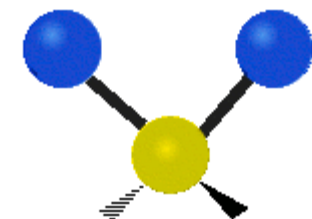
Estiramento assimétrico



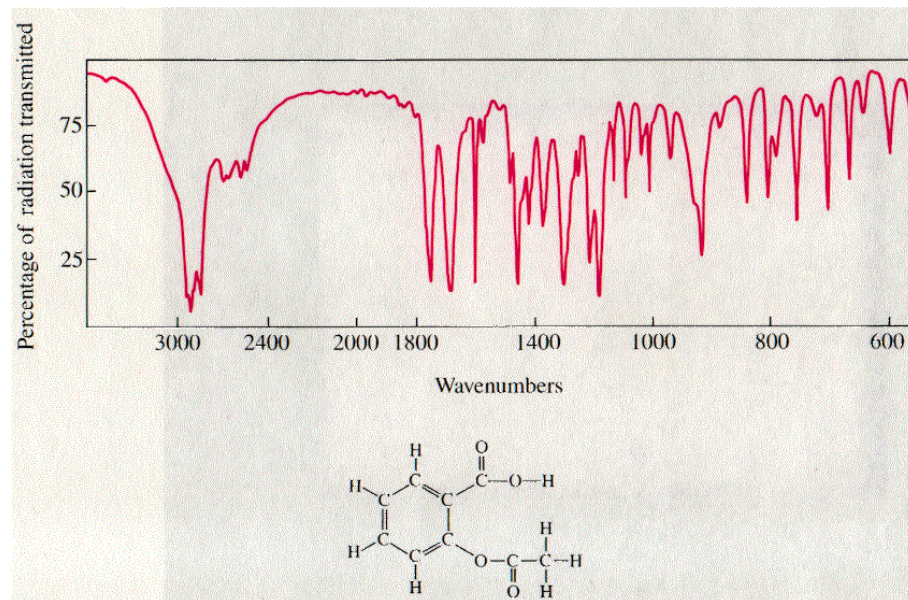
rotação



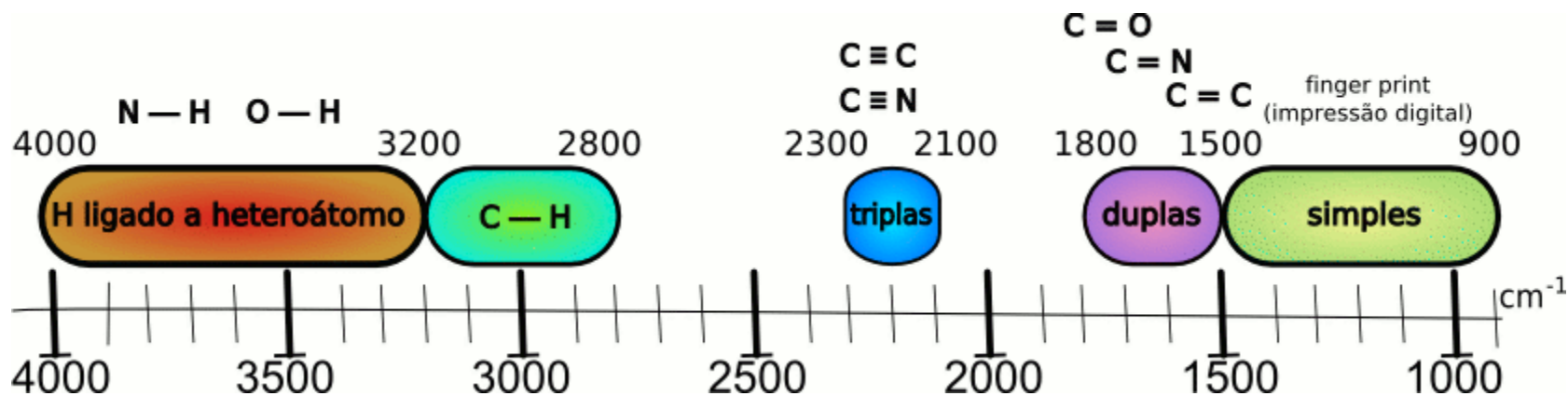
wag



twist



Frequências de grupos característicos



Efeitos da radiação infravermelha

As fibras têxteis inteligentes como o **fio Emana** criado em 2009, absorvem o calor do corpo humano e o devolvem sob a forma de **radiação infravermelha (IV)**. “No interior das moléculas do fio de polímero foram introduzidos cristais minerais bioativos que têm a propriedade de absorver e redirecionar o calor do corpo. Normalmente nosso corpo funciona em temperaturas entre 35 e 36 graus Celsius. Ele emite radiação em determinado comprimento de onda eletromagnética na forma de calor”, explica o químico Alessandro Rizzato, gerente de relações externas e captação de recursos da empresa. “O **Emana** absorve parte dessas ondas e devolve para o corpo uma porção da **radiação em ondas do espectro infravermelho**, que penetra, de forma mais profunda no corpo, e estimula a microcirculação local, reduzindo a fadiga e a dor muscular.”



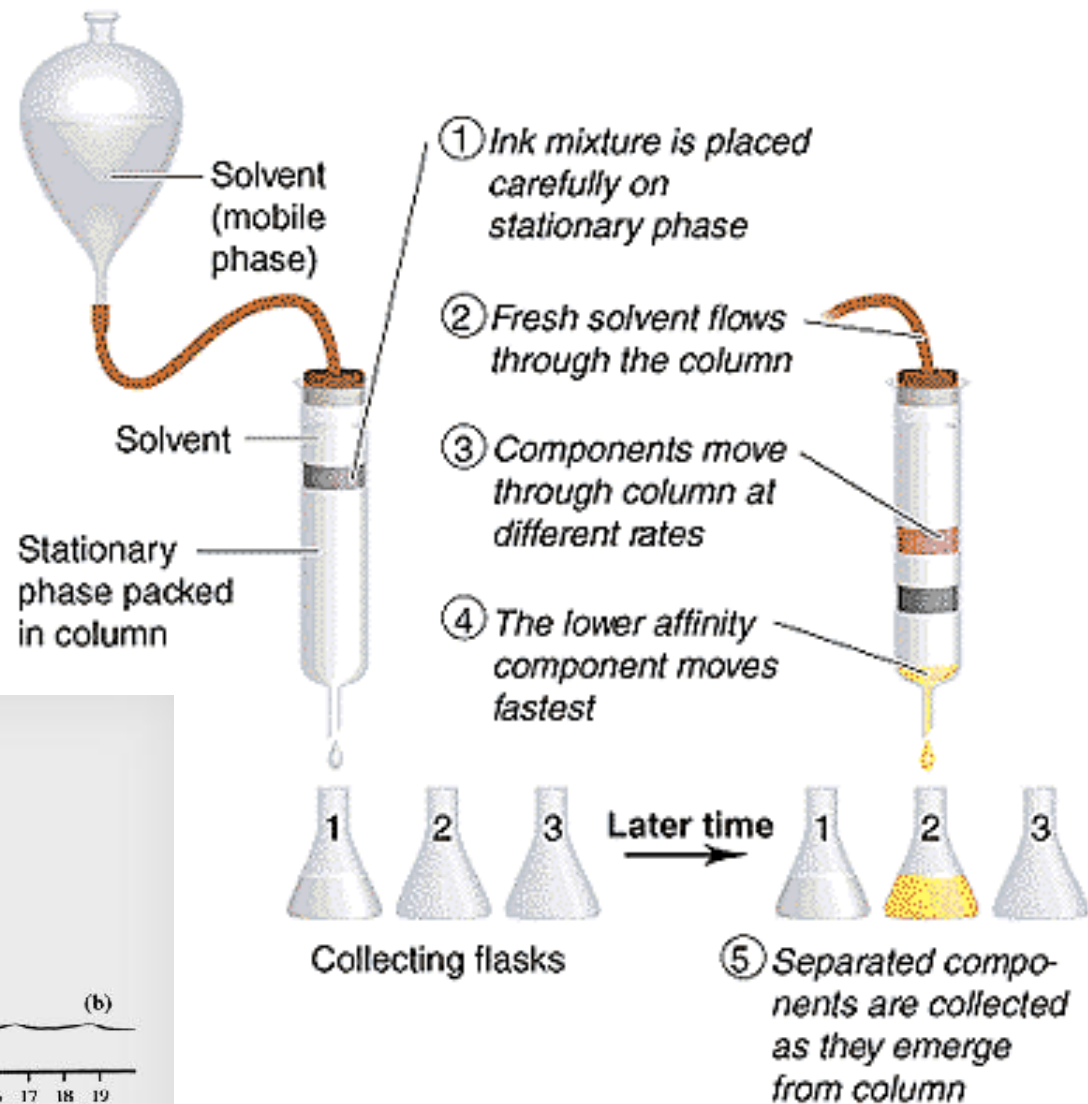
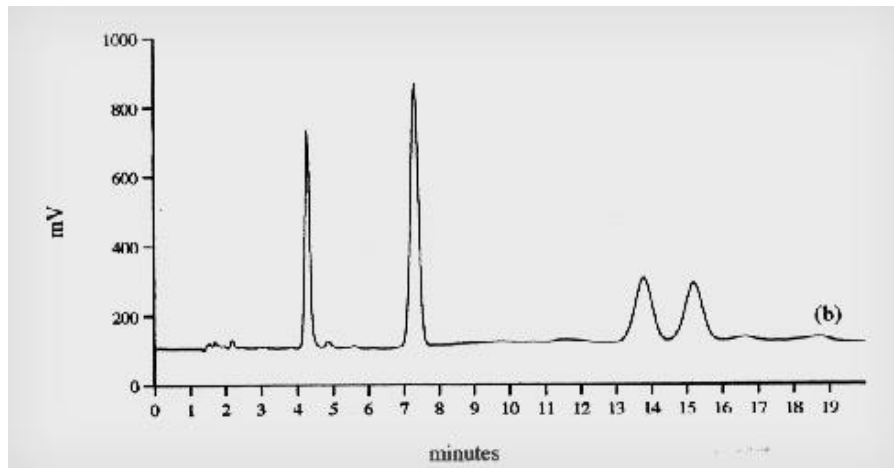
Linha de produção de fios sintéticos Emana, que podem estimular a microcirculação quando utilizados em roupas

Uma linha de fibras têxteis chamada de **Emana**, utilizada em roupas, capaz de melhorar a microcirculação sanguínea e retardar a fadiga muscular, é uma das principais inovações nascidas nos laboratórios brasileiros da **Rhodia**. A companhia de origem francesa, adquirida em 2011 pelo grupo químico belga Solvay, está no país há quase um século. O Centro de Pesquisa e Inovação da Rhodia, em Paulínia (com 93 pesquisadores) integra a rede de 21 unidades do Grupo Solvay no mundo dedicadas à pesquisa e ao desenvolvimento (P&D) de novos produtos e processos químicos.

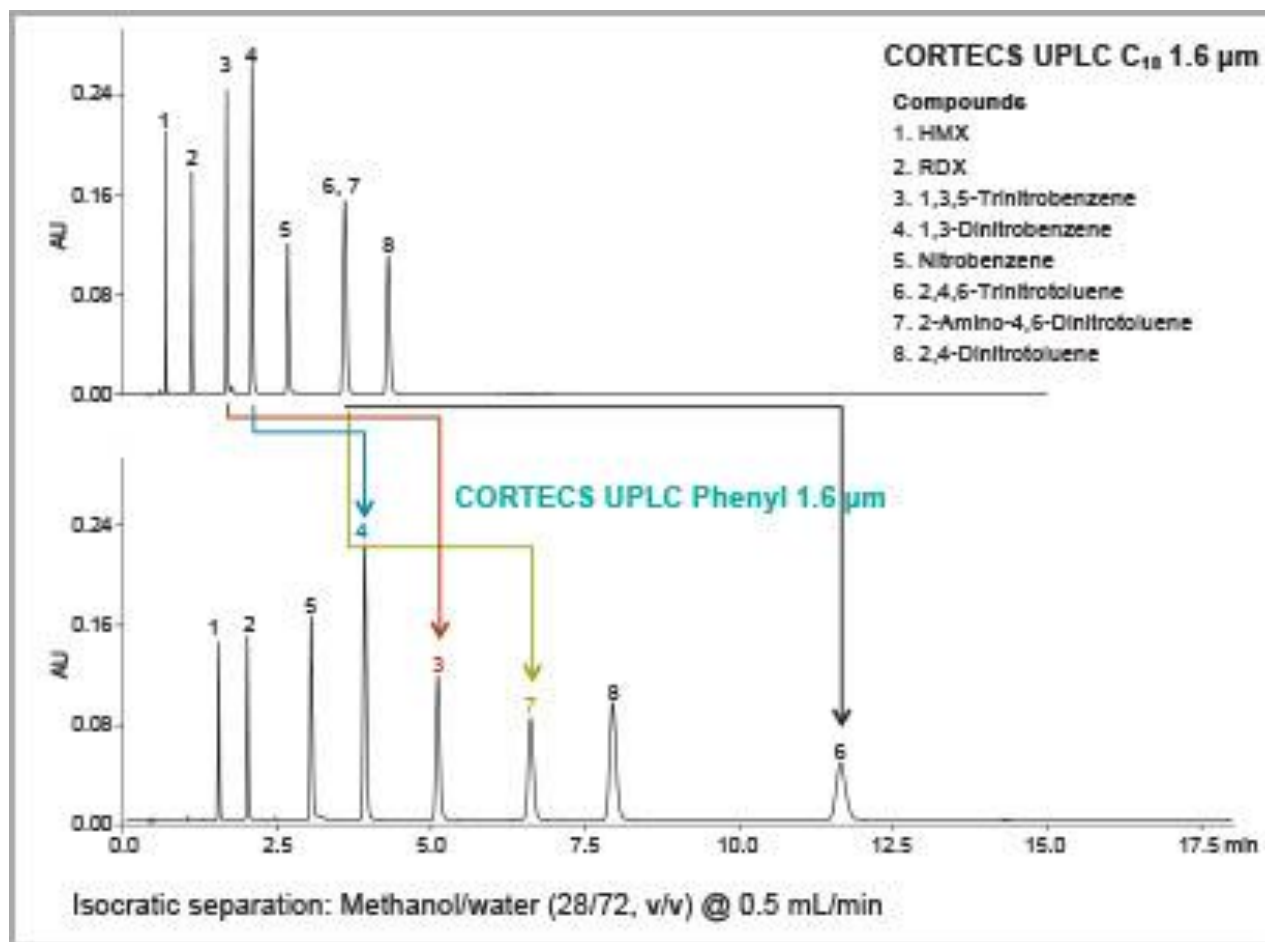
Métodos Cromatográficos

São largamente empregados para **separação de misturas**.

A fase móvel dá nome à técnica:
Cromatografia líquida
Cromatografia a gás

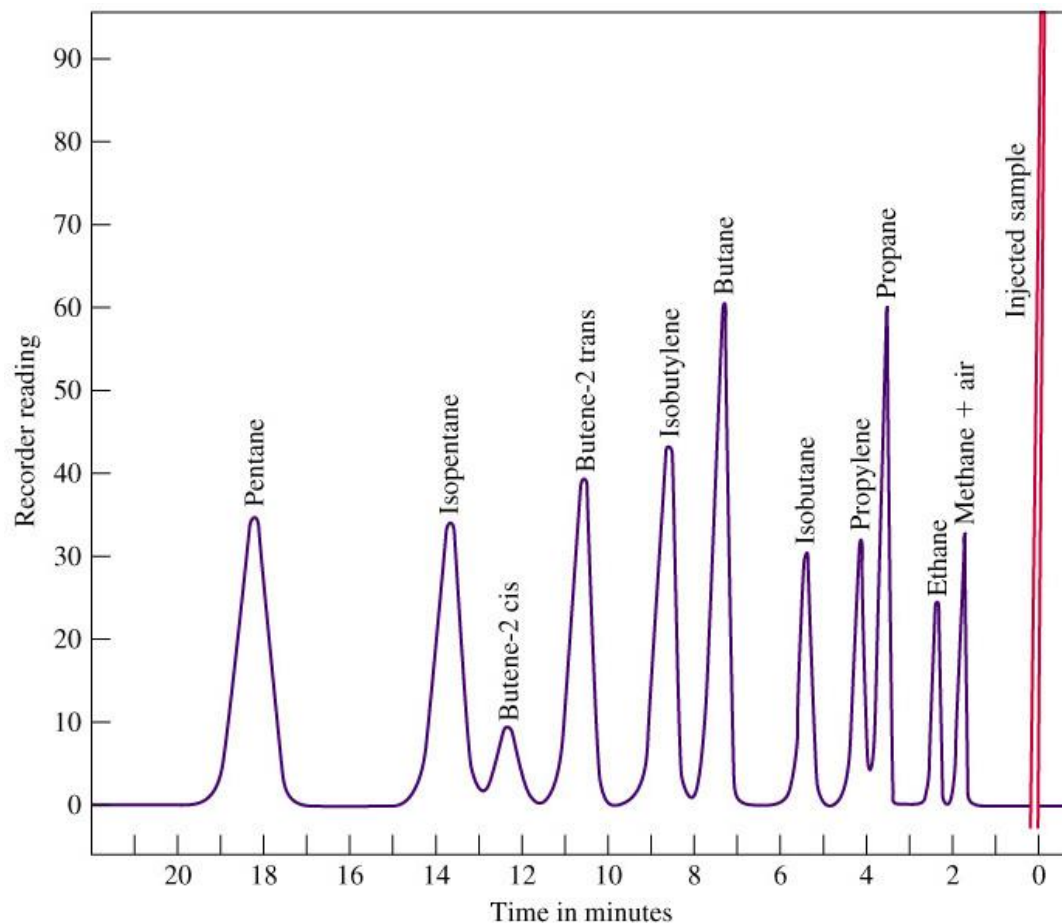


Unique Selectivity of CORTECS Phenyl chromatographic column for the Separation of Nitroaromatic Compounds



Separação de Hidrocarbonetos

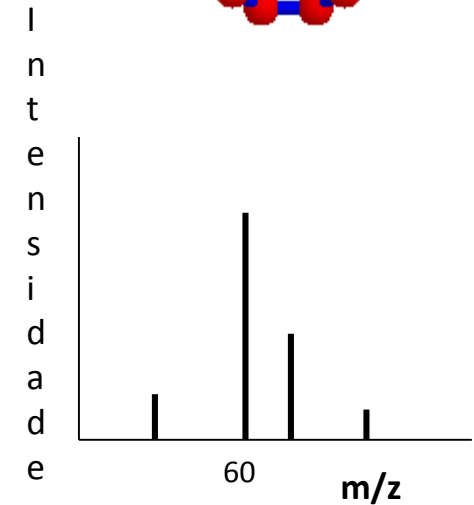
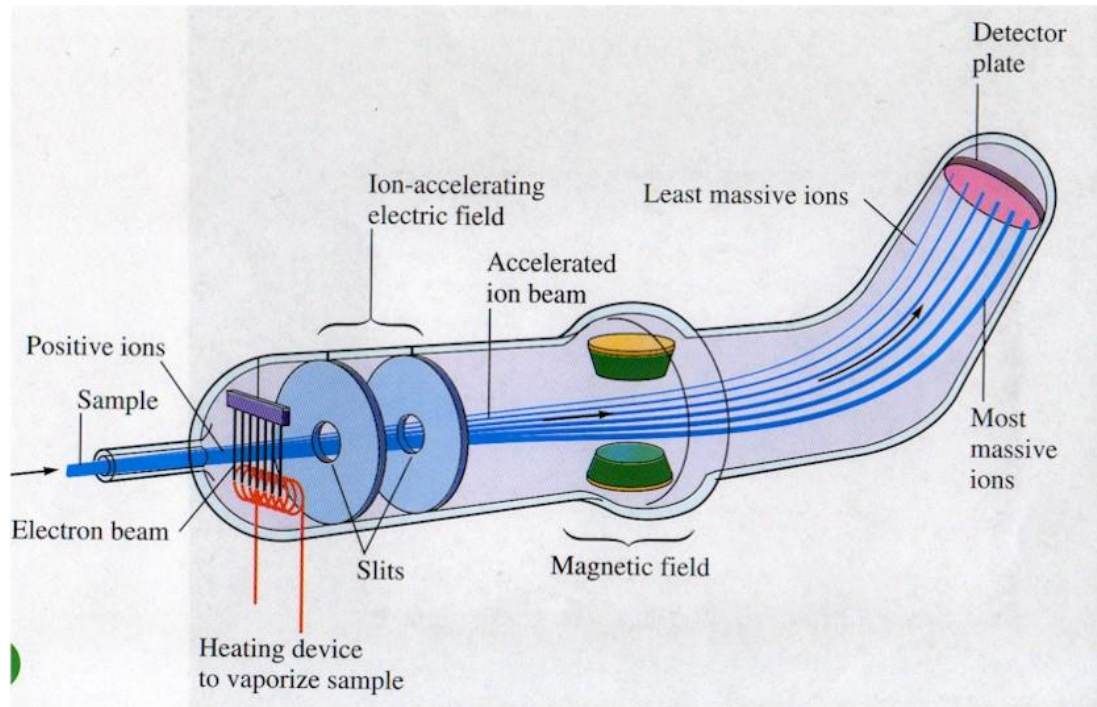
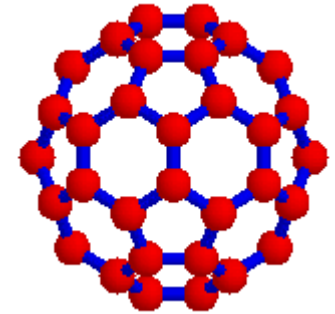
Os métodos cromatográficos estão baseados na **interação** entre os componentes da mistura e a fase estacionária. Há uma partição de cada componente entre a fase móvel e a fase estacionária. Quanto maior a interação entre o componente considerado e a fase estacionária, **maior será o tempo de retenção** desses componente na coluna



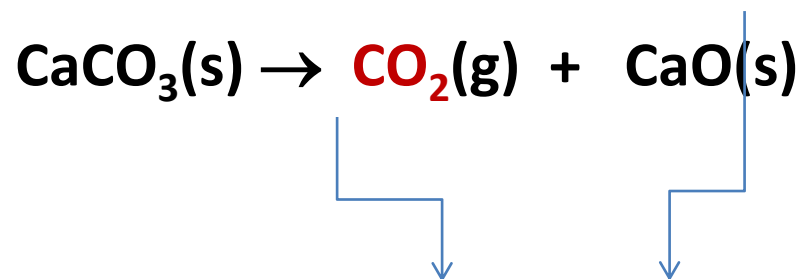
Espectrometria de Massa

A amostra é ionizada e analisada através do desvio num campo magnético, pela razão massa/carga (m/z).

Fulereno, C_{60}



Reações no estado sólido:



Espectroscopia IV (FTIR)

Espectrometria de massa (MS)

Técnicas termogravimétricas

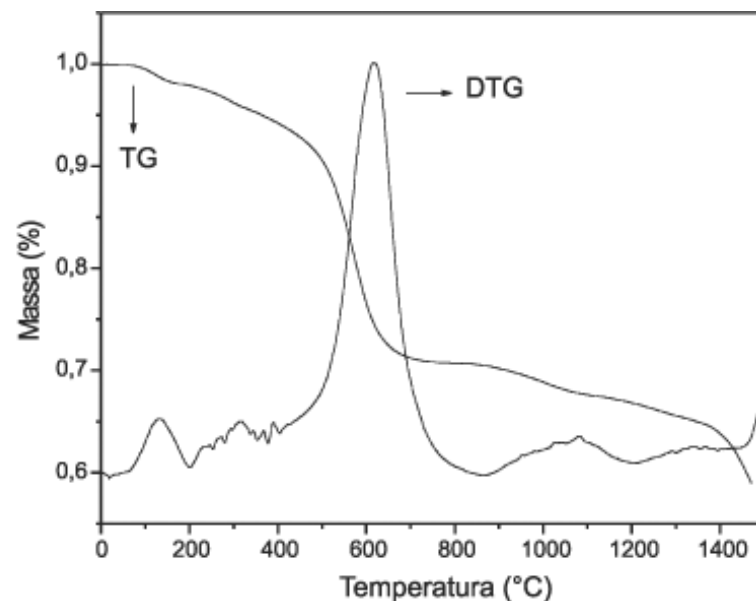
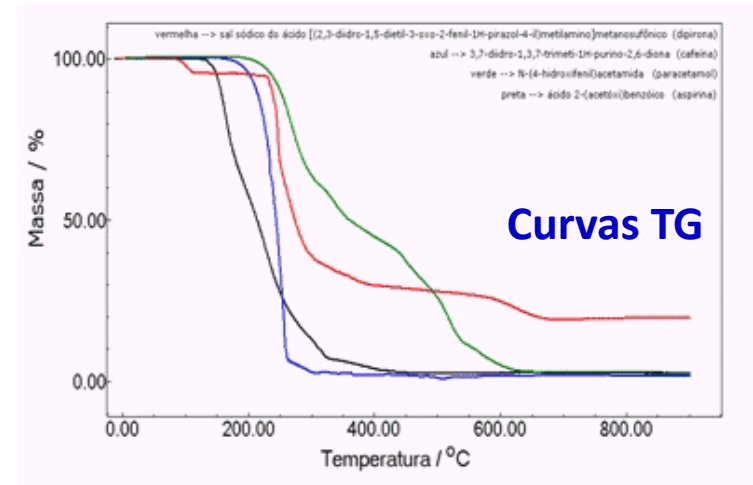


Figura 1. TG-DTG da amostra preparada com PTES

Estabilidade térmica

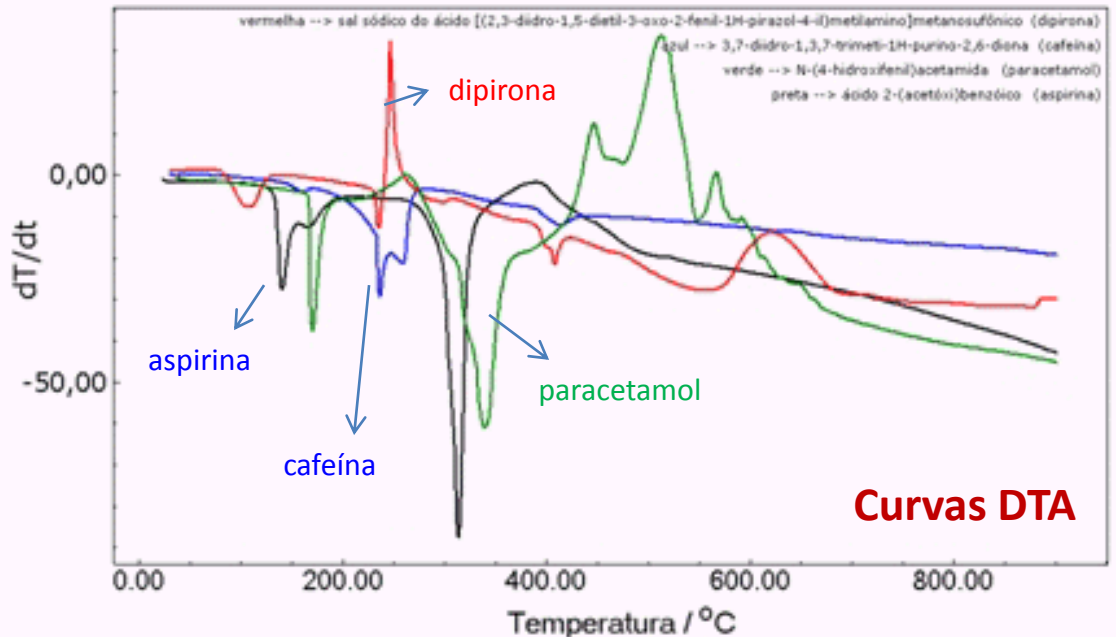
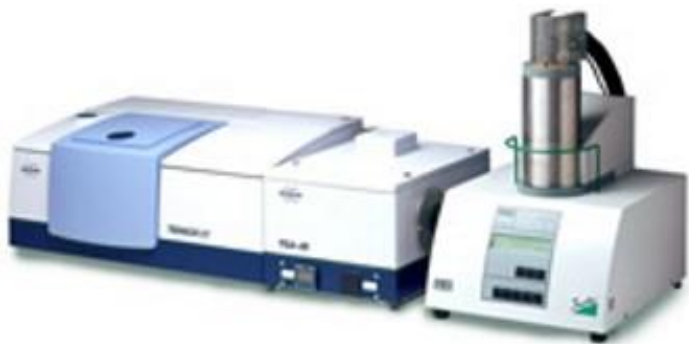


incinerador



Decomposição da substância, com aquecimento controlado, verificando-se a **perda de massa** e analisando-se o(s) produto(s) formado(s).

Técnicas termogravimétricas



Estrutura molecular e ligação

De uma maneira geral as **propriedades físicas e químicas** de um composto refletem suas **características estruturais**: as **partículas ou unidades** que o constituem (átomos, moléculas ou íons), o **tipo de ligação** presente (intra- e intermolecular), sua **geometria**, sua **polaridade**, etc.

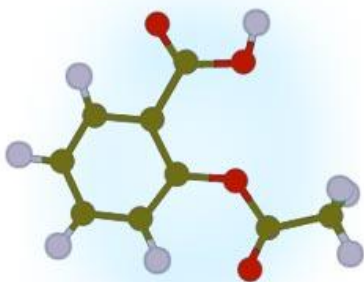
Assim, **composto iônicos** são pouco voláteis, bons condutores de corrente elétrica, apresentam altos PF e PE, enquanto **compostos covalentes** são em geral moleculares ou constituídos de agregados macromoleculares.

Por outro lado, a **ligação metálica** é caracterizada por bandas, que lhe conferem alta condutividade térmica e elétrica.

FeS



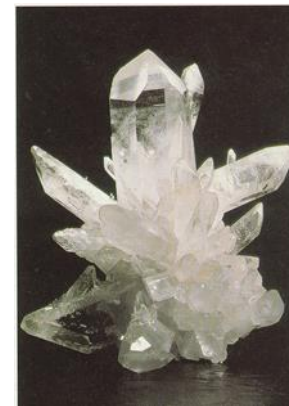
aspirina



cobre



SiO₂



Ligação Química

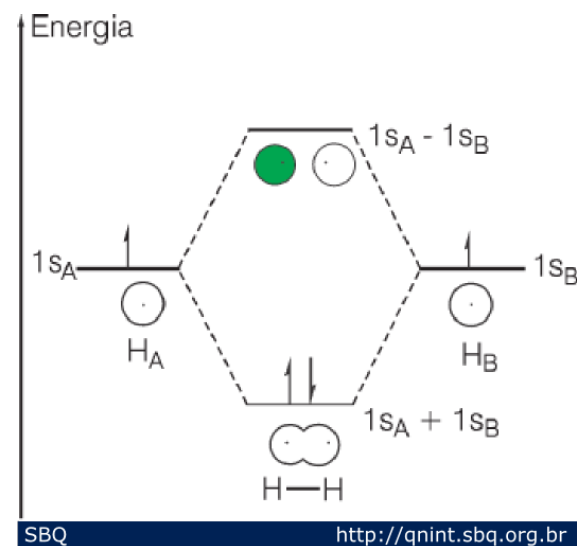
De maneira geral, as ligações podem ser classificadas em vários tipos característicos:

- a) Covalente
- b) Iônica
- c) Metálica
- d) Coordenativa ou dativa

Estruturas de Lewis:

H $1s^1$
C $1s^2 2s^2 2p^2$
N $1s^2 2s^2 2p^3$
O $1s^2 2s^2 2p^4$
S $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

fórmula eletrônica de Lewis	fórmula estrutural
$\text{H} \cdot \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \cdot \text{H}$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$
$\text{H} \cdot \cdot \ddot{\text{N}} \cdot \cdot \text{H}$ $\cdot$ H	$\text{H}-\text{N}-\text{H}$ $ \text{H}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \cdot \cdot \text{C} \cdot \cdot \text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$



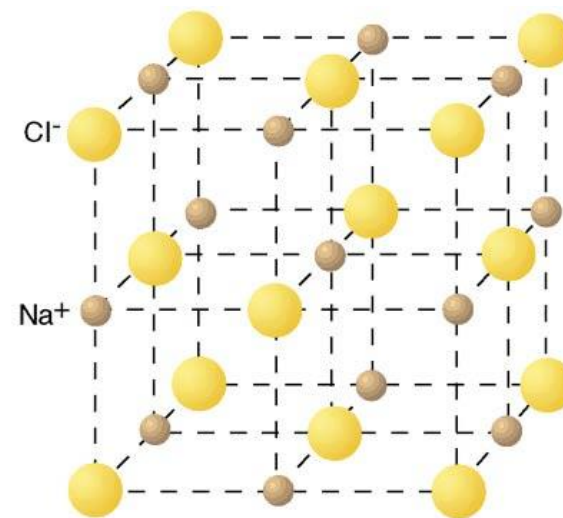
Hydrogen	$\text{H} \cdot$	$\text{H} \cdot$
Carbon	$\cdot \ddot{\text{C}} \cdot$	$\cdot \ddot{\text{C}} \cdot$
Water	$\text{H} \cdot \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \cdot \text{H}$	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$
Ethylene	$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ \cdot & \cdot \\ \text{C} & \cdot \cdot \text{C} \\ \cdot & \cdot \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C} & = \text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$
Acetylene	$\text{H} \cdot \text{C} \cdot \cdot \cdot \text{C} \cdot \cdot \text{H}$	$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$

Compostos iônicos

No **sólido** caracterizam-se por uma **rede cristalina**, em que cátions e ânions estão arrançados numa estrutura determinada pelos raios iônicos.

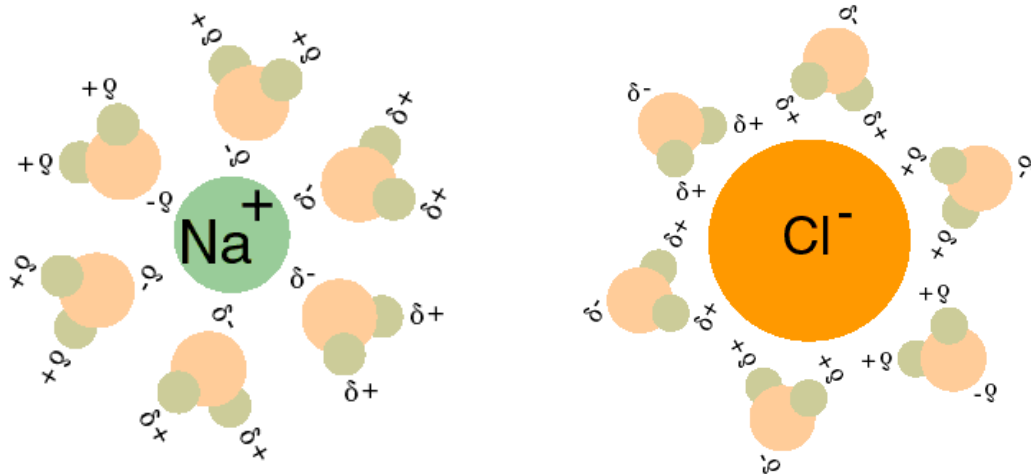
A estrutura reflete a melhor maneira de “empacotar” os íons, de acordo com a relação entre os raios iônicos.

Quando fundidos, compostos iônicos são condutores de corrente elétrica.



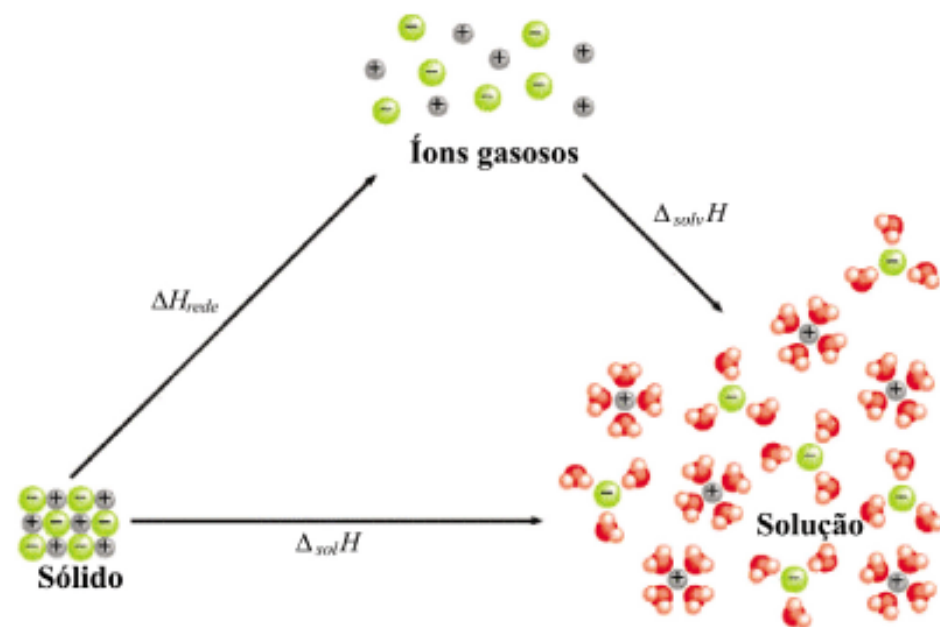
Numa primeira aproximação é possível prever a **estrutura de um sólido iônico**, a partir da relação entre os raios iônicos e o número de íons presentes.

Valor r^+ / r^-	no. coordenação previsto para o cátion	Geometria prevista do cátion
$< 0,15$	2	Linear
$0,15 - 0,22$	3	Trigonal planar
$0,22 - 0,41$	4	Tetraédrico
$0,41 - 0,73$	6	Octaédrico
$> 0,73$	8	Cúbico



Em **solução**, os íons alinham as moléculas de solvente, através da indução de dipolos, facilitando sua solubilização.

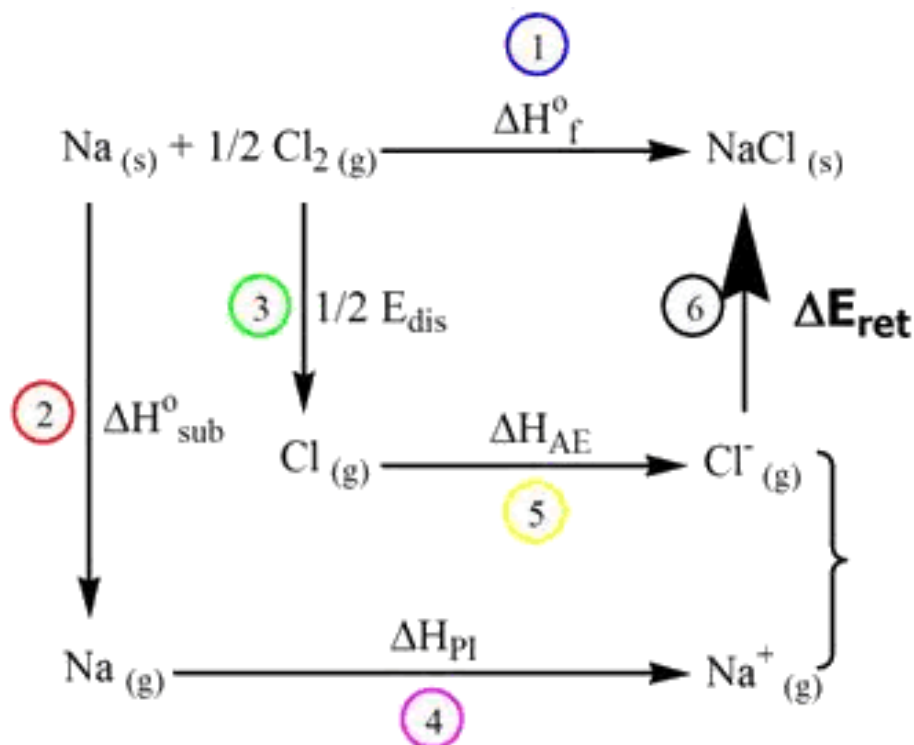
Compostos iônicos dissociam-se em íons, quando dissolvidos na água, e como partículas carregadas são capazes de conduzir a corrente elétrica.



Esquema 1. Ciclo de Born-Haber para dissolução de um sal

Ciclo de Born-Haber

Max Born e Fritz Haber propuseram, em 1917, um **ciclo termodinâmico** para o cálculo da energia de retículo de substâncias iônicas (ΔE_{ret}).



Pela Lei de Hess:

$$\Delta H^{\circ}_f = \Delta H^{\circ}_{\text{sub}} + \frac{1}{2} E_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{PI}} + \Delta H_{\text{AE}} + \Delta E_{\text{ret}}$$

A partir das energias de formação, sublimação, dissociação, afinidade eletrônica e potencial de ionização calcula-se a **energia do retículo cristalino** (ΔE_{ret}), que corresponde à energia a ser gasta para romper o retículo ou que é liberada ao se formar o retículo.

Energia de rede cristalina

$$E = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n}$$

A Equação representa a energia total para um mol de um cristal em função de r , considerando as contribuições devidas à **atração eletrostática** (primeiro termo) e à **repulsão na superposição das nuvens eletrônicas dos íons** (segundo termo).

E = energia total em um mol de um cristal

Z^+ e Z^- = número de carga dos íons

e = carga do elétron = $1,6 \times 10^{-19}$ C

ϵ_0 = permissividade do vácuo = $8,85 \times 10^{-12}$ C² J⁻¹ m⁻¹

r = distância de separação dos íons

A = constante de Madelung

N = constante de Avogadro

B = constante de repulsão

n = expoente de Born

$$E = \frac{Z^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon r}$$

E = energia eletrostática entre um par de íons

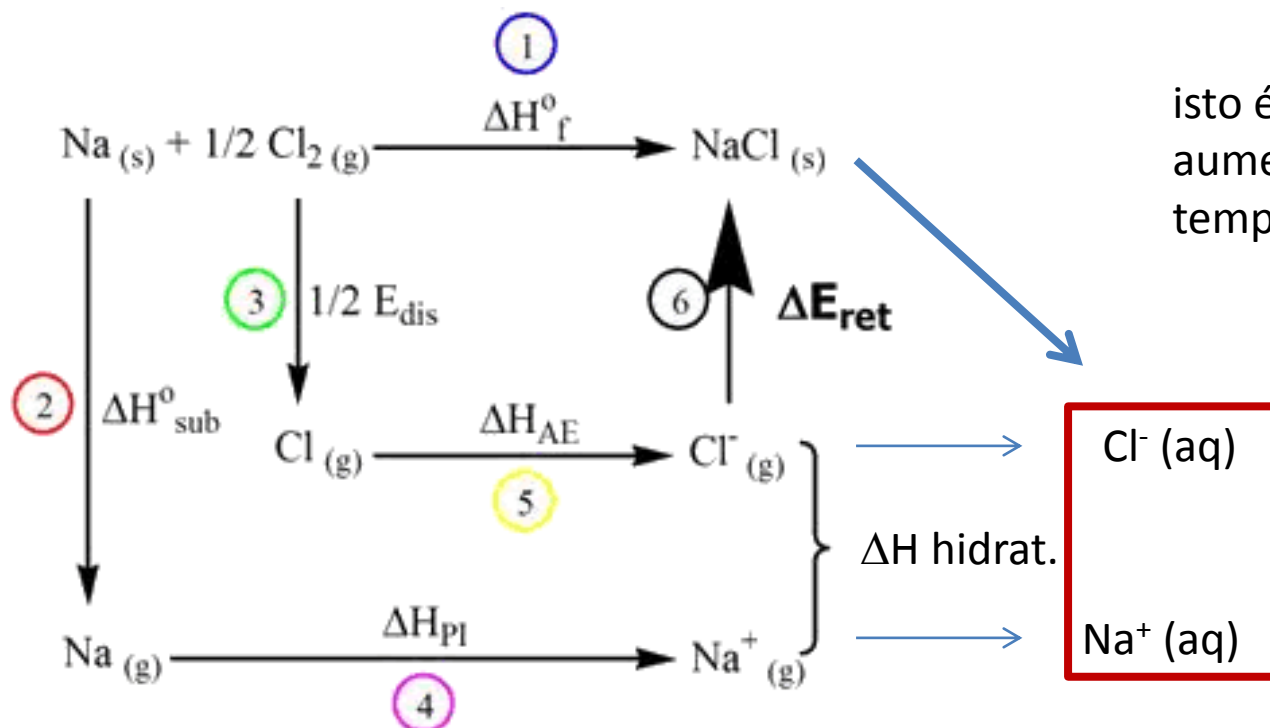
Z^+ e Z^- = número de carga dos íons

ϵ = permissividade do meio

r = distância de separação dos íons

As propriedades periódicas, como **potencial de ionização** e **afinidade eletrônica**, são importantes fatores na determinação das **energias de retículo cristalino dos compostos iônicos**.

O balanço dessa energia e das energias de hidratação vão definir se o composto de dissolve através de um **processo endotérmico ou exotérmico**,.

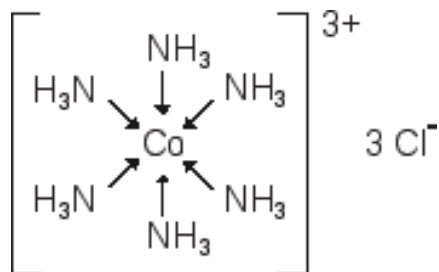
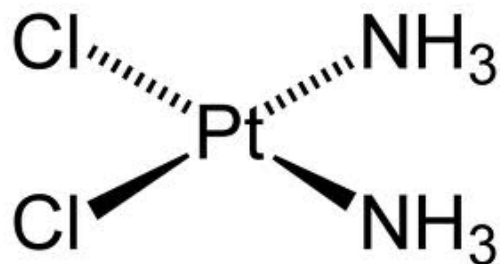
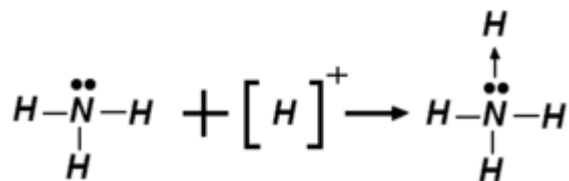
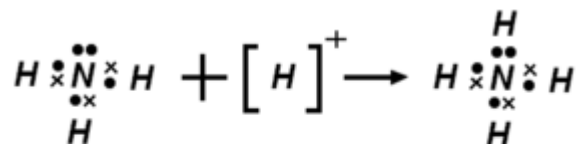


isto é, se sua solubilidade aumenta ou diminui com a temperatura.

Pela Lei de Hess:

$$\Delta H^{\circ}_f = \Delta H^{\circ}_{\text{sub}} + 1/2 E_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{PI}} + \Delta H_{\text{AE}} + \Delta E_{\text{ret}}$$

Compostos de Coordenação



Ligações dativas ou de coordenação ocorrem quando um ácido de Lewis (um **receptor** de elétrons) **recebe** um par de elétron de uma base de Lewis (um **doador** de elétrons), para formar um aduto.



$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Ácidos e bases de Lewis

Receptores e doadores de pares eletrônicos

Forças Intermoleculares

Forças de dispersão de London ou interações de van der Waals (0,5-1,0 kcal/mol)

São ligações fracas, mas que também têm sua importância, ajudando a explicar interações entre compostos aparentemente sem possibilidades de atração.

São explicadas por **polarização transiente** de ligações ou por **interações íon-dipolo** ou **dipolo-dipolo**.

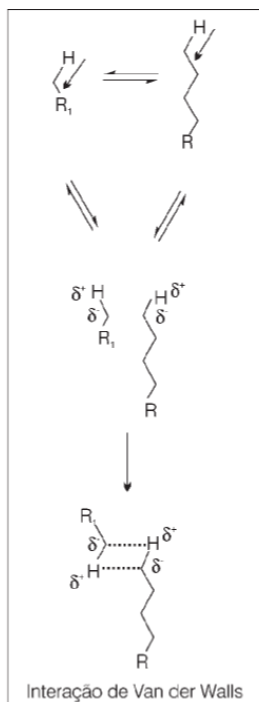


Figura 8: Interações íon-dipolo pela polarização transiente de ligações carbono-hidrogênio.

SBQ

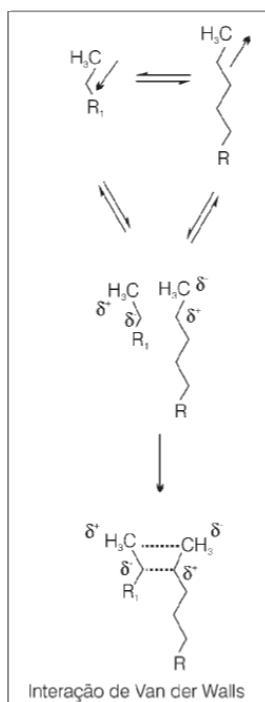
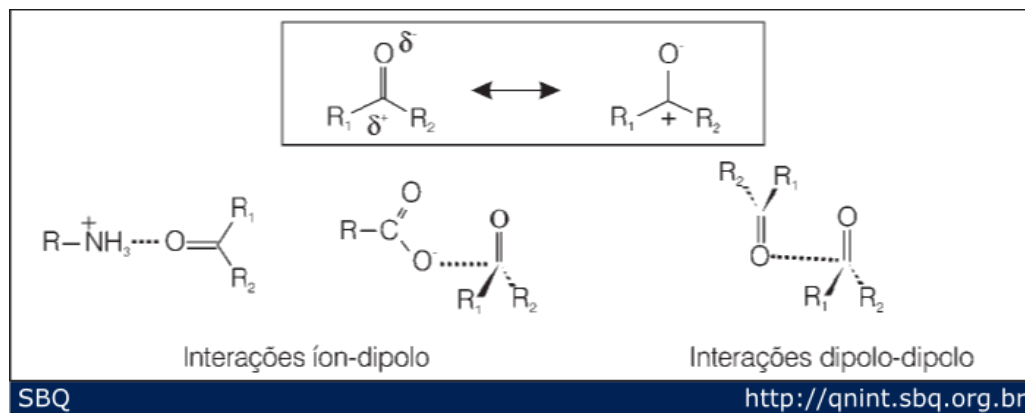


Figura 9: Interações íon-dipolo pela polarização transiente de ligações carbono-carbono.

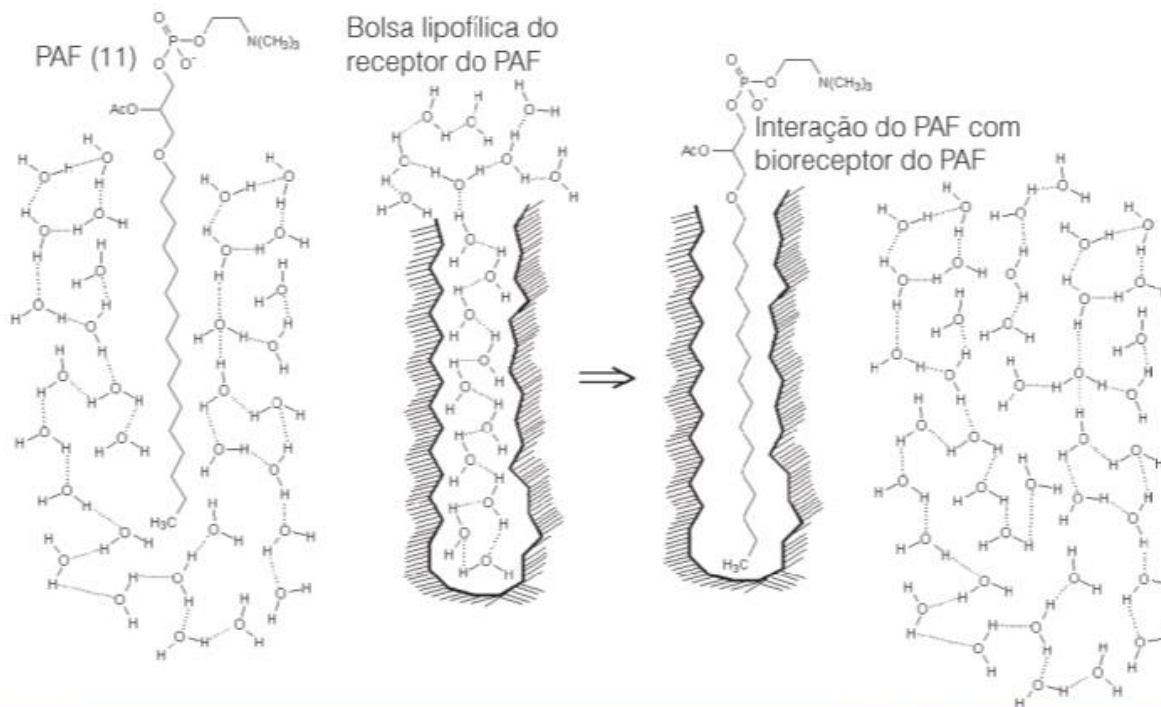
<http://qnint.s bq.org.br>



SBQ

<http://qnint.s bq.org.br>

Interações hidrofóbicas são individualmente fracas (~ 1 kcal/mol), e ocorrem em função da interação em cadeias ou sub-unidades apolares.



SBQ

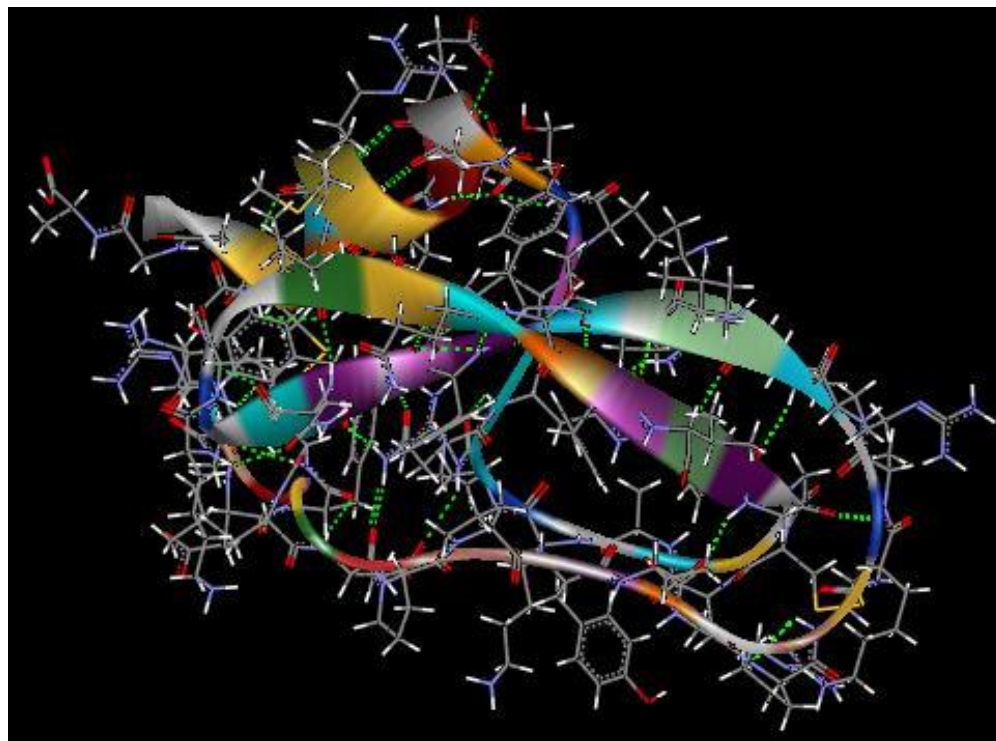
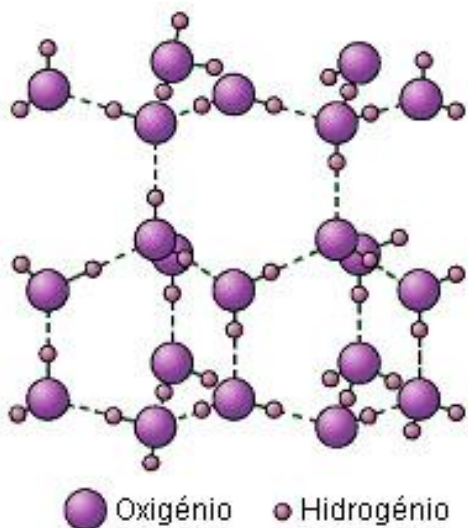
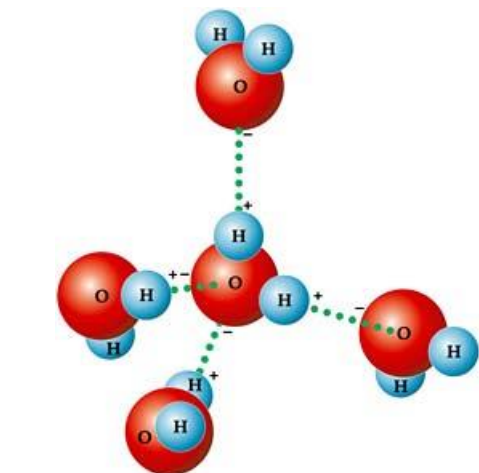
<http://qnint.sbq.org.br>

Reconhecimento molecular de fármacos via **interações hidrofóbicas** com a bolsa lipofílica de seu bio-receptor.

Interações de moléculas pequenas na cavidade do **sítio ativo de proteínas**.

Ligações de hidrogênio

As propriedades da água são determinadas pela presença de ligações de hidrogênio



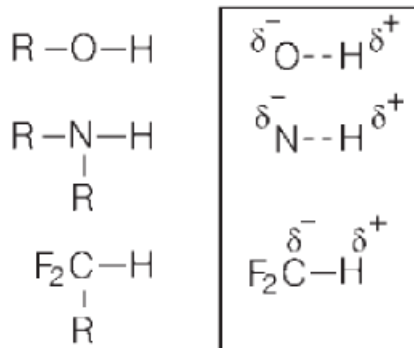
Estruturas terciárias de biomoléculas são definidas por ligações H

Importância das ligações de hidrogênio

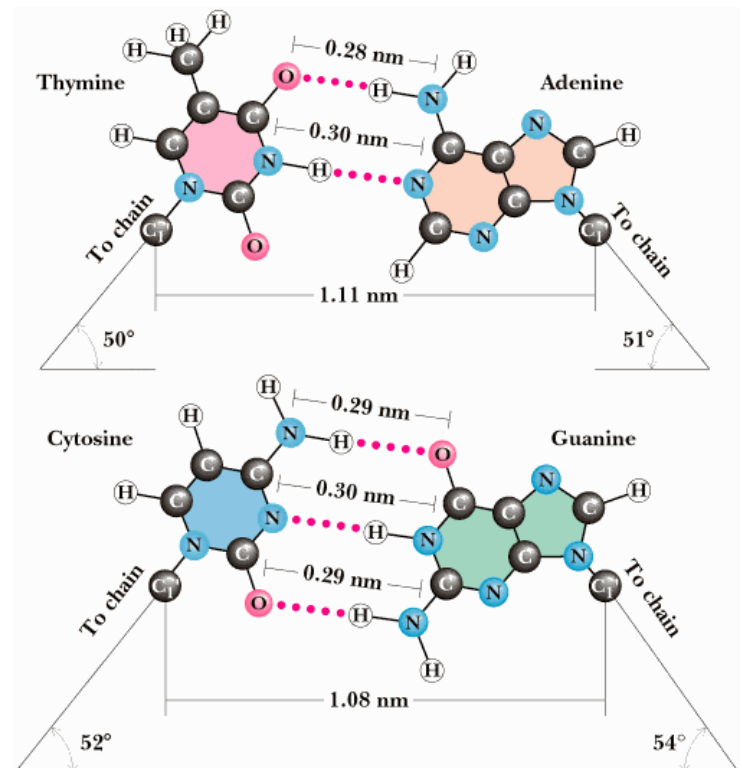
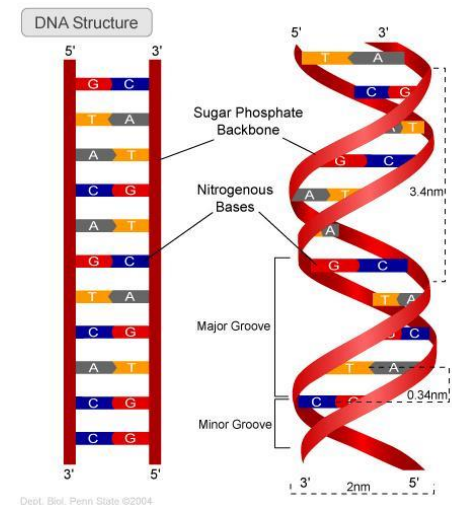
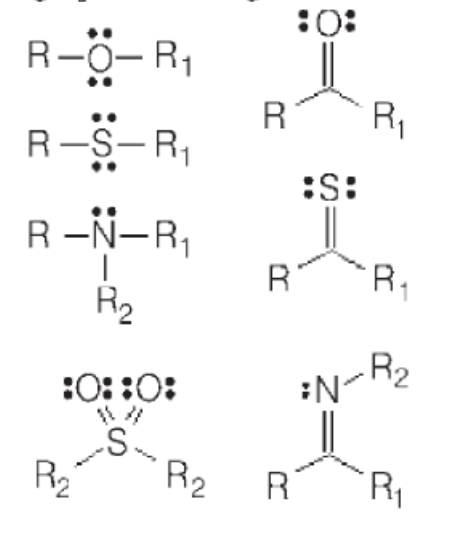
Doadores de ligação H polarizam a ligação X-H, facilitando a formação da ligação H

Aceptores de ligação H possuem pares de elétrons isolados, que formam facilmente ligações H.

Doadores de ligações hidrogênio



Aceptores de ligações hidrogênio



Alotropia - propriedade que possuem alguns elementos químicos de se apresentarem com formas e propriedades físicas diferentes, tais como densidade, organização espacial, condutividade elétrica.

Oxigênio

Dioxigênio

Ozônio

Fósforo

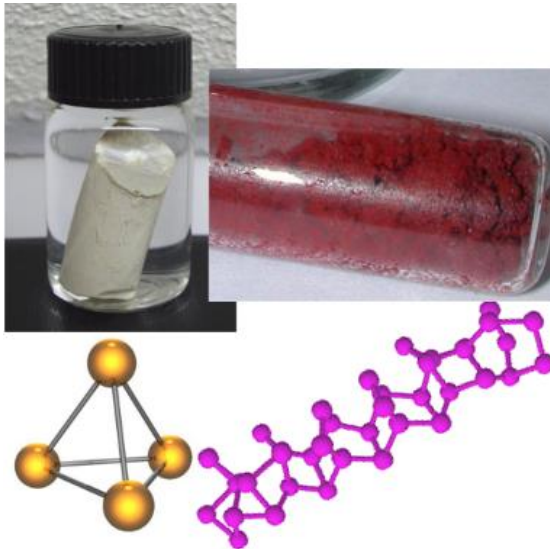
Branco

Vermelho

Enxofre

Rômbico

Monoclínico



Carbono

Grafite

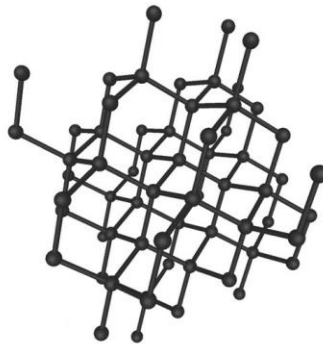
Diamante

Carvão ativo

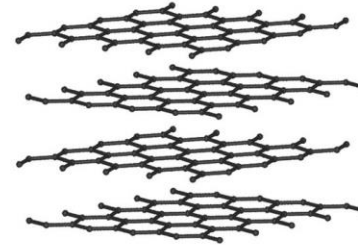
Fulerenos

Nanotubos de C

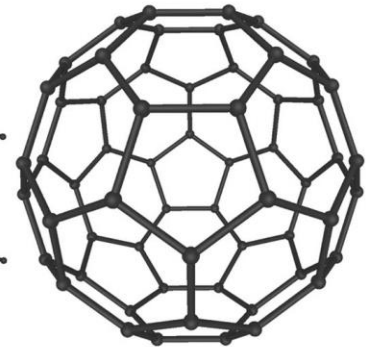
Grafeno



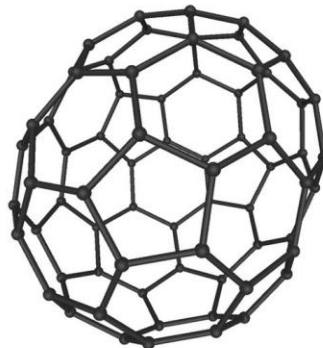
diamante



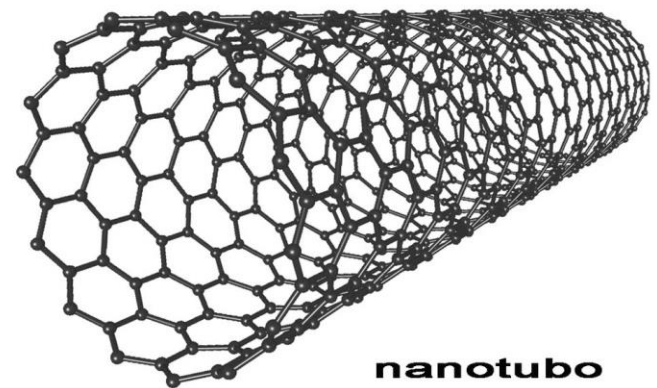
grafite



fullereno-60



fullereno-70



nanotubo

Isótopos

Isótopos são variantes de um mesmo elemento químico, possuindo mesmo número atômico (prótons) mas diferentes números de massa (nêutrons).

A maioria dos elementos é formada por vários isótopos que só podem ser separados por métodos físicos (difusão, centrifugação, espectrometria de massa, destilação fracionada e eletrólise).

Muitos dos isótopos são **radioativos** e se decompõem, apresentando uma meia-vida que pode variar bastante entre eles.

Abundância isotópica

^{63}Cu 69,15%

^{65}Cu 30,85%

Usado em
radiofármacos →

^{67}Cu

^{64}Cu

^{61}Cu



São conhecidos 25 isótopos radioativos do cobre, sendo os mais estáveis o Cu-67, Cu-64 e Cu-61 com vidas médias de 61,8 h, 12,7 h e 3,3 h, respectivamente.

Massa atômica 63,54 u.a.

29 prótons e 29 elétrons

$\text{Cu} = [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$

Abundância isotópica

^1H Hidrogênio – 98,98%

^2H Deutério – 0,015%

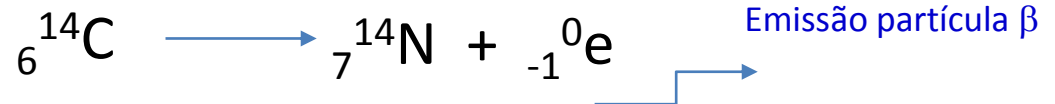
^3H Trítio - traços

Abundância isotópica

^{12}C - 98,89%

^{13}C – 1,0 a 1,14%

^{14}C - traços



O **carbono-14** e o **trítio** são exemplos de radioisótopos. O carbono-14 possui meia-vida de 5730 anos, enquanto o trítio possui meia-vida de 12,26 anos.

O **carbono-14** está incorporado em todos os seres vivos e por essa razão ele é usado na verificação da idade de fósseis, pois, depois que o ser vivo morre, inicia-se uma diminuição da quantidade de carbono-14 em razão da sua desintegração radioativa.

Os isótopos são também úteis na verificação de mecanismos de reação (dependência com a massa dos átomos e moléculas) e na marcação de compostos para efeito de monitoramento ou tratamento (ex.: ^{131}I no tratamento de câncer na tireóide; ^{32}P para marcar fosfato no DNA)

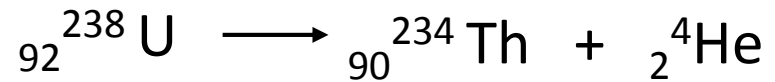
⁹²U - urânio

⁹²U – 238 99,3% ½ vida 4500 milhões de anos

⁹²U – 235 0,71% ½ vida 900 milhões de anos

⁹²U – 234 0,006%

Decaimento radioativo



Emissão de
partícula α

lei de radioatividade: $N = N_0 e^{-\lambda t}$

Reatores nucleares geram energia através da **fissão nuclear** de combustíveis radioativos (urânio-235, plutônio-239, tório-232).

EXERCÍCIOS

1. Que elemento em cada um dos pares a seguir tem o maior potencial de ionização: a) Be ou B; b) C ou Si; c) Cr ou Mn ?
2. Classifique os seguintes óxidos como ácidos, básicos ou anfóteros: a) Na_2O , b) P_2O_5 , c) ZnO , d) SiO_2 , e) Al_2O_3 , f) MnO .
3. Coloque os seguintes haletos em ordem crescente de caráter covalente: CrF_2 , CrF_3 , CrF_6 .
4. Classifique os seguintes haletos como salinos, moleculares ou metálicos: a) LiH , b) SiH_4 , c) B_2H_6 , d) KH .

EXERCÍCIOS

1. Que elemento em cada um dos pares a seguir tem o maior potencial de ionização: a) **Be** ou B; b) **C** ou Si; c) Cr ou **Mn** ?

Be [He]2s²

B [He] 2s² 2p¹

C [He] 2s² 2p²

Si [Ne] 3s² 3p²

Cr [Ar] 3d⁵ 4s¹

Mn [Ar] 3d⁵ 4s²

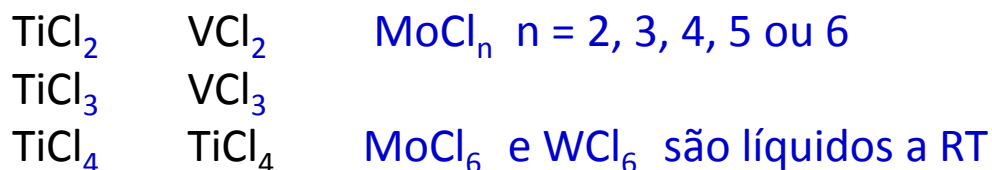
2. Classifique os seguintes óxidos como **ácidos**, **básicos** ou anfóteros:

a) **Na₂O**, b) **P₂O₅**, c) ZnO, d) **SiO₂**, e) Al₂O₃, f) **MnO**.

3. Coloque os seguintes haletos em ordem crescente de caráter covalente: CrF₂ < CrF₃ < CrF₆ .

4. Classifique os seguintes haletos como **salinos**, **moleculares** ou metálicos: a) **LiH**, b) **SiH₄**, c) **B₂H₆**, d) NiH₂, e) PdH₂, f) **KH**

São conhecidos **haletos** da maioria dos elementos químicos. Os haletos dos elementos do **bloco-s** (alcalinos e alcalino-terrosos) são predominantemente **iônicos**, enquanto os do **bloco-p** são em geral **covalentes**. No caso dos elementos do **bloco-d**, são conhecidos **haletos binários** de todos os metais, em muitos estados de oxidação. Di-haletos, MX_2 , são geralmente iônicos e haletos superiores, MX_n , tem maior caráter covalente.



TiF_4 é sólido com $PF = 284^\circ C$; $TiCl_4$ é líquido, $PF = -24^\circ C$ e $PE = 136^\circ C$

Há algumas exceções a essas regras:

LiX e BeX_2 são covalentes

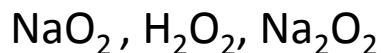
fluoretos dos elementos do **bloco-p** são predominantemente covalentes.

ex: PCl_3 , PCl_5 ,

Metais formam óxidos básicos e não-metaís formam óxidos ácidos:



Na reação com oxigênio, podem-se formar ainda superóxidos ou peróxidos, por exemplo:



O **caráter ácido** dos óxidos cresce ao longo de um período (linha horizontal na Tabela Periódica) e decresce ao longo dos grupos (vertical) para um mesmo estado de oxidação.

Para os metais do **bloco-d**, são possíveis vários óxidos. Ex: FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ; MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 .

Para metais com alto estado de oxidação, oxiânions são estáveis em solução aquosa, como: MnO_4^{-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Em baixo estado de oxidação, esses mesmos metais formam aqua íons: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ou $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Bibliografia:

1. M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, Oxford Univ. Press, 2014, 6^a. Ed., cap.8 –Physical techniques in Inorganic Chemistry, p. 234-270.
2. M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, Oxford Univ. Press, 2014, 6^a. Ed., cap.9 – Periodic Trends, p.273-295.