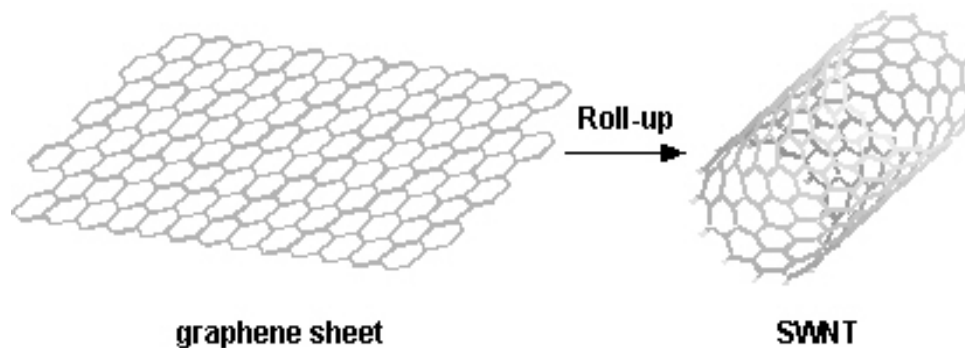


Aula 6 – Não-Metais: Halogênios A Química do Carbono

grupo 14

6
C
14
Si
32
Ge
50
Sn
82
Pb



grupo 17

9
F
17
Cl
35
Br
53
I
85
At

F

64

99

114

133

140

Raio covalente, pm

TABELA PERIÓDICA

Tabela periódica dos elementos

grupo 1																	18	
período 1	1																	2
	1	2											13	14	15	16	17	18
	H	He											B	C	N	O	F	Ne
2	Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
3	Na	Mg											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

massa atômica ou número de massa do isótopo mais estável: 55.845
 número atômico: 26
 1ª energia de ionização em kJ/mol: 762.5
 eletronegatividade: 1.83
 símbolo químico: Fe
 nome: Ferro
 configuração eletrônica: [Ar] 3d⁶ 4s²
 estados de oxidação os mais comuns em negrito: +6, +5, +4, +3, +2, +1, -2

- metais alcalinos
- " alcalinoterosos
- outros metais
- metais de transição
- lanfideos
- actinídeos
- semimetais
- não metais
- halogénios
- gases nobres
- propriedades químicas desconhecidas
- números de massa dos elementos radioativos entre parênteses



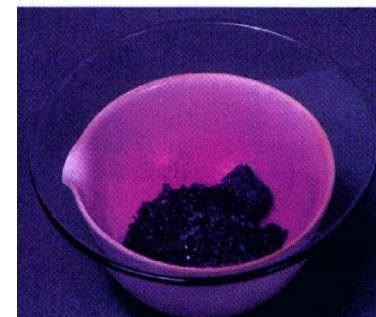
notas
 • por enquanto, os elementos 113, 115, 117 e 118 não têm nome oficial designado pela IUPAC.
 • 1 kJ/mol = 96.485 eV.
 • todos os elementos têm implicitamente um estado de oxidação zero.

138.9054	140.116	140.9076	144.242	(145)	150.36	151.964	157.25	158.9253	162.500	164.9303	167.259	168.9342	173.054
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Lanfânio	Célio	Praseodímio	Neodímio	Promécio	Samarítio	Európio	Gadolínio	Terbítio	Disprósio	Hólmio	Érbio	Tulítio	Íterbio
(227)	232.0380	231.0368	238.0289	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
Actínio	Tório	Protactínio	Urânio	Neptúlio	Plutónio	Americío	Cúrio	Bérguítio	Califórnio	Einsteiníio	Férmio	Mendelevíio	Nobelíio

<http://observador.pt/2016/01/04/adicionados-quatro-novos-elementos-tabela-periodica/>

Conteúdo

1. Descrição e Importância dos Halogênios
2. Métodos de Obtenção
3. Moléculas diatômicas. Propriedades
4. Potenciais redox e poder oxidante dos halogênios.
5. Diagramas de Frost e Diagramas de Latimer.
6. Reatividade dos ácidos binários e dos halogênios frente à água.

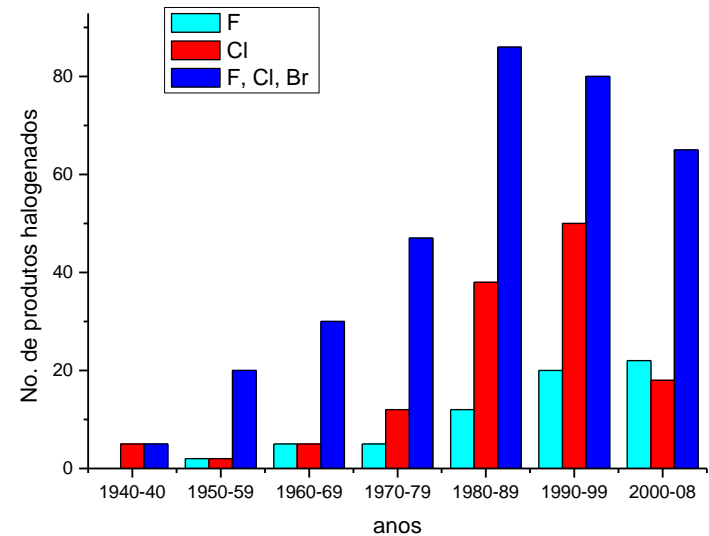


Importância dos Halogênios

Do ponto de vista industrial:

Nos últimos 30 anos observou-se um período de expansão significativa **no campo de desenvolvimento e pesquisa de agroquímicos**, especialmente no uso de compostos halogenados.

A introdução de halogênios como ingredientes ativos constituiu um conceito importante para a obtenção de um **agroquímico moderno** com eficácia otimizada, maior segurança ambiental, uso responsável e viabilidade econômica.

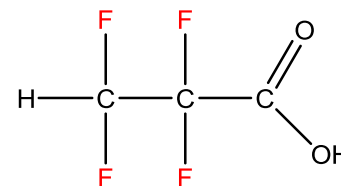


Pesticida - uma substância capaz de matar, repelir ou controlar qualquer [organismo](#) que possa ser designado como uma “peste”, incluindo mato, insetos, caramujos, roedores, fungos e bactérias.

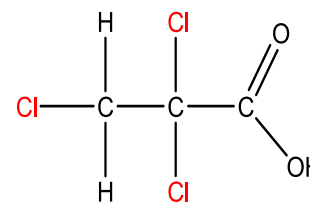
Toxicidade – medida da habilidade de um pesticida em causar efeitos agudos, tardios ou alérgicos em um organismo vivo.

herbicidas halogenados alifáticos

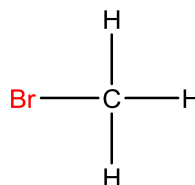
Flupropanate = 2,2,3,3-tetrafluoropropionic acid



Chloropon = 2,2,3-trichloropropionic acid

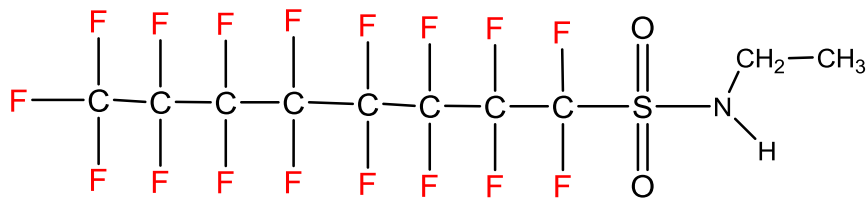


methyl iodide and methyl bromide

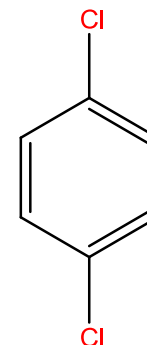


inseticidas halogenados

sulfluramid

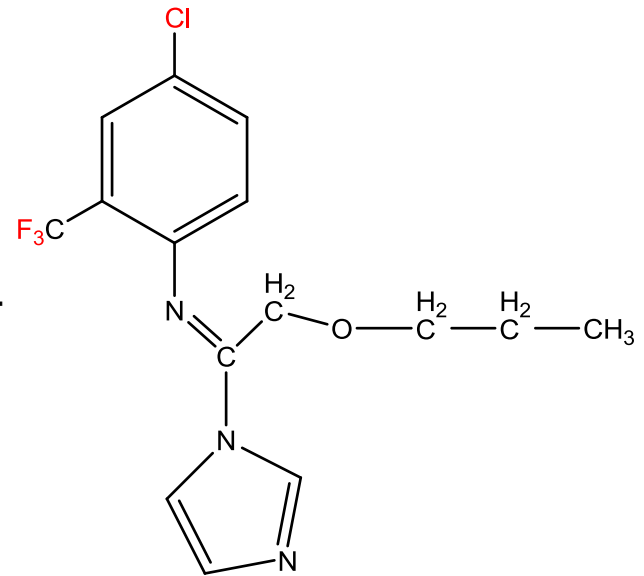


***para*-dichlorobenzene**

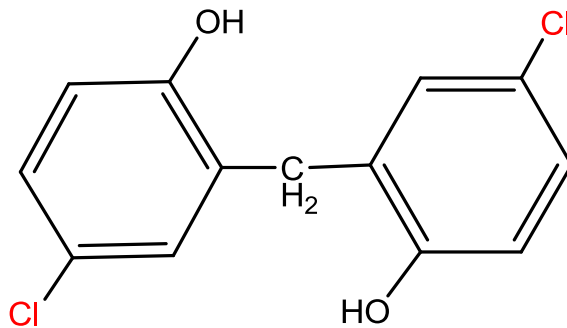


fungicidas

Triflumizole = (*E*)-4-chloro- α,α,α -trifluoro-*N*-(1-imidazol-1-yl-2-propoxyethylidene)-*o*-toluidine



bactericidas



dichlorophen = 4,4'-dichloro-2,2'-methylenediphenol

HALOGÊNIOS



Fluor



Cloro



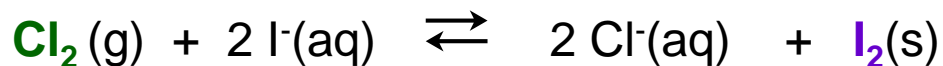
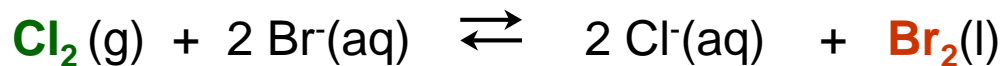
Bromo



Iodo

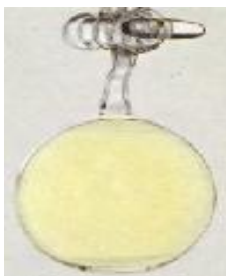
Apresentam-se como moléculas diatômicas coloridas, nas condições normais de pressão e temperatura. São muito reativos.

Fluor, cloro e bromo são preparados pela **oxidação eletroquímica** dos respectivos sais de haletos (KF, NaCl, NaBr). O **cloro** é usado para oxidar brometo e iodeto ao di-halogênio correspondente.





O **flúor** é um gás amarelo pálido que reage com a maioria das moléculas orgânicas e inorgânicas, e com os gases nobres criptônio (Kr), xenônio (Xe) e radônio (Rn). É de difícil manuseio, uma vez que reage com a maioria dos materiais. Pode ser armazenado em aço ou monel (liga de Ni e Cu). Estas ligas, em contato com o gás fluor formam um filme superficial de fluoreto metálico passivante.



O **cloro** é um gás verde-amarelado tóxico, bastante reativo. Sua principal fonte na natureza são depósitos de sal gema. É extraído da água do mar, também como NaCl.

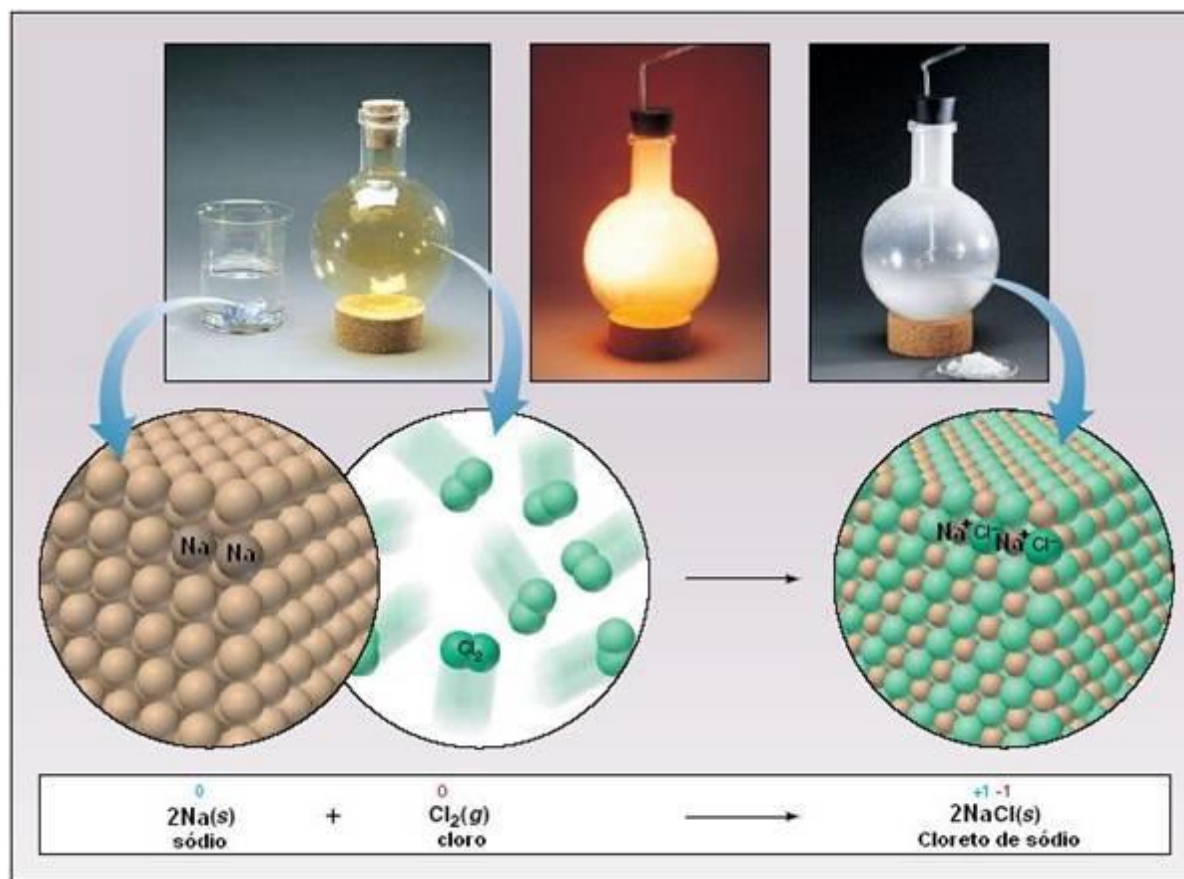


O **bromo** é o único elemento não-metálico líquido, apresentando coloração vermelha escura, e sendo volátil e tóxico. Também é extraído da água do mar, na forma de brometos.



O **iodo** é um sólido cinza violáceo, que sublima como vapor violeta. Essa mesma cor persiste quando iodo é dissolvido em solventes apolares, como CCl_4 ou CH_3Cl . Em água forma solução castanha, devido à presença de íons poli-iodetos, como I_3^- . É encontrado como iodato (NaIO_3 ou KIO_3), em depósitos de nitratos de metais alcalinos.

Halogênios reagem facilmente com **metais alcalinos** para formar **compostos iônicos**



Obtenção:

O fluor é encontrado na natureza como fluoreto de cálcio, que tendo baixa solubilidade aparece em depósitos sedimentares, como [fluorita](#), CaF_2 , a [fluorapatita](#), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ e a [criolita](#), Na_3AlF_6 .



[fluorapatita](#)



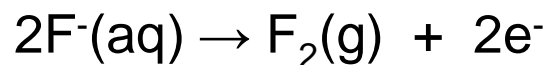
[criolita](#)



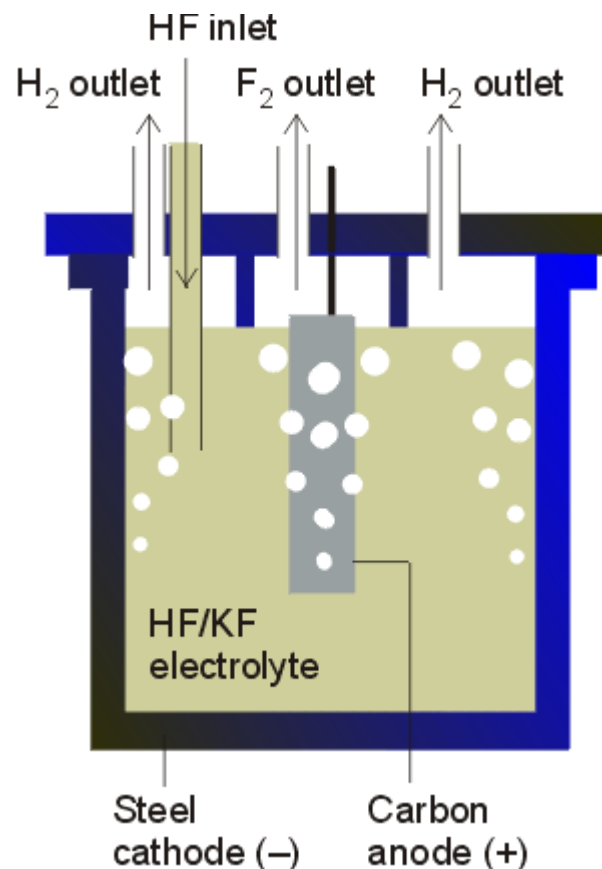
[fluorita](#)

Obtenção:

É obtido pela **eletrólise** de uma mistura de KF dissolvido em HF, onde ocorre a **oxidação de fluoretos**, no ânodo:



simultaneamente à redução do H^+ a hidrogênio, no cátodo:



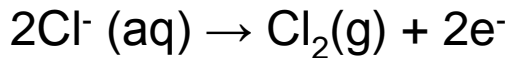
F configuração eletrônica: $[\text{He}] 2s^2 2p^5$
com mais um elétron, completa a camada

Obtenção:

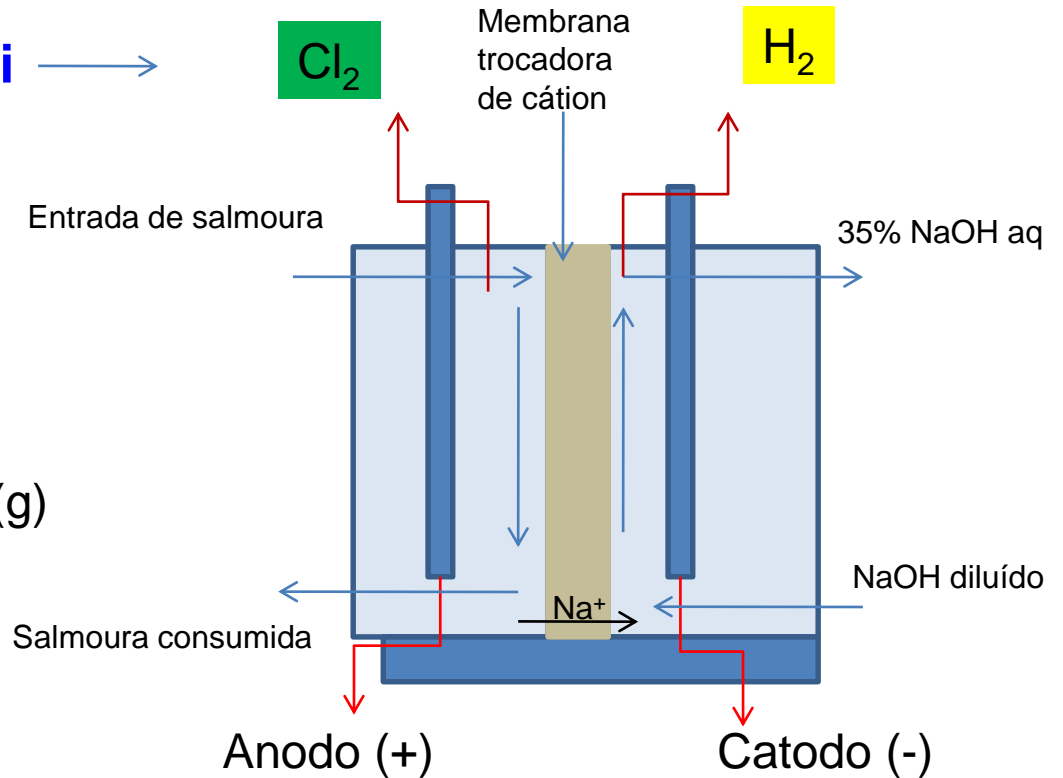
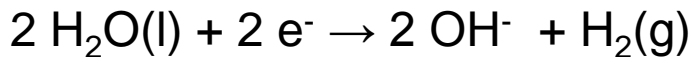
O cloro comercial é obtido pela eletrólise de uma salmoura ou solução de cloreto de sódio (NaCl) numa célula conhecida como **cloro-álcalis**

Indústria Cloro-Álcali →

Anodo:



Catodo:



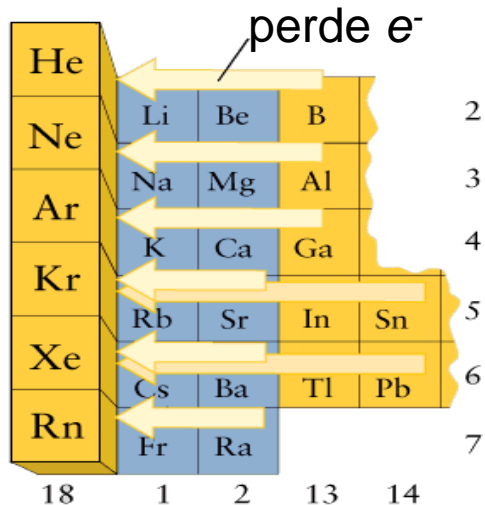
HALOGÊNIOS

- não ocorrem livres na natureza;
- são tóxicos

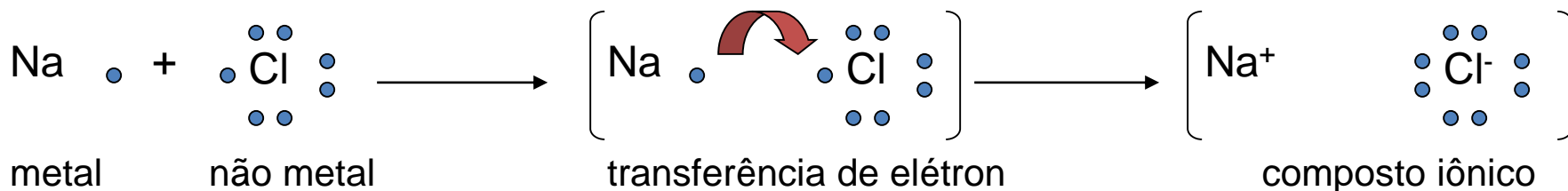
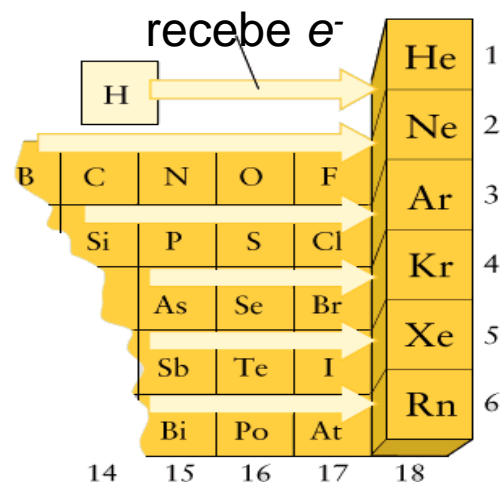
Reagem diretamente com os metais formando sais:



ns^1



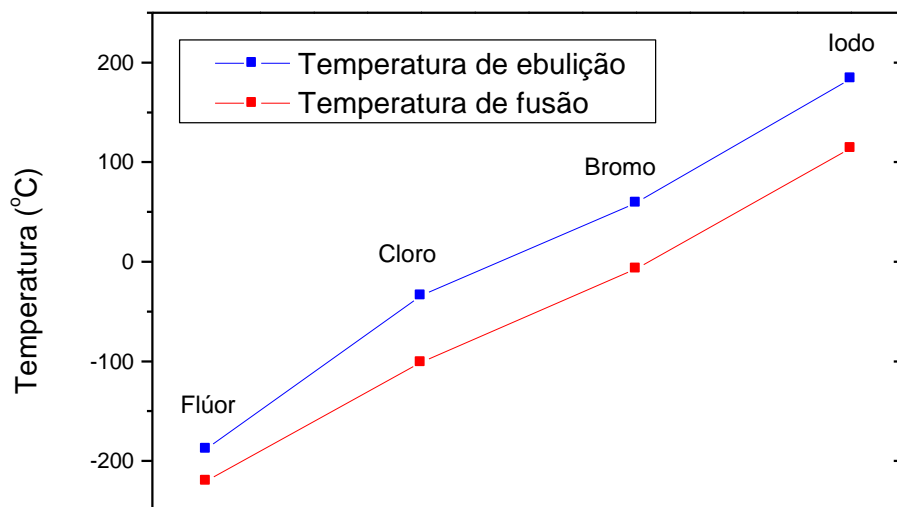
$ns^2 np^5$



HALOGÊNIOS

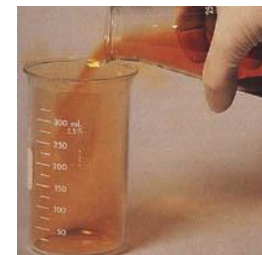
Formam substâncias simples X_2

Todos os halogênios existem como moléculas diatômicas e são coloridos.



à temperatura ambiente:

F_2	\Rightarrow	gás
Cl_2	\Rightarrow	gás
Br_2	\Rightarrow	líquido
I_2	\Rightarrow	sólido



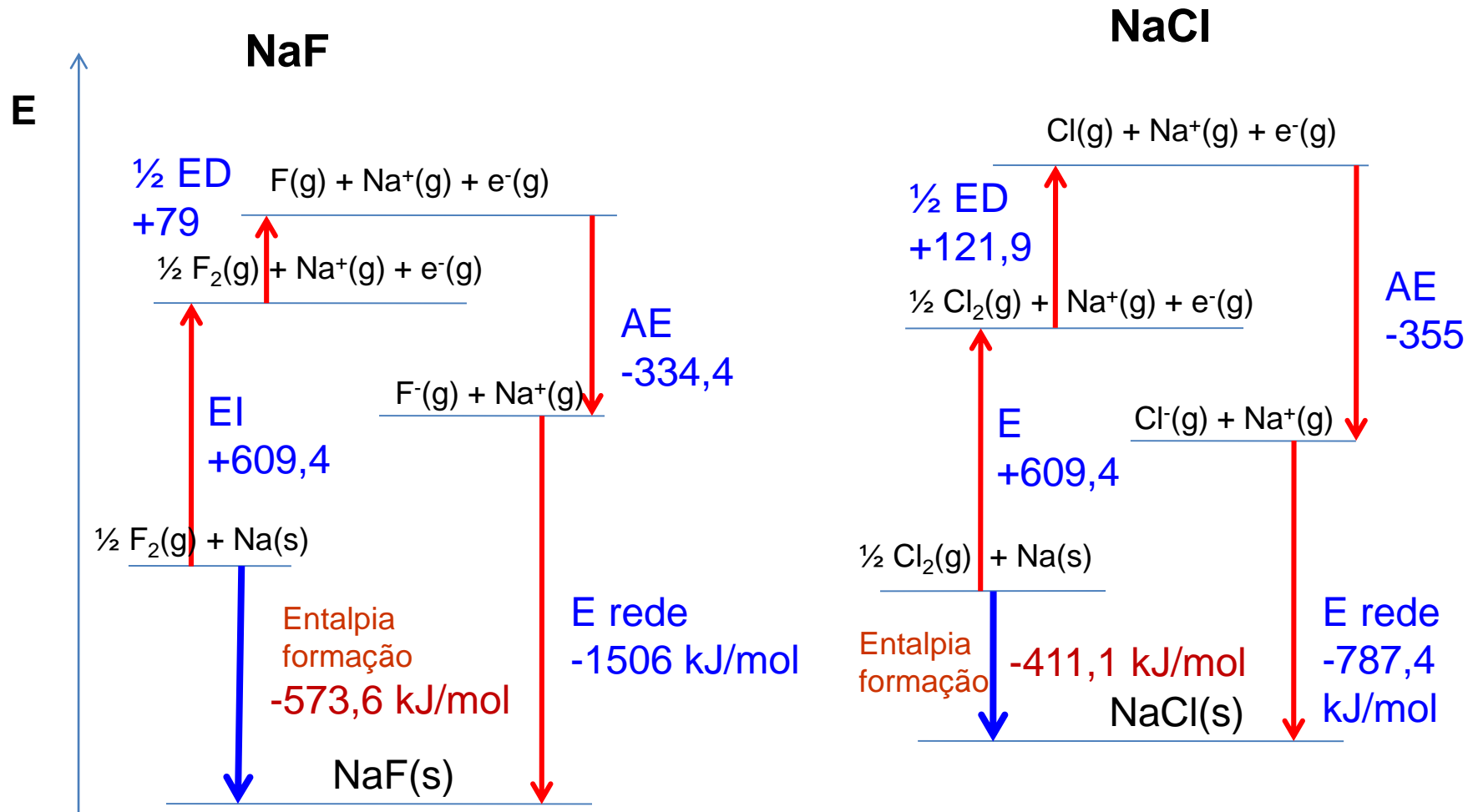
Astato ou astatine radiativo e instável, $t_{1/2} = 8,3 \text{ h}$

Propriedades selecionadas dos elementos halogênios

	F	Cl	Br	I	At
Raio covalente, pm	64	99	114	133	140
Raio iônico, pm	117	167	182	206	
1ª. Energia ionização, kJ/mol	1680	1250	1140	1008	
PF, °C	-220	-101	-7,2	114	302
PE, °C	-188	-34,7	58,8	184	
Eletronegatividade de Pauling	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
Afinidade eletrônica, kJ/mol	334	355	325	295	270
Potencial de redução $\frac{1}{2} X_2 \longrightarrow X^- \quad E^\circ, V$	2,87	1,36	1,09	0,54	

Ciclos Termoquímicos

Ciclo de Haber-Born



Compostos iônicos, com alta energia (entalpia) de formação

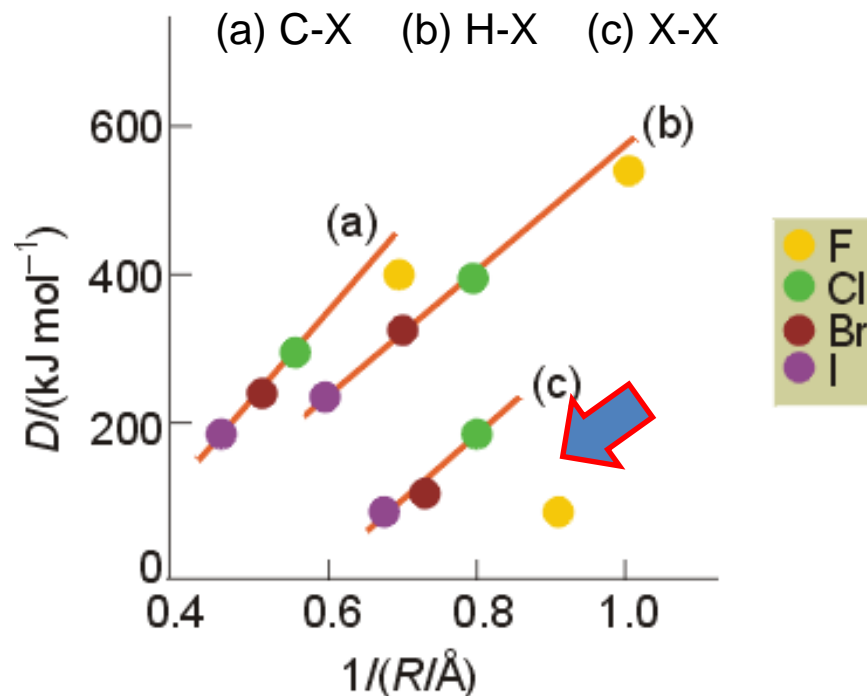
HALOGÊNIOS

Moléculas diatômicas X₂

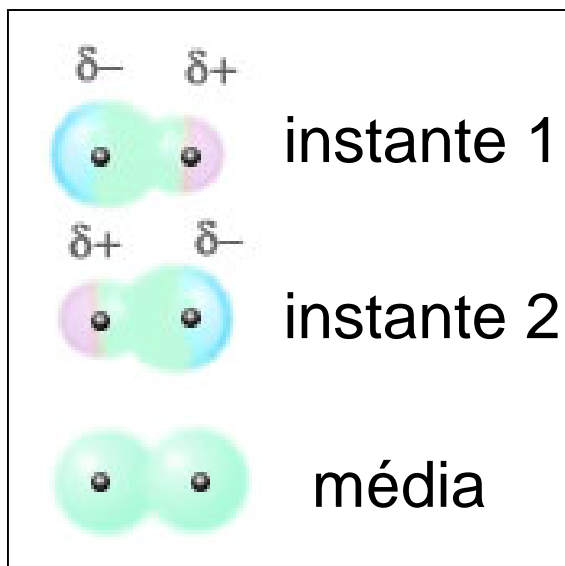
	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Comprimento de ligação (pm)	143	199	228	266
Entalpia de dissociação (kJ/mol)	159*	243	193	151

D = Entalpia de
dissociação (kJ/mol)

*** A ligação é mais fraca no F₂.**
Por ela ser tão curta há um efeito de repulsão entre os pares de elétrons isolados de um átomo com os do outro átomo, enfraquecendo a ligação.



Forças intermoleculares: Forças de dispersão



➤ **todas** as moléculas, polares ou não, interagem umas com as outras por **forças de dispersão**;

➤ para **moléculas não polares**, esta é a **única** força que atua entre elas;

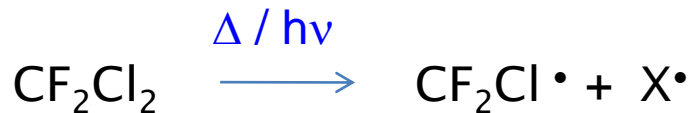
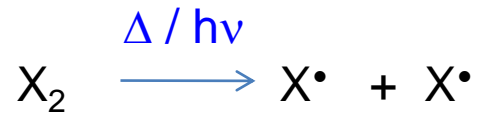
➤ ocorre devido à presença de **momentos de dipolo instantâneos**;

➤ a força intermolecular aumenta com a **massa molar** (moléculas mais pesadas têm mais elétrons, e a flutuação de carga é maior).

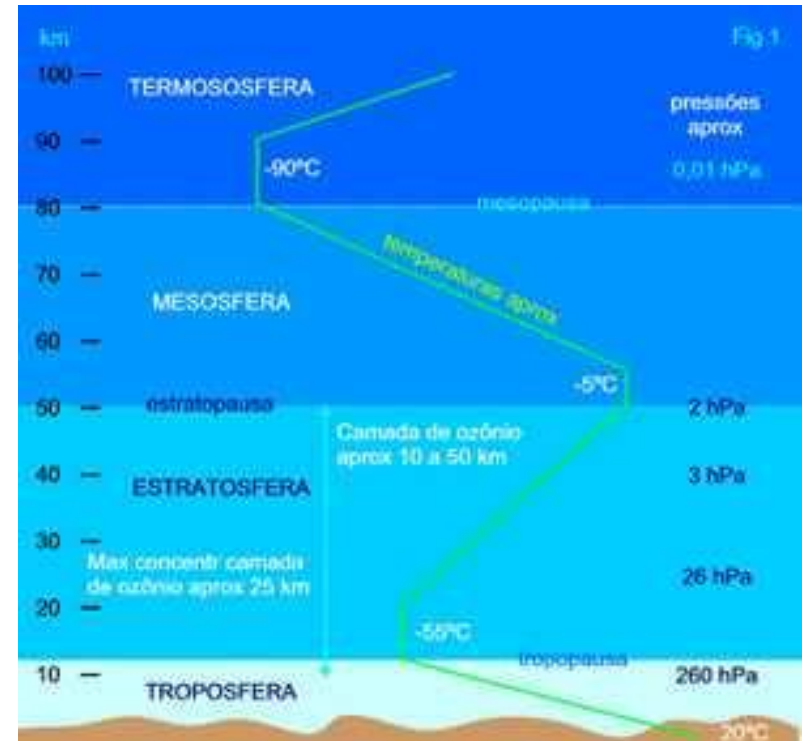
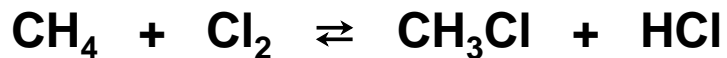
➤ Por esta razão, **iodo** é sólido, **bromo** é líquido e **cloro** e **fluor** são gasosos.

RISCOS AMBIENTAIS

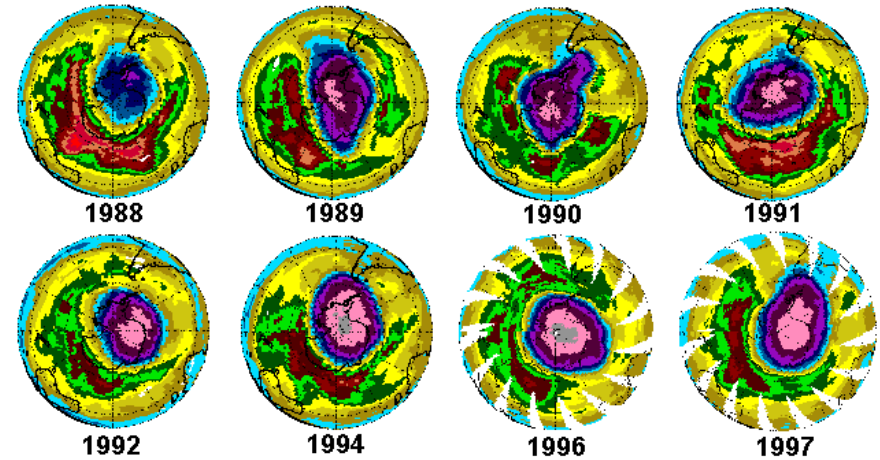
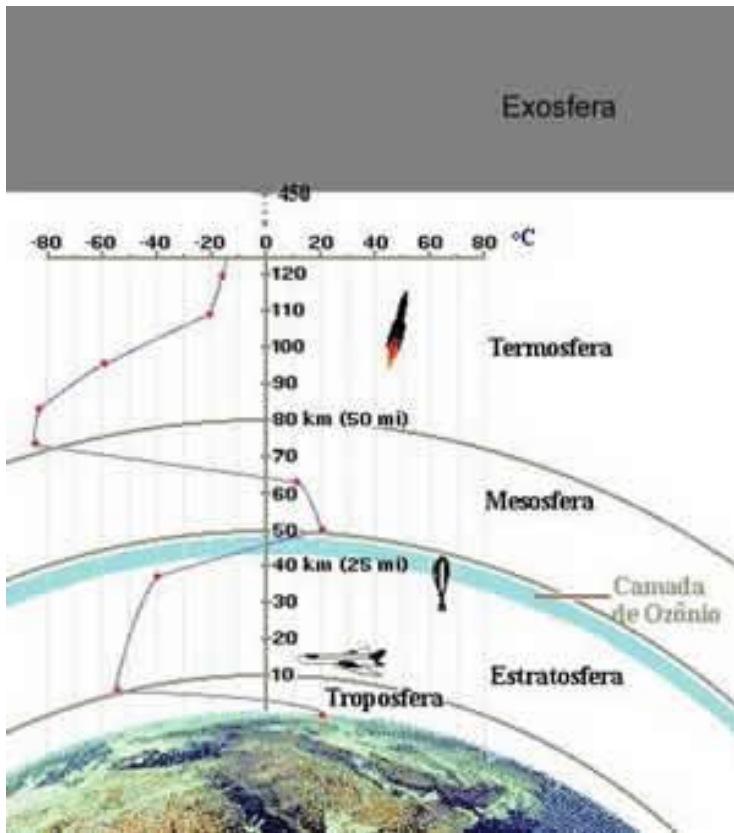
Todos os elementos do grupo 17 sofrem **dissociação térmica ou fotoquímica**, em fase gasosa, formando **radicais**, que participam de reações em cadeia:



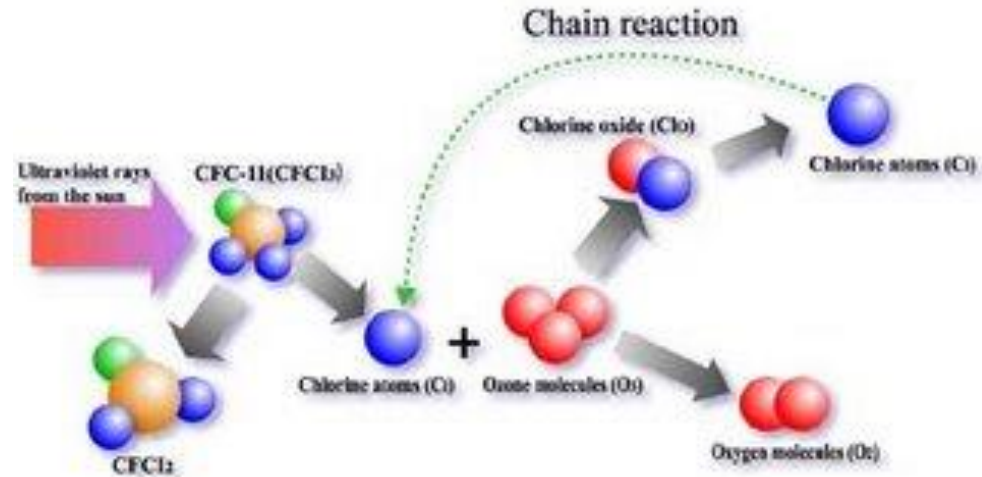
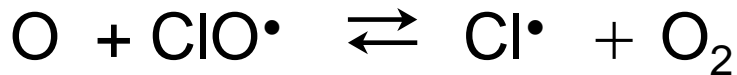
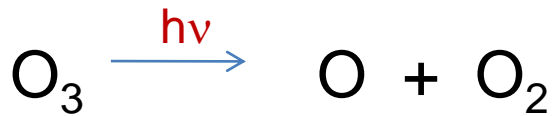
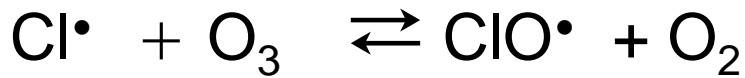
Cloro-fluorocarbonetos (CFC)



Essas espécies radicalares são responsáveis, por exemplo, pela **degradação da camada de ozônio**, em nossa camada atmosférica superior.



Aumento gradativo do chamado “buraco” de ozônio



Todos os halogênios formam compostos que apresentam diferentes **estados** ou **números de oxidação**:

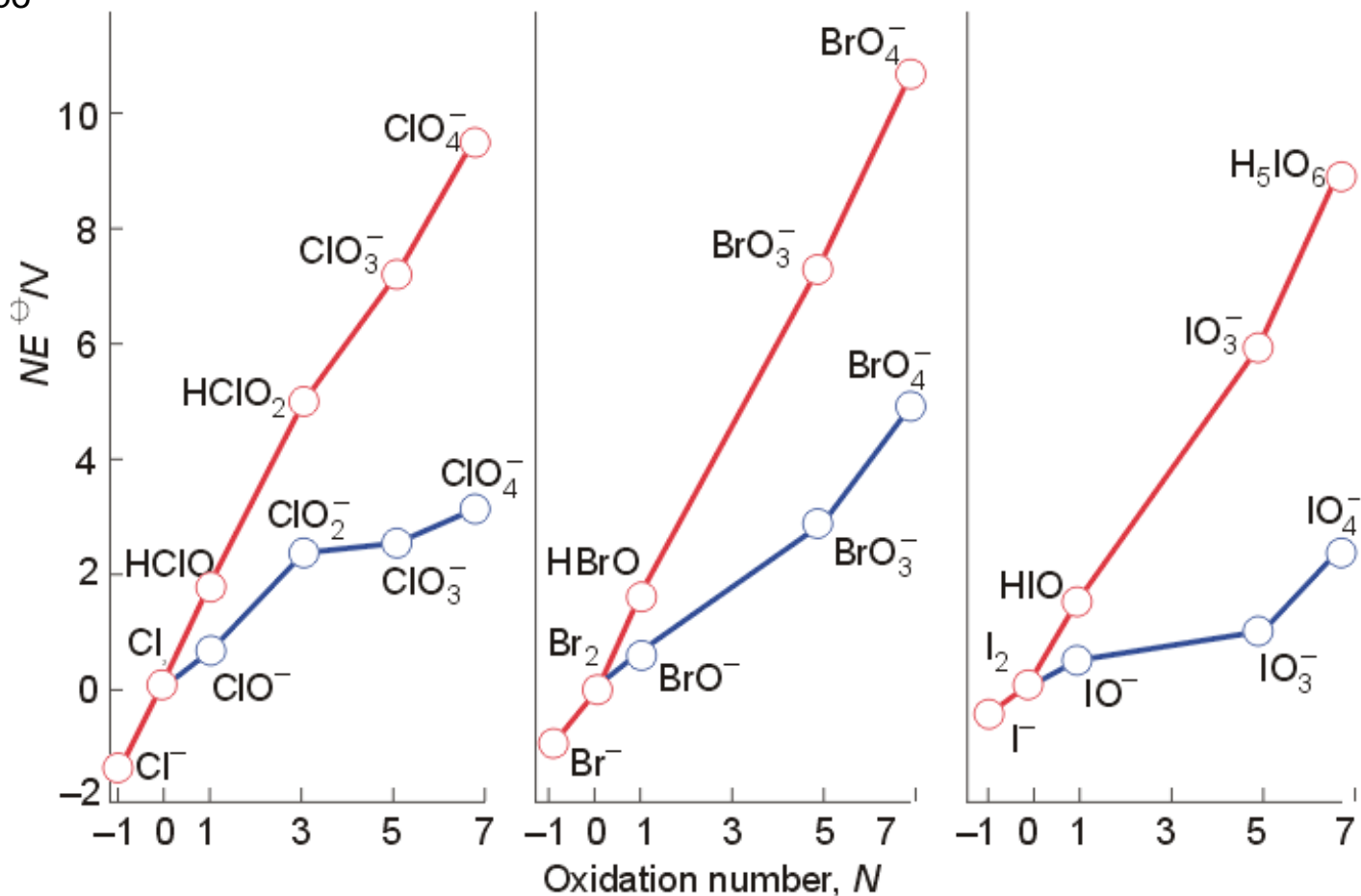
Diagramas de Frost

correlacionam potencial de redução com número de oxidação para elementos de um mesmo grupo

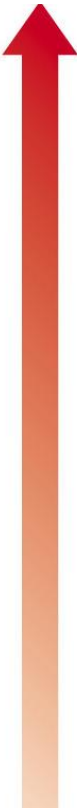

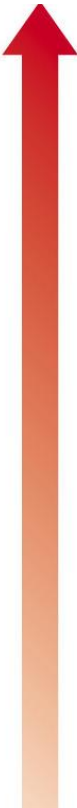

NE^\ominus , em Volts

onde N = número de oxidação

E^\ominus é o potencial padrão de redução



Poder oxidante dos halogênios

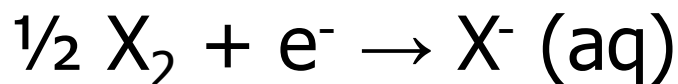
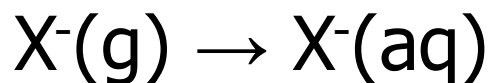
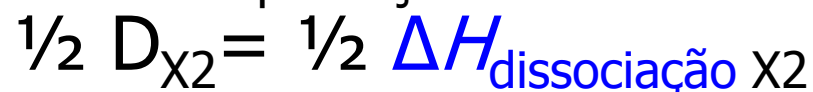
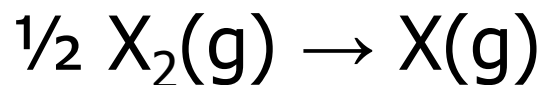
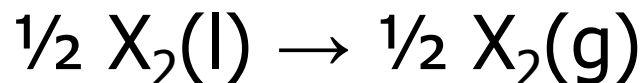
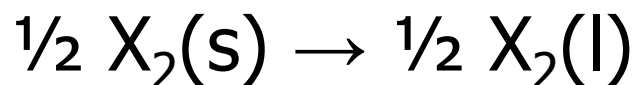
	Reduction Half-Reaction	E° (V)	
<p>Agente oxidante forte</p> 	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F(aq)$	2.87	<p>Weaker reducing agent</p> 
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0	
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13	
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26	
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40		
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45		
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76		
$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83		
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66		
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37		
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71		
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04		
<p>Weaker oxidizing agent</p> 			<p>Agente redutor forte</p> 

Poder oxidante dos halogênios

O oxidante mais forte é o flúor, embora a afinidade eletrônica do cloro seja maior:

⇒ a ligação F-F é mais fácil de romper

⇒ a hidratação do F⁻ libera mais energia



Parâmetros termodinâmicos

Valores em kJ/mol	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
$\Delta H_{\text{fusão}}$				15 ÷ 2
ΔH_{vap}			31 ÷ 2	44 ÷ 2
D_{X_2}	159 ÷ 2	243 ÷ 2	193 ÷ 2	151 ÷ 2
AE_X	-333	-348	-324	-295
$\Delta H_{\text{hid } X^-}$	-515	-381	-347	-305
$\Delta H^\circ (= \text{soma})$	-769	-608	-559	-495
$T \Delta S^\circ$	-34	-16	+2	+16
$\Delta G^\circ (X_2/X^-)$	-735	-592	-561	-511
$\Delta G^\circ (\text{ref ao H})$	-277	-134	-103	-53
$E^\circ (X_2/X^-), \text{ em V}$	2,9	1,4	1,1	0,5

$$\Delta G^\circ (\text{ref. ao H}) = \Delta G^\circ (X_2/X^-) + \Delta G^\circ (H_2/H^+) = -n F E^\circ$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ (H_2/H^+) &= \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dissociação}} (H_2) + EI(H) + \Delta H_{\text{hidratação}} (H^+) - T\Delta S \\ &= \frac{1}{2} (436) + 1311 + (-1091) - (-20) = 458 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Força dos ácidos binários

Compostos binários H-X \Rightarrow a ligação H-X fica mais fraca à medida que se desce na família.

- ✓ facilita a doação do próton para a base
- ✓ aumenta $K_a \Rightarrow$ ácido mais forte (mais dissociado)



K_a depende dos fatores energéticos que determinam o valor de ΔG^0 , que é resultante das contribuições entálpica e entrópica ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$)

Raios, pm

F



64

117

Cl



99

167

Br



114

182

I



133

206

At



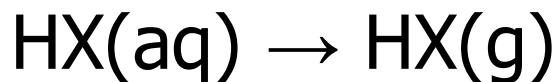
140

Força dos ácidos binários

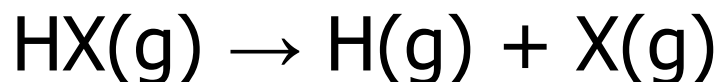


K_a depende dos fatores energéticos que determinam o valor de ΔG° ,

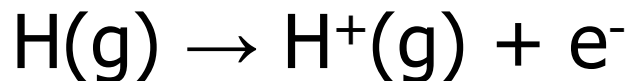
Ciclo termoquímico



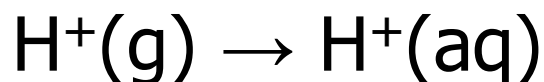
$-\Delta H_{\text{hidratação HX}}$



$\Delta H_{\text{dissociação ligação}}$



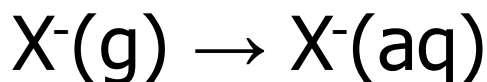
$E I_{\text{H}} = \text{Energia de ionização}$



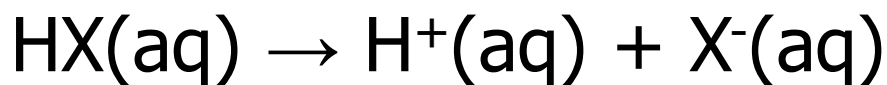
$\Delta H_{\text{hidratação H}^+}$



$A E_{\text{X}} = \text{Afinidade eletrônica}$



$\Delta H_{\text{hidratação X}^-}$



$\Delta H^\circ_{\text{dissociação ácida}}$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K_a$$

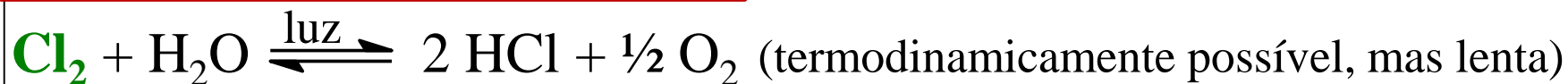
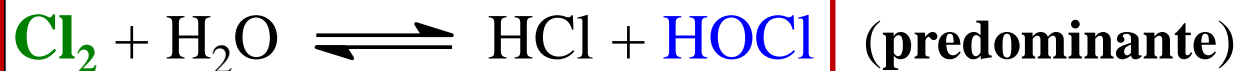
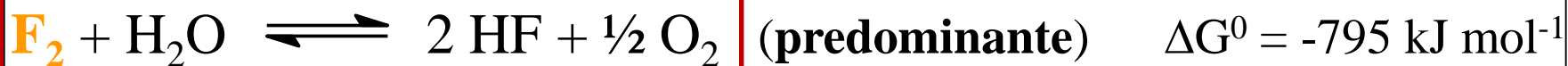
Parâmetros termodinâmicos, a 25°C

Valores em kJ/mol	HF	HCl	HBr	HI
$-\Delta H_{\text{hidratação HX}}$	48	18	21	23
D_{HX}	574	432	362	295
EI_{H}	1311	1311	1311	1311
$\Delta H_{\text{hidratação H}^+}$	-1091	-1 091	-1091	-1091
ΔE_{X}	- 333	- 348	- 324	- 295
$\Delta H_{\text{hidratação X}^-}$	- 515	- 381	- 347	- 305
ΔH° dissociação ácida	- 14	- 60	- 64	- 58
$T\Delta S^{\circ}$ dissociação ácida	-29	-13	-4	+4
ΔG° dissociação ácida	+ 15	- 47	- 60	-62
K_a (25°C)	10^{-3}	10^8	10^{10}	10^{11}

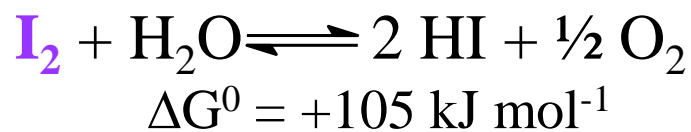
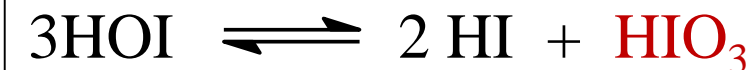
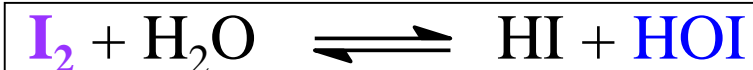

 $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_a \quad \therefore \quad K_a = e^{-\Delta G^{\circ} / RT}$

Reatividade frente à água

desproporcionamento

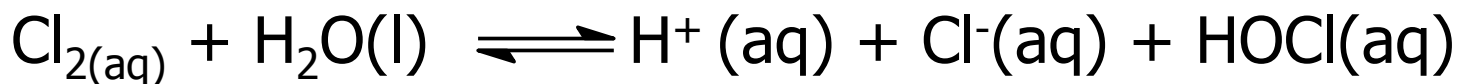


Diferenças de reatividade



Reatividade frente à água

Reação de desproporcionamento: forma os ácidos hipohalosos.



n_{ox} do cloro: 0

-1

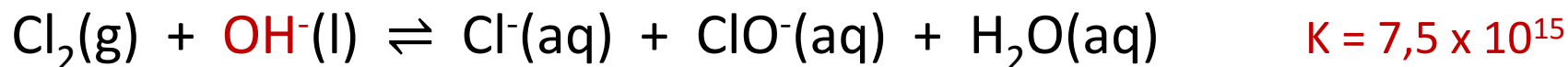
+1

O cloro, o íon cloreto e o ácido hipocloroso coexistem em equilíbrio

- as reações de desproporcionamento são favorecidas em meio básico.



“Água de Cloro” desinfetante muito usado para eliminar organismos patogênicos



$$K = \frac{[\text{XO}^-][\text{X}^-]}{[\text{OH}^-][\text{X}_2]}$$

A **constante de equilíbrio** varia com o **pH** e com o **halogênio**.



J. Am. Chem. Soc. **1959**, 81, 1280.



Inorg. Chem. **1996**, 90, 995.



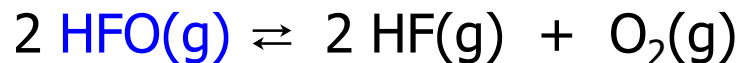
A constante deste equilíbrio será dada por:
$$K = \frac{[\text{XO}^-][\text{X}^-]}{[\text{X}_2][\text{OH}^-]^2}$$

onde $K = 7,5 \times 10^{15}$ para $\text{X} = \text{Cl}$, 2×10^8 para Br e 30 para I .

No caso do flúor, a reação é realizada a -40°C , com gelo e leva à formação intermediária de HFO, altamente instável, com aproximadamente 50% de rendimento.



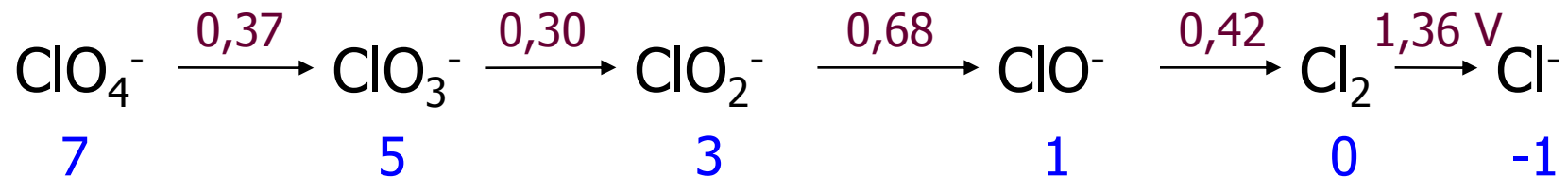
Este intermediário se decompõe em oxigênio e HF com $t_{1/2}$ de 30 min, a 20°C .



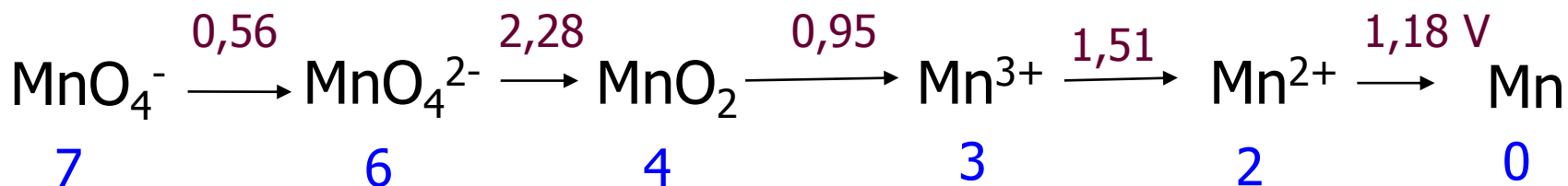
Diagramas de Latimer

Fornecem os **potenciais de redução** para compostos, de um mesmo elemento, onde aparece em diferentes estados de oxidação. São usados tanto para metais, como não-metais.

À esquerda coloca-se o composto no estado mais oxidado e na extrema esquerda o composto no estado mais reduzido.



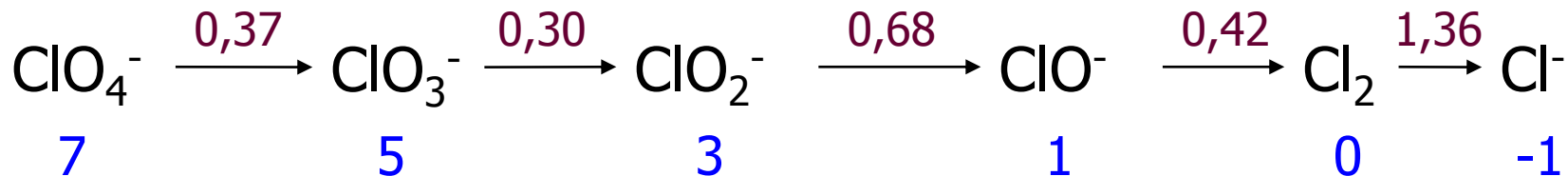
no. oxidação



no. oxidação

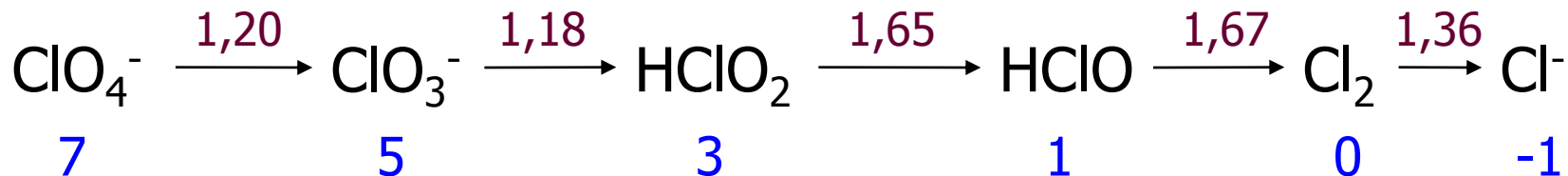
Diagramas de Latimer

Diagrama de Latimer para o cloro, em **solução básica**:



estados de oxidação

Diagrama de Latimer para o cloro em **solução ácida**:

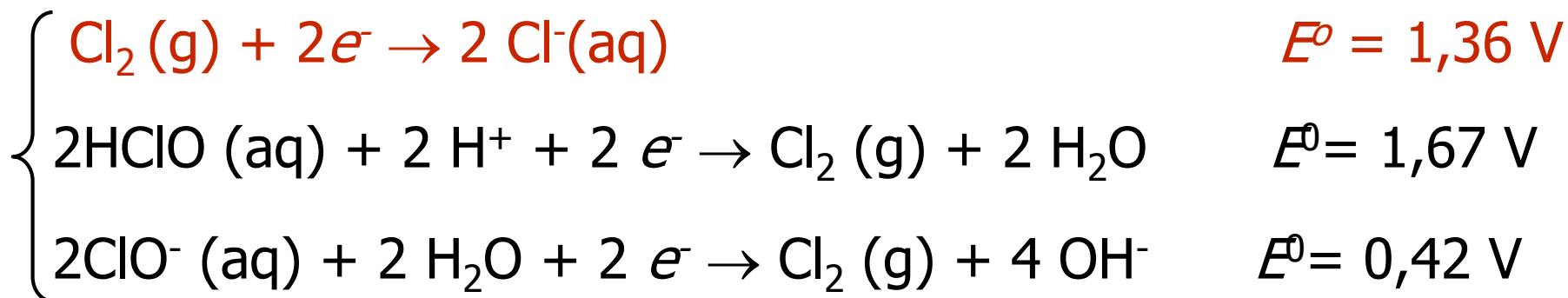
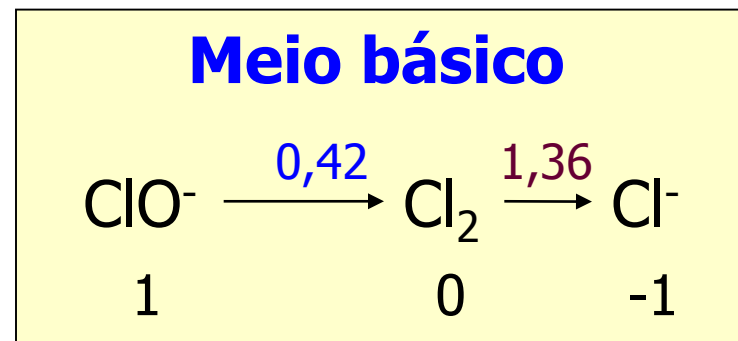
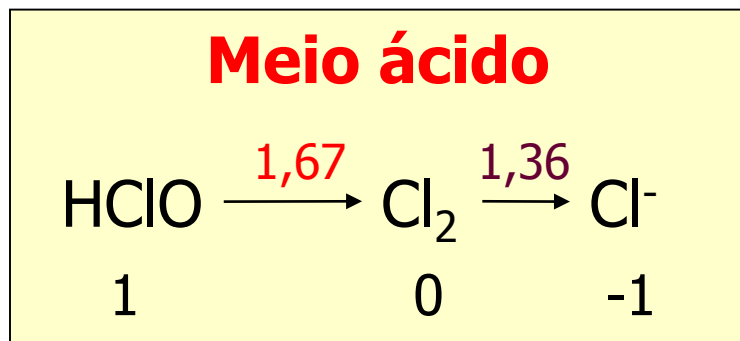


- em meio ácido, as reações de desproporcionamento tem menor tendência a ocorrer



Diagramas de Latimer

Por que os potenciais variam em meio ácido e básico?

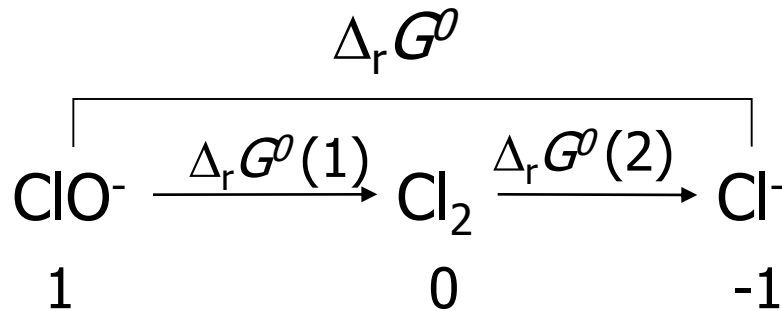


- ClO^- é agente oxidante mais forte em meio ácido ou básico?
- Cl_2 é agente oxidante mais forte em meio ácido ou básico?

Diagramas de Latimer

Espécies não adjacentes: Os potenciais padrão para um par envolvendo espécies com n_{ox} não adjacentes devem ser obtidos convertendo os potenciais para as energias de Gibbs.

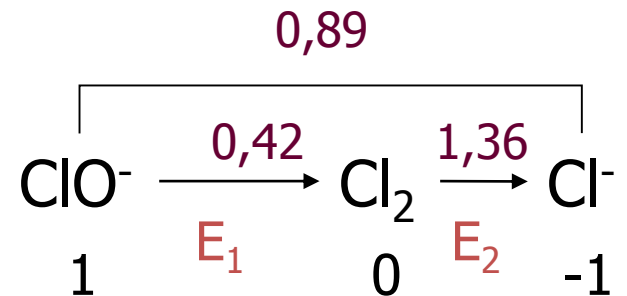
$$\Delta_r G^\circ = -n F E^\circ$$



$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ(1) + \Delta_r G^\circ(2)$$

$$-nFE^\circ = -n_1FE^\circ(1) + (-n_2FE^\circ(2))$$

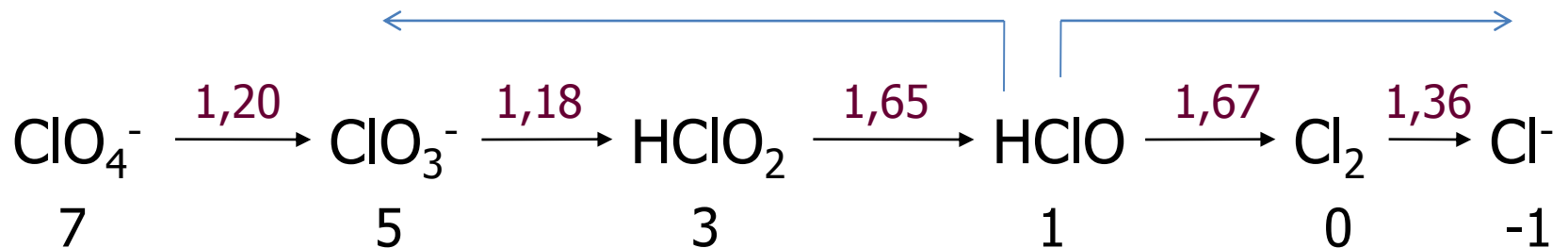
$$nE^\circ = n_1E^\circ(1) + n_2E^\circ(2)$$



$$E^\circ = \frac{E^\circ(1) + E^\circ(2)}{2} = 0,89 \text{ V}$$

Diagramas de Latimer

Diagrama de Latimer para o cloro, em **solução ácida**:



1. Qual o valor de E° para a **redução** de ácido hipocloroso (HClO) para cloreto em solução ácida aquosa?

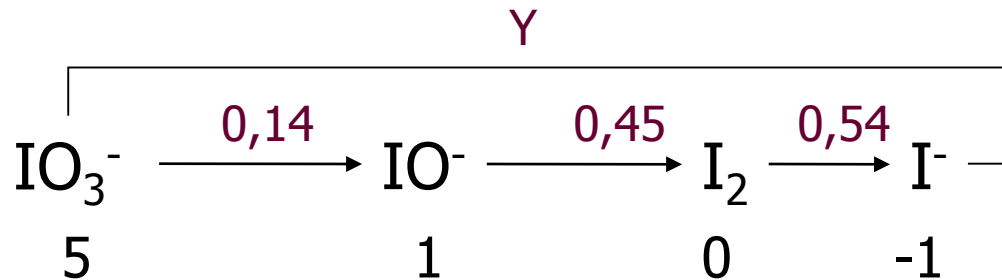
$$E^\circ = (1,67 + 1,36)/2 = + 1,52 \text{ V}$$

2. Qual o valor de E° para a **oxidação** de HClO para clorato (ClO_3^-) em solução ácida aquosa?

$$E^\circ = - \{(2 \times 1,65) + 2 \times 1,18\}/4 = -1,42 \text{ V}$$

Diagramas de Latimer

Diagrama de Latimer para o iodo, em **solução básica**:



1. Qual o valor de E° para a **redução** de iodato para iodeto em solução básica aquosa?

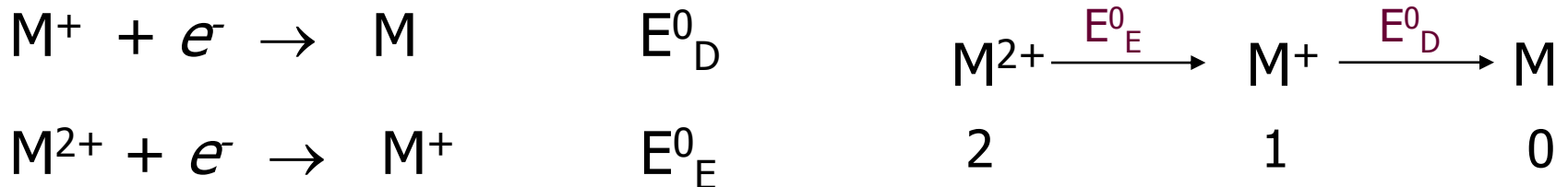
$$E^\circ = \{(4 \times 0,14) + 0,45 + 0,54\}/6 = 0,26 \text{ V}$$

Diagramas de Latimer

O DESPROPORCIONAMENTO



- Esta reação de desproporcionamento é espontânea se $E^{\circ}_R > 0$



$$E^{\circ}_R = E^{\circ}_D - E^{\circ}_E$$

Quando uma espécie química tem tendência termodinâmica a se desproporcionar?

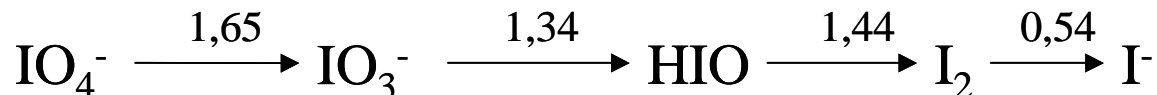
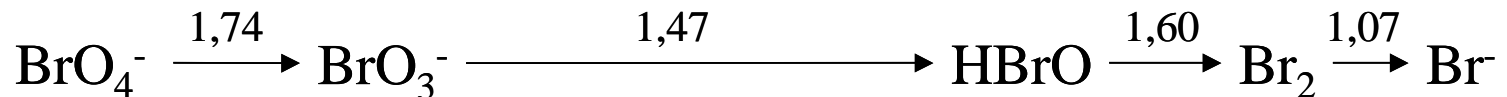
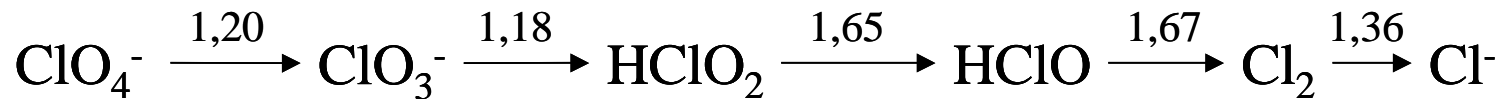
$$\text{se } E^{\circ}_D > E^{\circ}_E \rightarrow E^{\circ}_R > 0$$

Diagramas de Latimer

A reação de desproporcionamento dos íons hipohalatos levando à formação de íons haletos tende a ocorrer em meio ácido? Para qual haleto essa constante será maior?

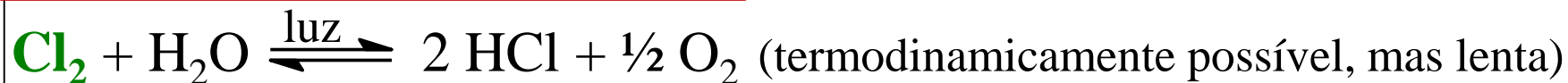
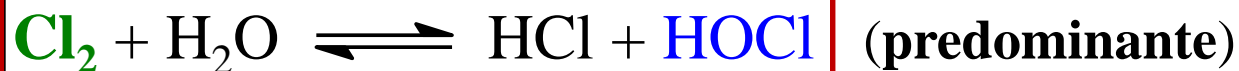
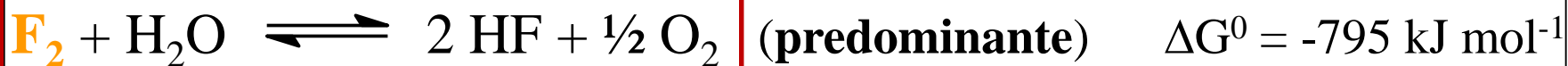


Soluções Ácidas

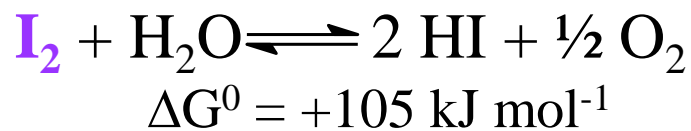
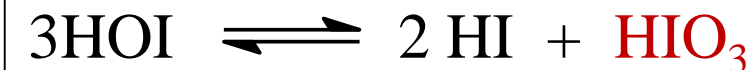
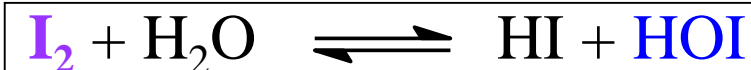


Reatividade frente à água

desproporcionamento



Diferenças de reatividade



Diagramas de Latimer

DESPROPORCIONAMENTO vs. COMPROPORCIONAMENTO

Portanto:

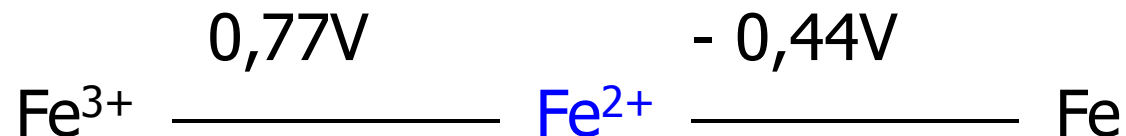


Porém, se:



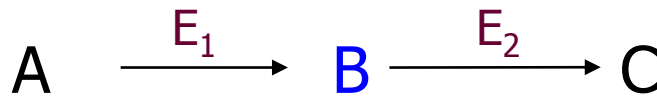
Diagramas de Latimer

Dado o diagramas de Latimer, em meio ácido, a 25°C:



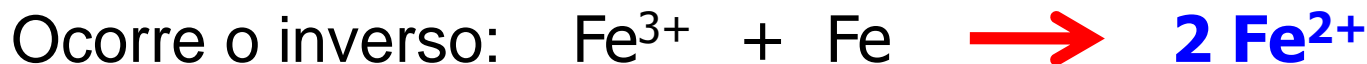
O que ocorre em uma solução de íons de Fe^{3+} se a ela for adicionado ferro metálico?

reação de comproporcionamento



$$E_2 < E_1$$

Espécie B é estável!!



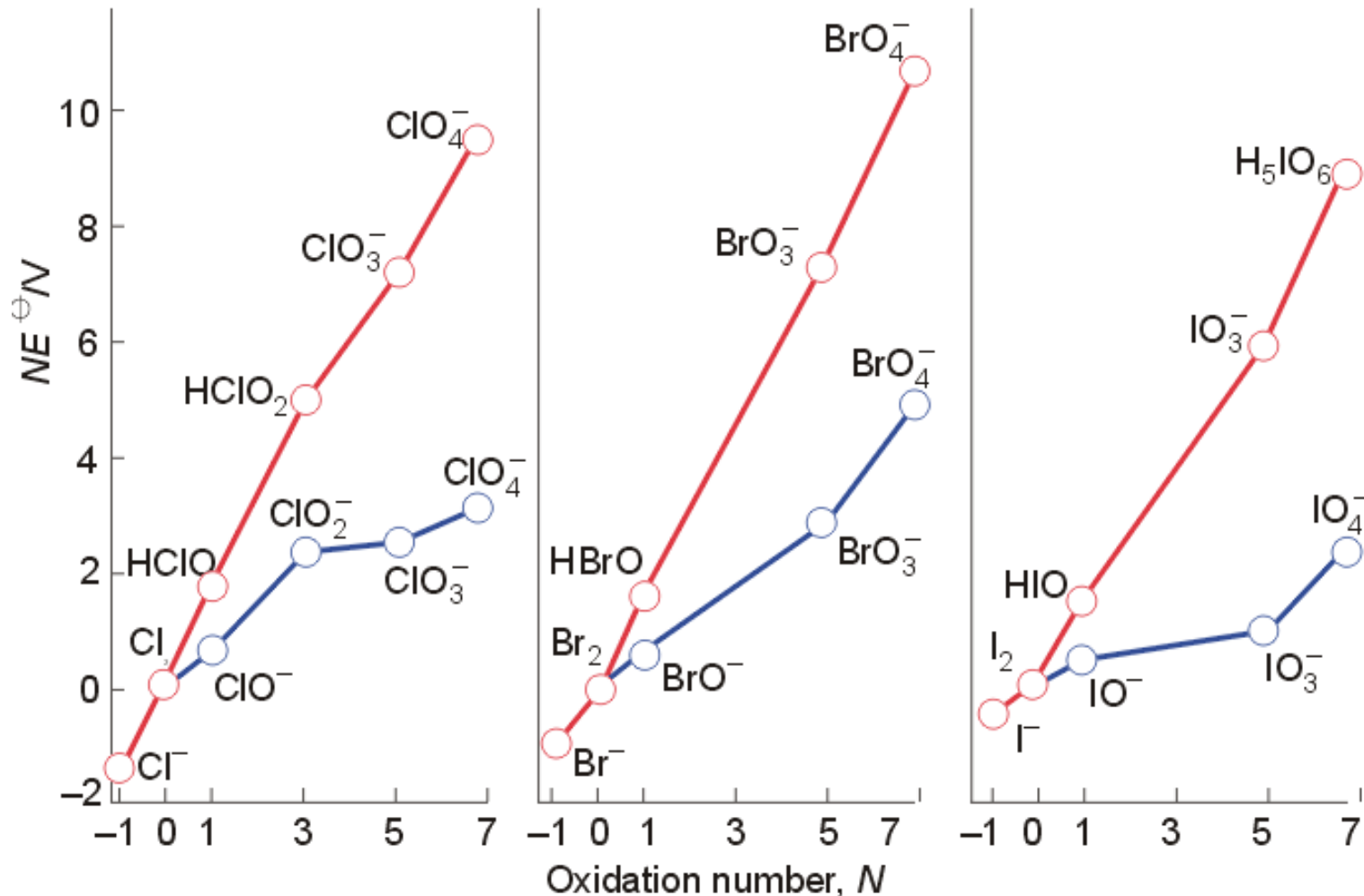
Todos os halogênios formam compostos que apresentam diferentes estados de oxidação:

Diagramas de Frost

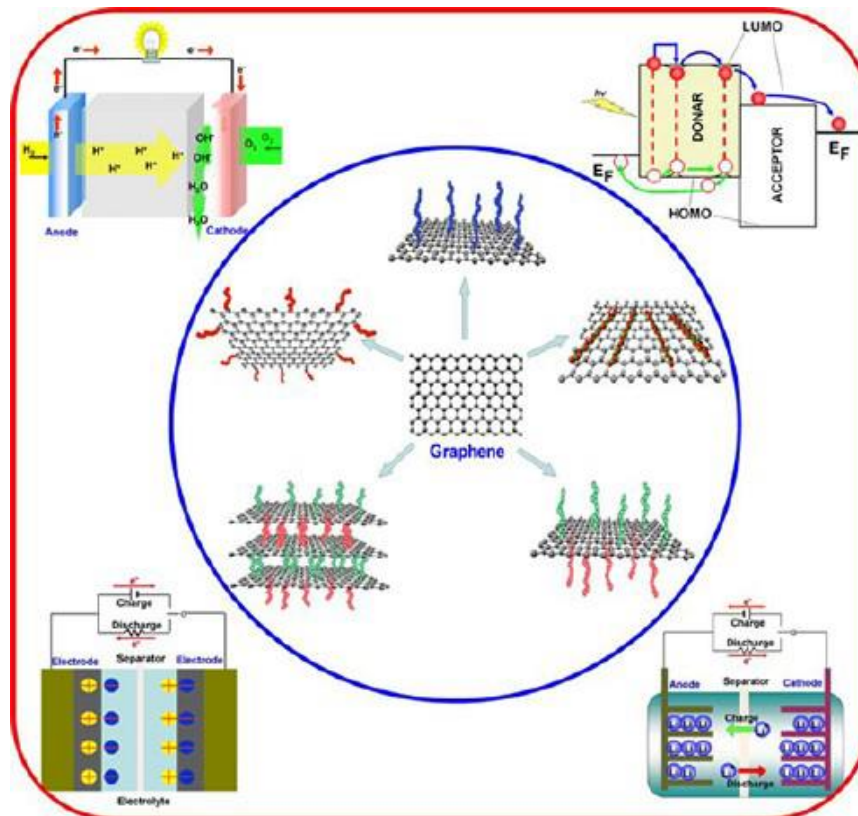
correlacionam potencial de redução com número de oxidação para elementos de um mesmo grupo

NE° , em Volts

onde N = número ou estado de oxidação
 E° é o potencial padrão de redução

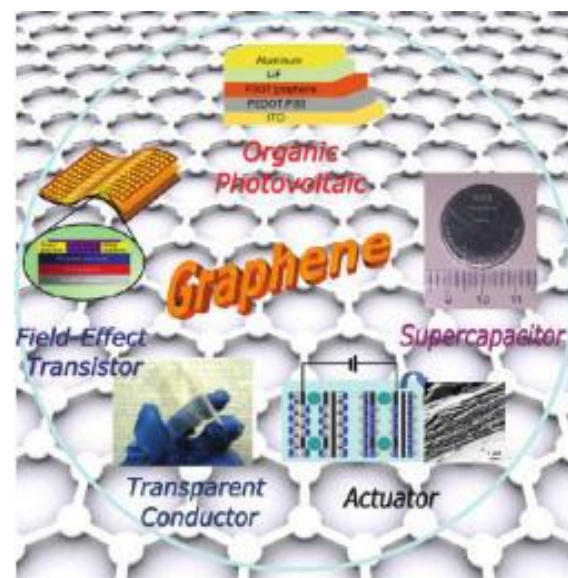
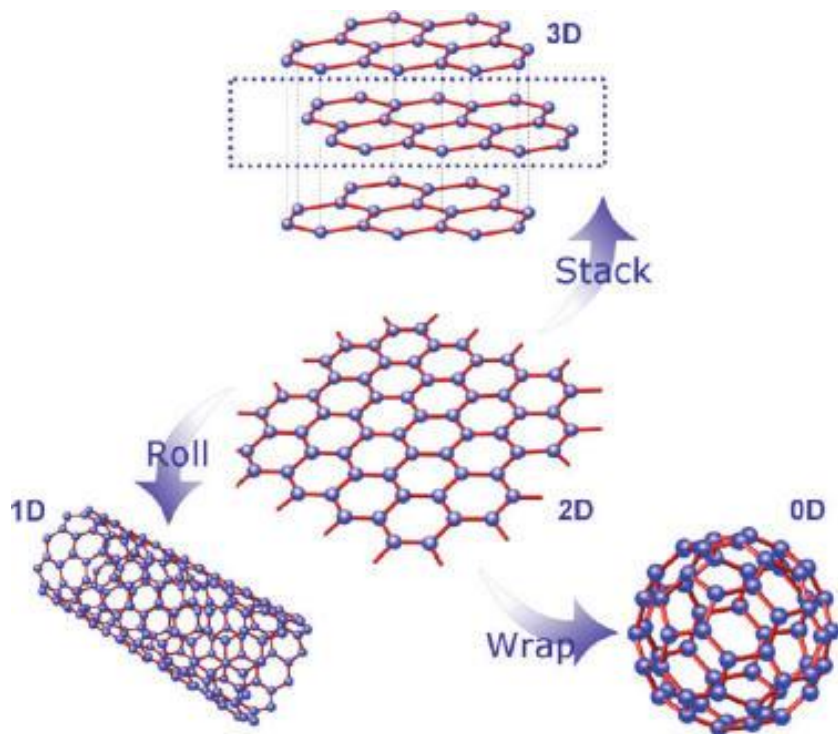


1. A **Química Inorgânica do Carbono**
2. Carbonatos, oxalatos,
3. Alotropia do Carbono: Fullerenos, Nanotubos de carbono, Grafenos

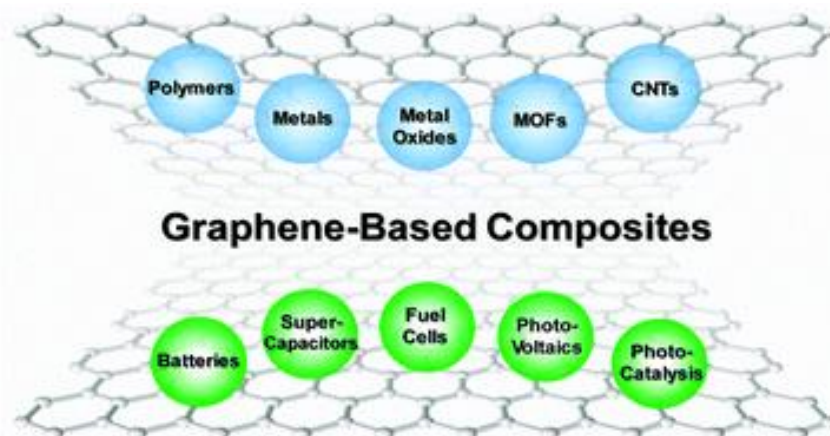


Functionalization of Graphene for Supercapacitors and Batteries

Focusing on Energy and Optoelectronic Applications: A Journey for Graphene and Graphene Oxide at Large Scale



Graphene is the basic building block for other carbon allotropes



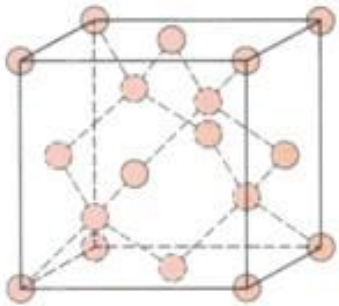
Alótropos de Carbono



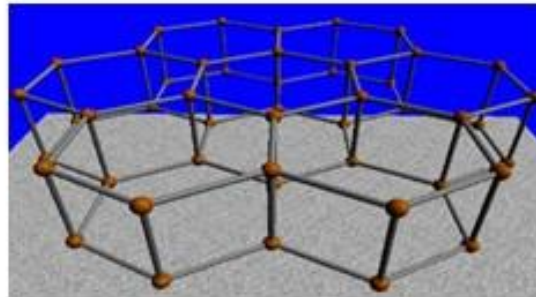
Diamante Bruto e Lapidado



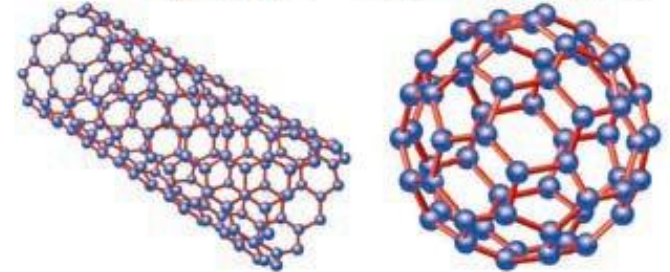
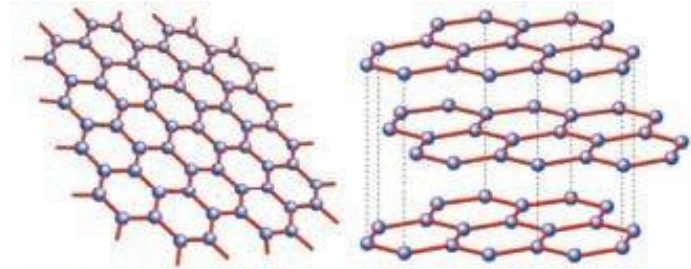
Minério de Grafite



Estrutura do Diamante

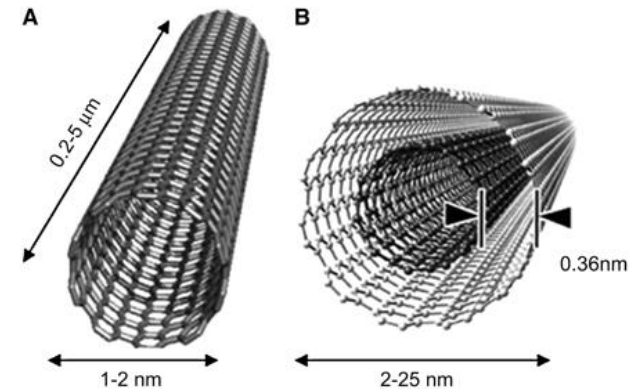
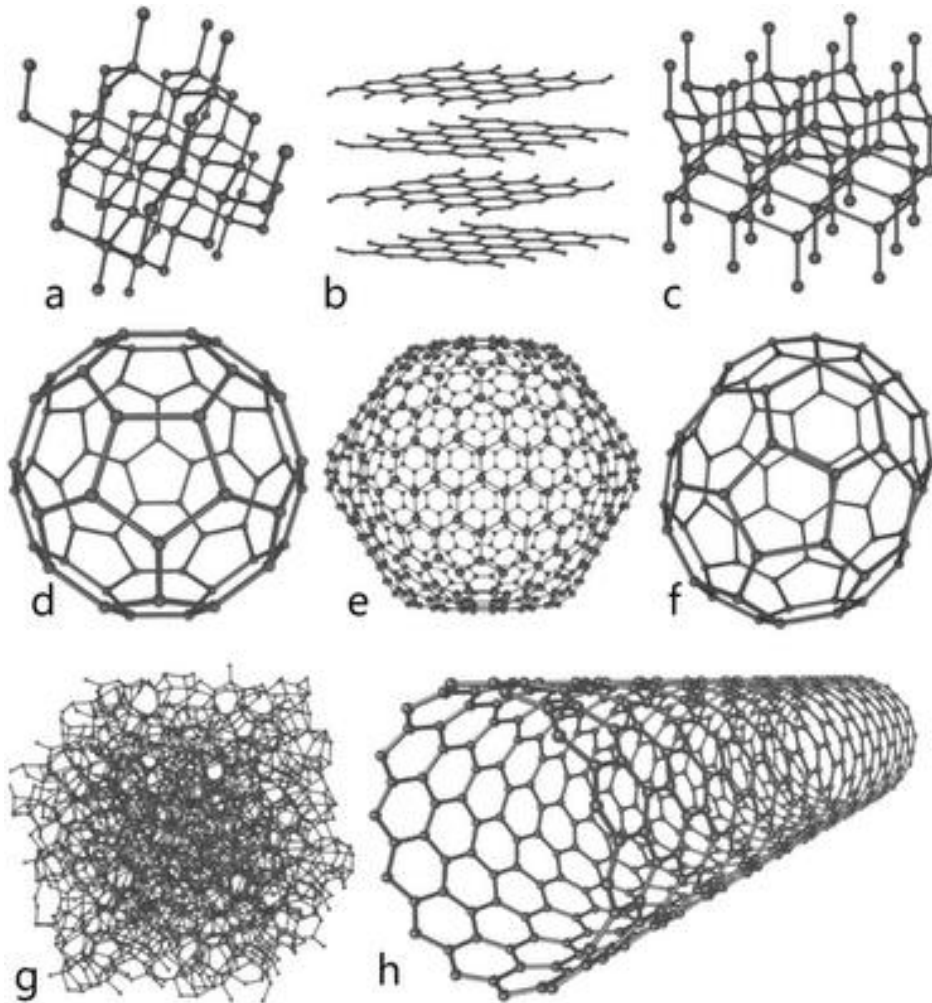


Estrutura do Grafite



O **carbono** pode ser encontrado em diversas formas alotrópicas, com estruturas e, portanto, propriedades bastante diferentes.

Alótropos do Carbono



- A – diamante
- B – grafite
- C – Lonsdaleíta*
- D – fulereno C60
- E- fulereno C540
- F - fulereno C70
- G- carbono amorfo
- H- nanotubo de carbono

* homenagem prestada à Kathleen Lonsdale

Alotropia

GRAFITE x DIAMANTE

⇒ composição: carbono

⇒ propriedades físicas muito diferentes



Diamante

- ✓ alto índice de refração / transparente
[preto (industrial); azul (c/Al)]
- ✓ extremamente inerte – elevada durabilidade
- ✓ ligações covalentes fortes
⇒ PF = 4000°C

⇒ muito duro (10 escala Mohs)

⇒ isolante elétrico

✓ **brocas**
✓ **abrasivos**

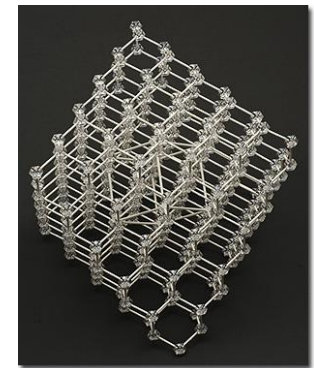
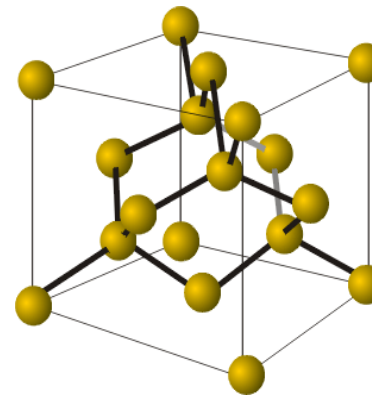
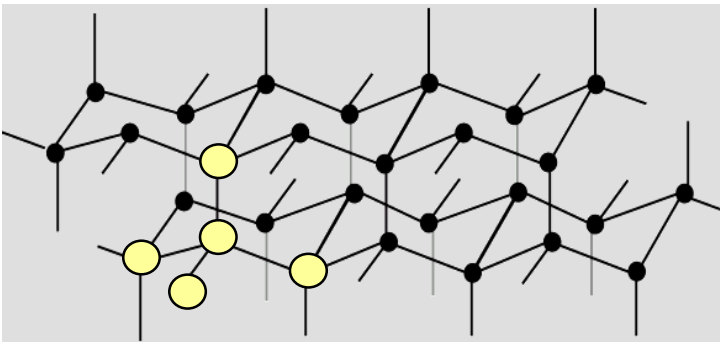
Diamante - Estrutura rígida, covalente, tridimensional

✓ cada átomo de C está ligado a outros 4 átomos de carbono (C-C = 1,54 Å) por ligações simples nos vértices de um tetraedro regular

⇒ tetraedros ligados uns aos outros

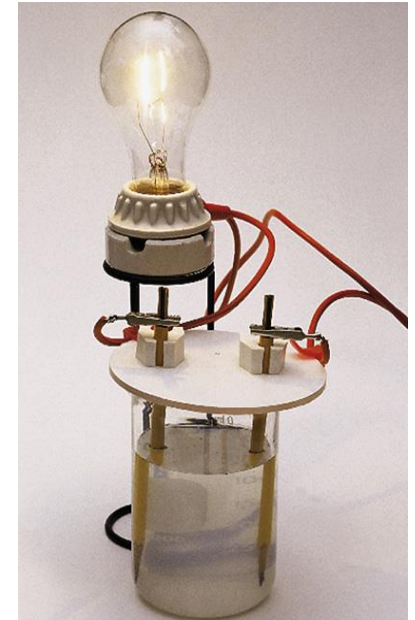
⇒ célula unitária → cúbica

hibridização sp^3



Grafite

- ✓ baixo índice de refração – preto
- ✓ brilho metálico
- ✓ mole
- ✓ insolúvel
- ✓ condutor elétrico



- ✓ Estrutura lamelar - *camadas planas de átomos de C*
 - ↳ cada átomo de C tem 3 vizinhos (1,42 Å) formando hexágonos ⇒ **hibridização sp^2**
 - ↳ ligações simples + ligações π deslocalizadas por toda a camada – *propriedades condutoras*

Grafite é termodinamicamente mais estável que **diamante**

✓ Processo inverso



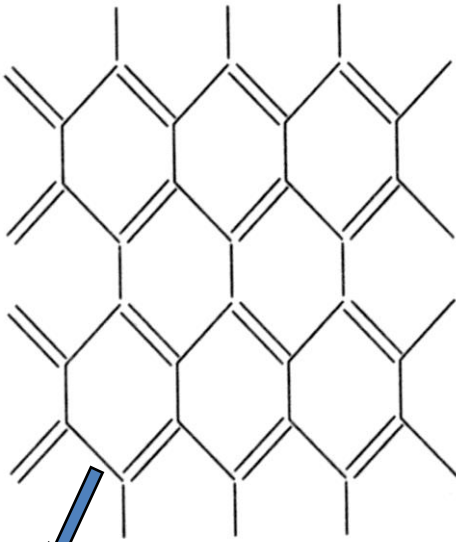
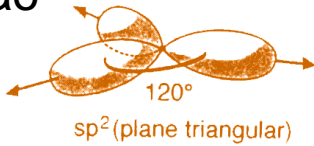
⇒ requer condições extremas

$T \approx 1800^{\circ}\text{C}$ / $P \approx 10 \text{ kbar}$ / catalisador Ni

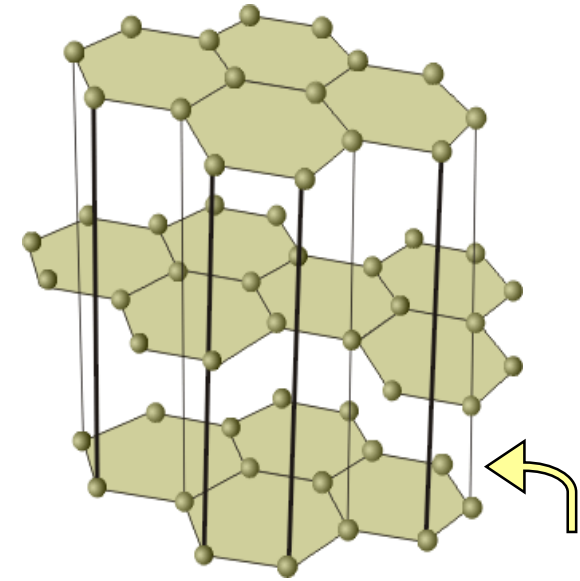
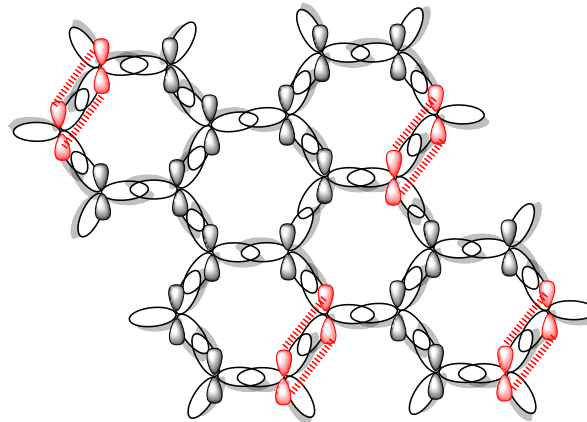
Existem métodos menos extremos para transformar **grafite** em **diamante** ⇒ por deposição de vapores e processos hidrotérmicos (a partir de CH_4) pode-se obter filmes de diamantes

Grafite

hibridização



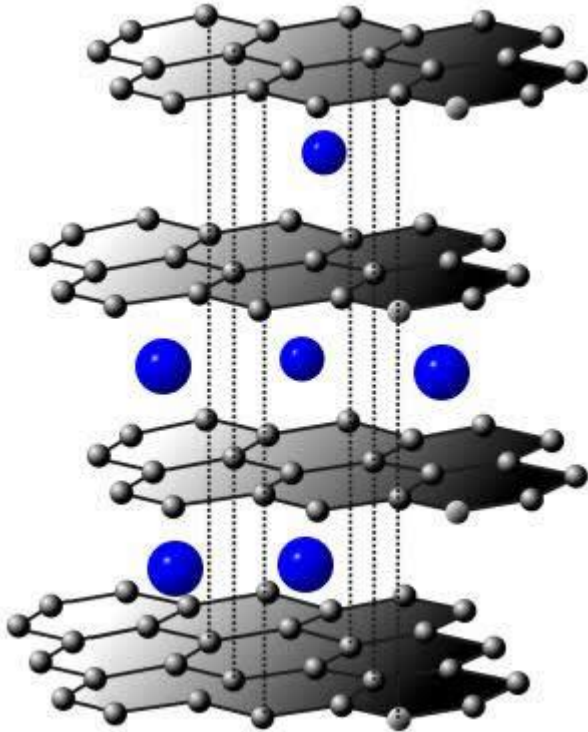
Dist C-C = 1,42 Å



✓ ligações entre as camadas são fracas (distância interplanar 3,35 Å)
⇒ lacuna de van der Waals

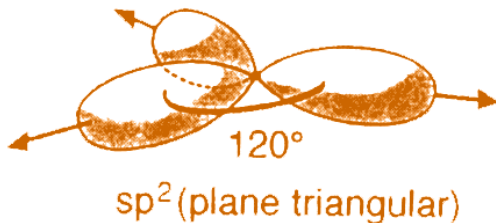
Mais recentemente, foram isolados os grafenos

Compostos de inserção ou intercalação

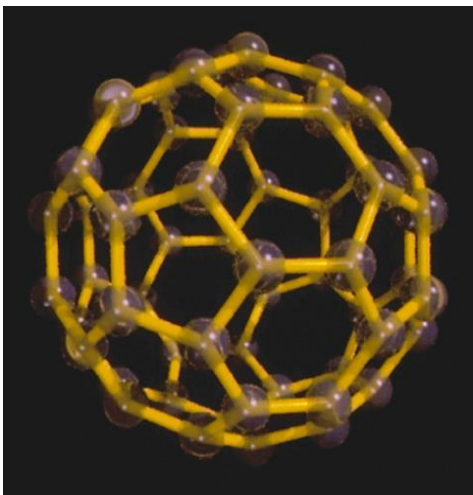


Devido a sua estrutura em camadas (resultado da **hibridização sp^2** do carbono) pode-se inserir diferentes moléculas e íons entre os planos. Por exemplo:

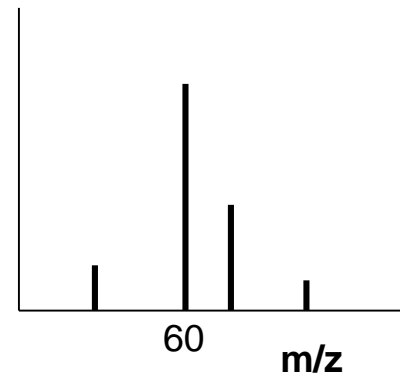
Esses **novos materiais** obtidos apresentam **propriedades diferentes do grafite**, e têm interesse como materiais funcionais, isto é, que desempenham funções desejáveis.



hibridização sp^2



Fulereno, C_{60}



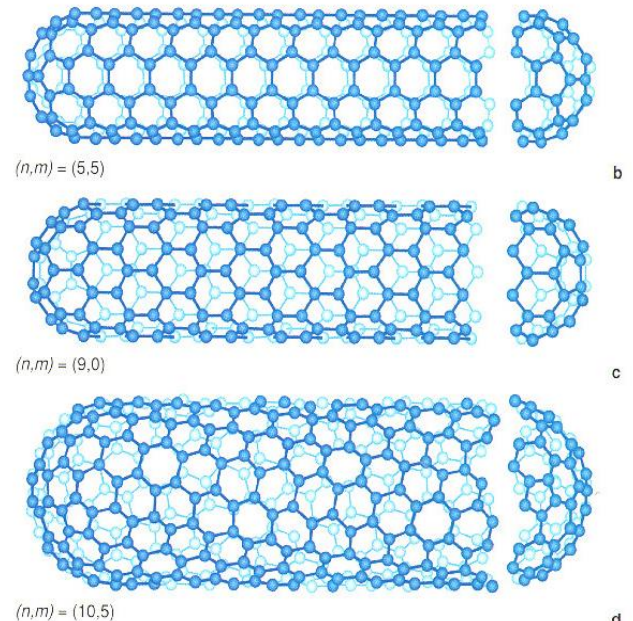
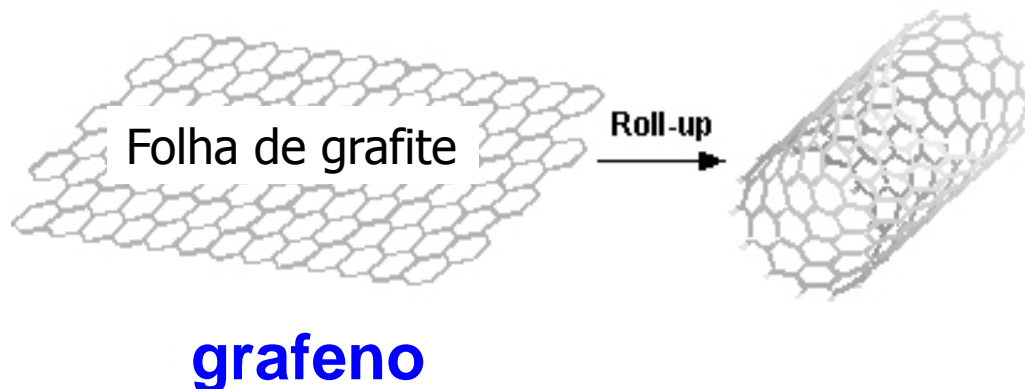
- ✓ São compostos covalentes
- ✓ Buckminster fullereno (em homenagem a Buckminster Fuller)
- ✓ Nova forma de carbono molecular só foi descoberta nos anos 80
- ✓ Uma descarga elétrica entre eletrodos de carbono em atmosfera inerte forma uma quantidade grande de fuligem, mas também quantidades significativas de C_{60} e quantidades menores de C_{70} , C_{76} e C_{84} .
 - ⇒ nos anos 90 – descoberta de depósitos naturais (Austrália, Nova Zelândia, América do Norte)

Nanotubos de carbono

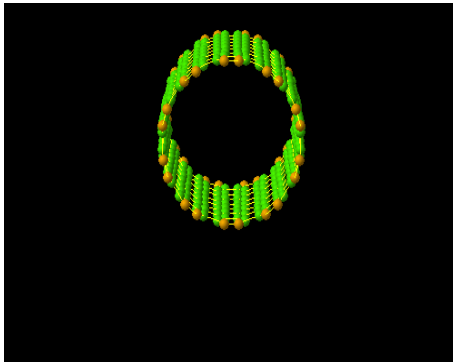
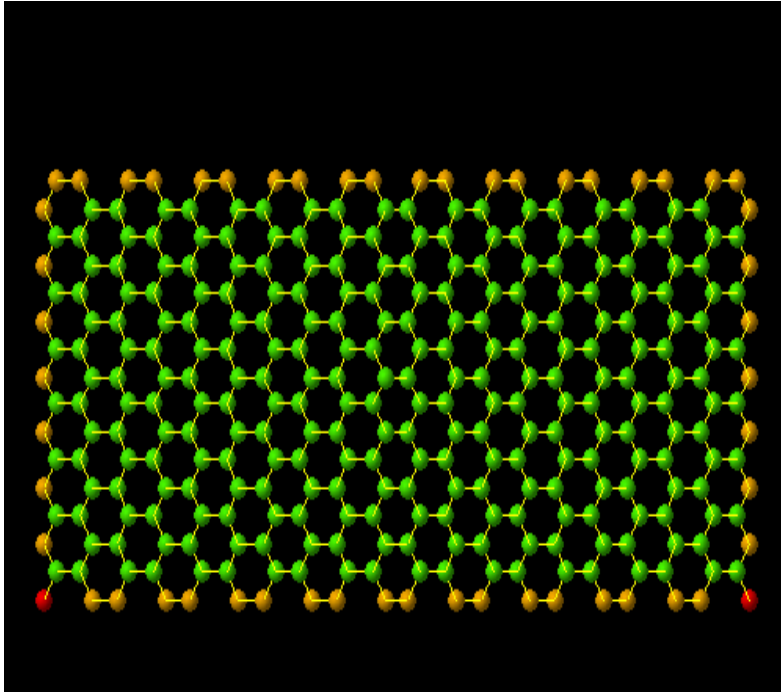
✓ **Descobertos em 1991**

***Novas propriedades :**

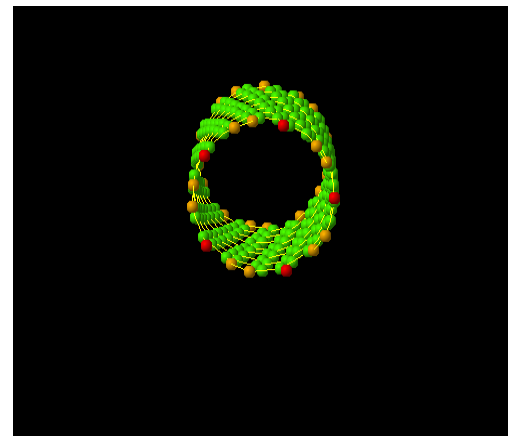
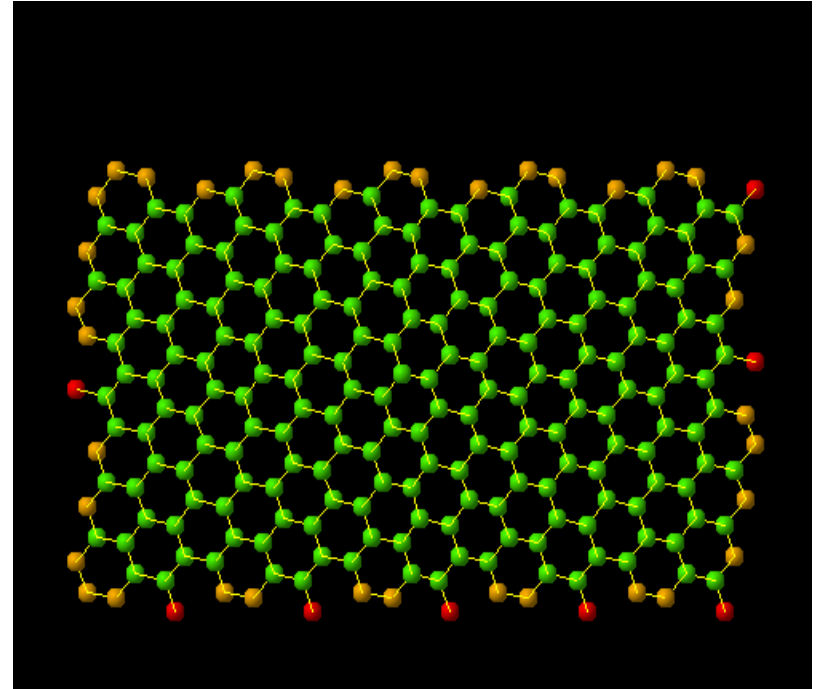
- pode ser **metálico** ou **semicondutor** - condutividade elétrica do cobre (com 1/6 da densidade) ou do silício;
- resistência mecânica (maior que a do aço!);
- leve e flexível;
- condutividade térmica do diamante;

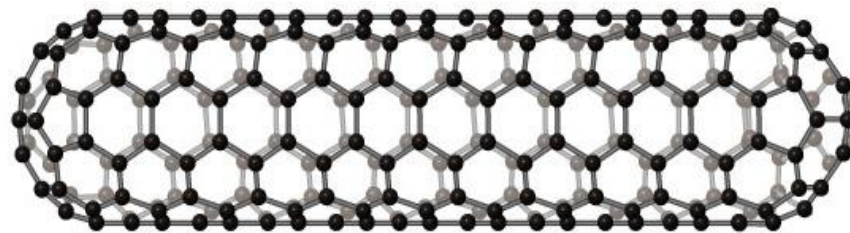
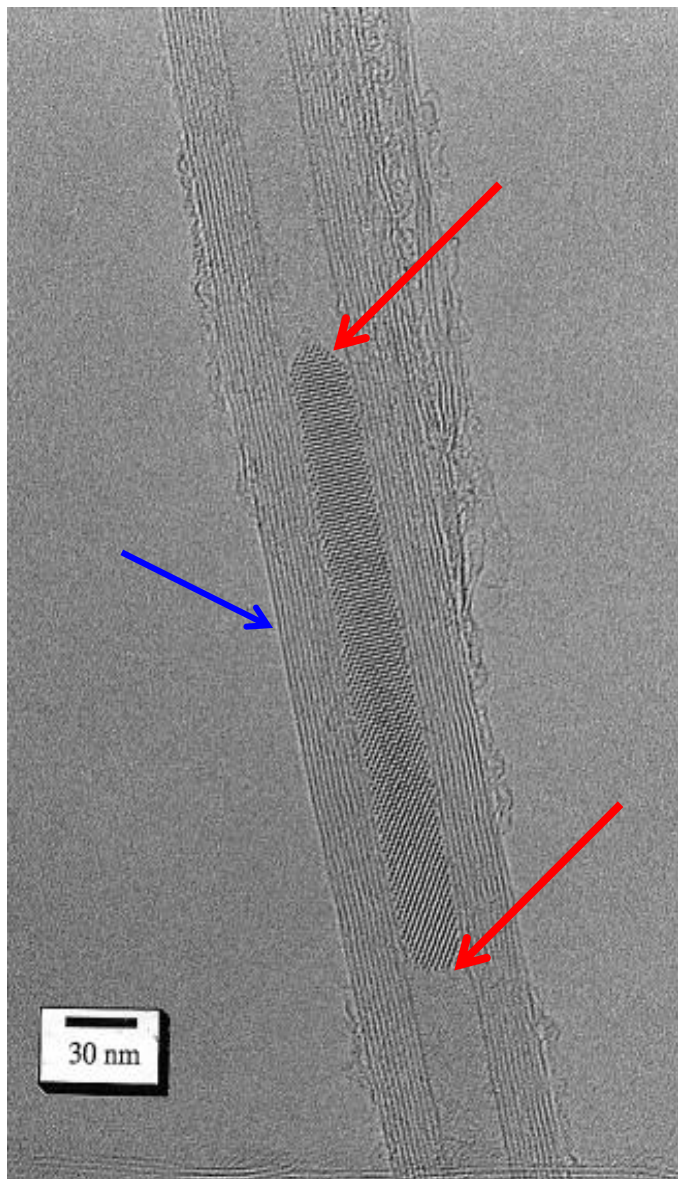


metálico

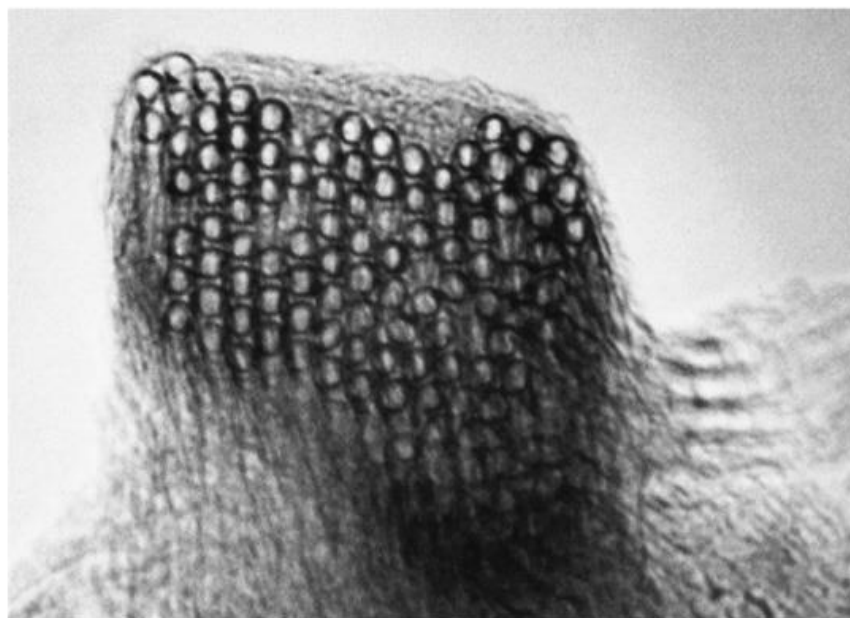


semiconductor





(a)

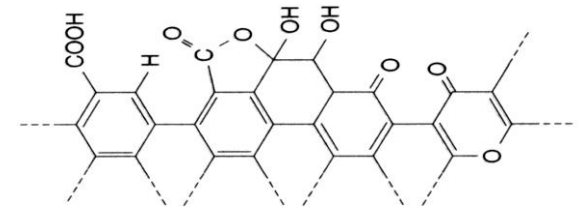
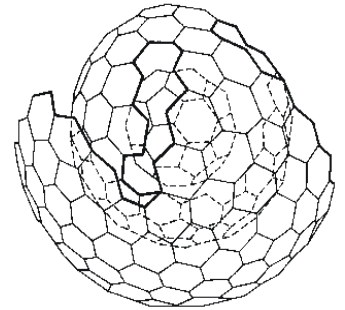


(b)

Microscopia eletrônica de óxido de samário(III) dentro do nanotubo de carbono

Carbono parcialmente cristalino

- ✓ Coque -pirólise do carvão na ausência de ar ou destilação de óleos pesados.
- ✓ Fibra de carbono -pirólise controlada de fibras asfálticas ou sintéticas
- ✓ Negro de Fumo (fuligem)- Combustão de hidrocarbonetos provenientes do gás natural ou petróleo sob condições deficientes de oxigênio
- ✓ **Carbono ativado**-Produzido pela pirólise controlada de compostos orgânicos



Carbono Ativado ou carvão ativo



Devido ao seu alto grau de [microporosidade](#), **1 grama de carbono ativado tem uma área superficial de 500 m²** (cerca de 1/10 do tamanho de um campo de futebol), conforme determinado por exemplo por [absorção de gás nitrogênio](#).

Activated carbon is carbon produced from carbonaceous source materials like nutshells, [peat](#), [wood](#), [coir](#), [lignite](#), [coal](#) and [petroleum pitch](#). It can be produced by one of the following processes:

Physical reactivation: The precursor is developed into activated carbons using gases. This is generally done by using one or a combination of the following processes:

Carbonization: Material with carbon content is [pyrolyzed](#) at temperatures in the range 600–900 °C, in absence of oxygen (usually in inert atmosphere with gases like [argon](#) or [nitrogen](#))

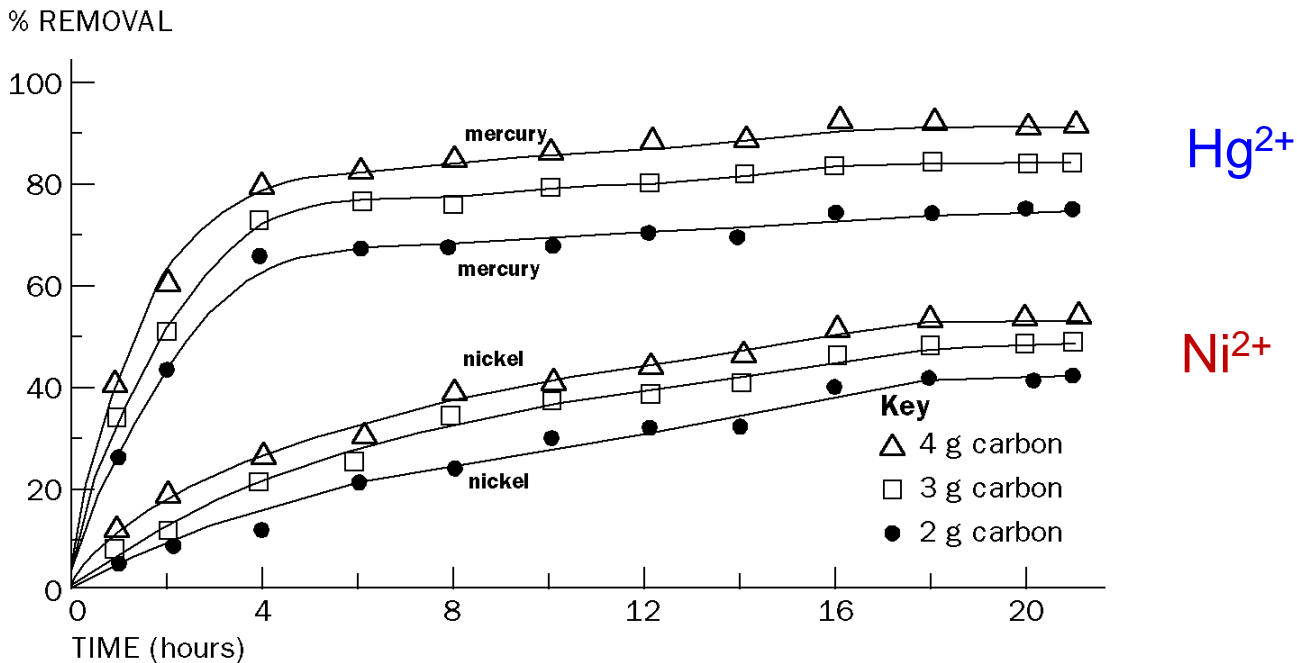
Activation/Oxidation: Raw material or [carbonized](#) material is exposed to oxidizing atmospheres ([carbon dioxide](#), oxygen, or steam) at temperatures above 250 °C, usually in the temperature range of 600–1200 °C.

Chemical activation: Prior to carbonization, the raw material is impregnated with certain chemicals. The chemical is typically an [acid](#), strong [base](#), or a [salt](#) ([phosphoric acid](#), [potassium hydroxide](#), [sodium hydroxide](#), [calcium chloride](#), and [zinc chloride 25%](#)). Then, the raw material is carbonized at lower temperatures (450–900 °C). It is believed that the carbonization / activation step proceeds simultaneously with the chemical activation. Chemical activation is preferred over physical activation owing to the lower temperatures and shorter time needed for activating material.

Adsorção de íons de níquel e mercúrio, a partir de água potável simulada (*drinking water*) (2 mg/L), por carbono ativado

Figure 2

Effect of variable times on the adsorption of mercury and nickel on granular activated carbon using different carbon doses

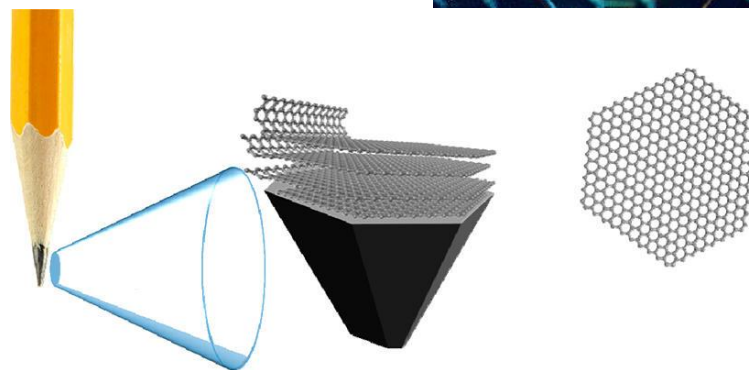
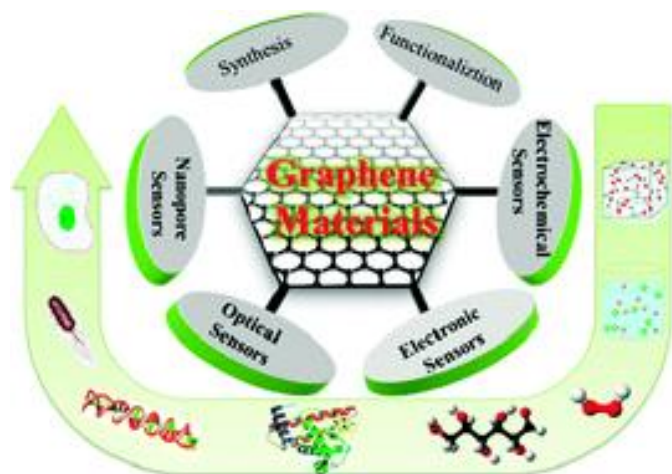


Atualmente, têm ganho bastante destaque na indústria os materiais denominados **grafenos**.

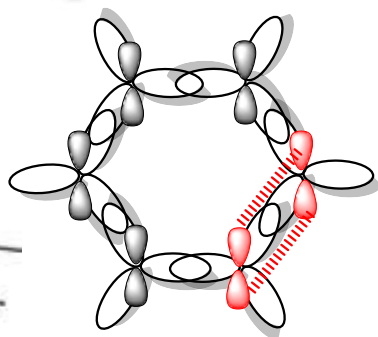
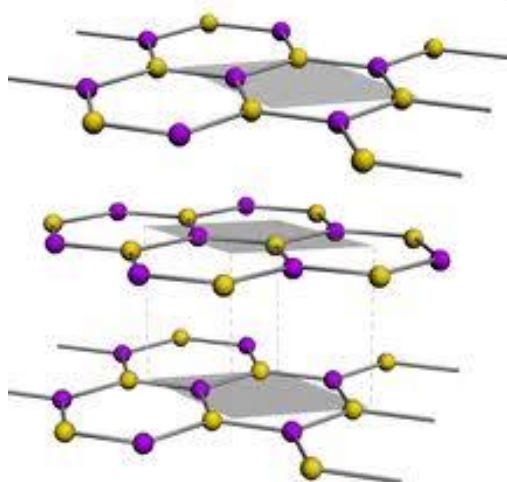
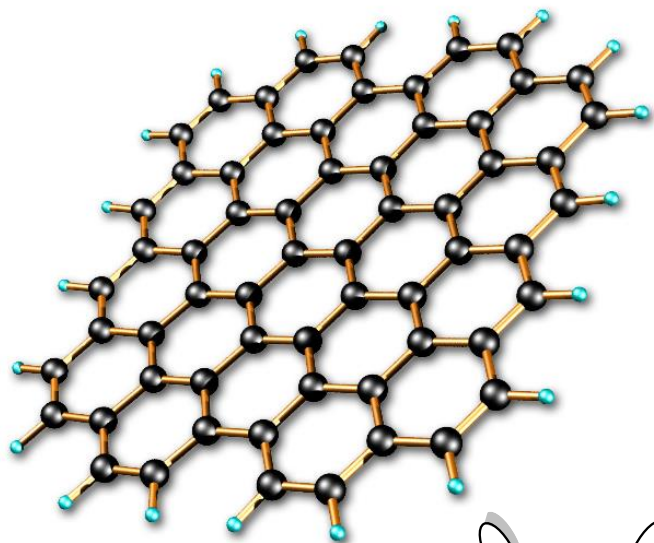
É o material mais fino conhecido na Terra, é também o material mais resistente (forte), um dos melhores condutores térmicos e melhor condutor elétrico que o metal cobre.

Sua estrutura de C hexagonal, sua espessura corresponde a uma única camada.

É o material mais impermeável conhecido, e que interage com o espectro todo (inteiro) da Luz.



Grafeno



Grafeno (*graphene*) é a forma cristalina bidimensional do carbono: corresponde a uma única camada de átomos de carbono arranjados em hexágonos interligados, num plano.

Como um cristal, o grafeno bidimensional é diferente (dissimilar) de materiais tridimensionais como silicone. Os elétrons no grafeno movem-se praticamente sem colisões até grandes distâncias, mesmo à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). Como consequência, a habilidade desses elétrons para conduzir a corrente elétrica é 10 a 100 vezes maior que a de semicondutores. Esta propriedade torna o **grafeno um candidato muito promissor para futuras aplicações eletrônicas.**

A **área superficial**, Brunauer –Emmet -Teller (**BET**) de algumas camadas de grafeno está na faixa de **270 a 1550 m₂/g.**

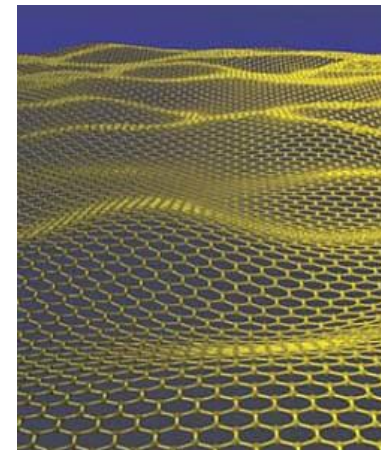
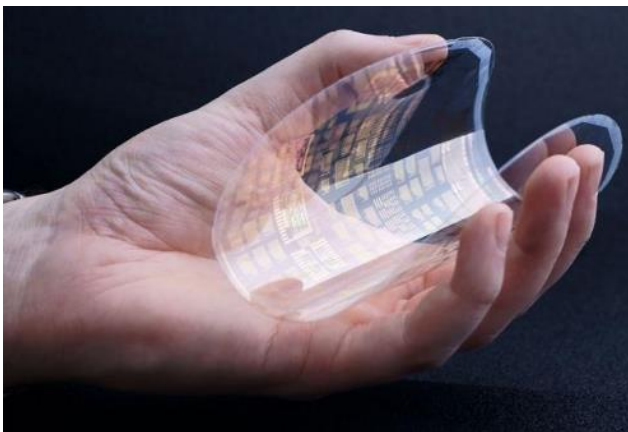
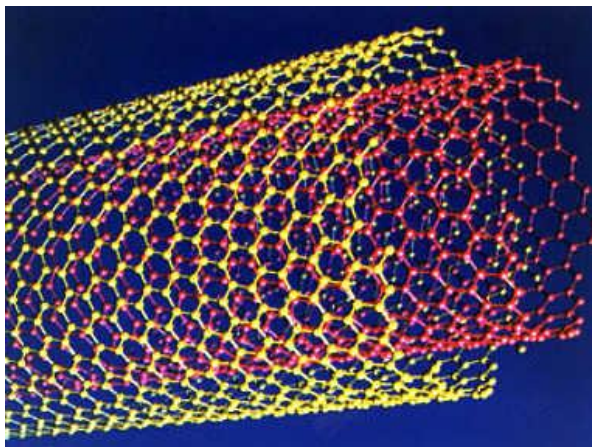


O **Prêmio Nobel de Física de 2010** foi atribuído a dois cientistas de origem russa, o holandês **Andre Geim** e o russo-britânico **Konstantin Novoselov**, que com um pedaço de fita adesiva e um lápis comum e corrente descobriram o grafeno, uma forma revolucionária do grafite, que promete transformar a eletrônica (Univ. de Manchester,UK).

Nanotubos (duplos) de carbono com folhas de Grafeno

O **Grafeno** possui características muito peculiares que o tornam diferente de tudo o que se conhece:

- Pode ser feito com a espessura de apenas um átomo;
- Apesar de ultra fino, apresenta resistência mecânica muito grande (cerca de 200 vezes mais resistente que o aço estrutural);
- É excelente condutor de eletricidade, ou seja, tem baixa resistividade elétrica;
- Também é um fantástico condutor de calor;
- É praticamente transparente.





Graphene Institute, at University of Manchester

Foto: Ana Ferreira

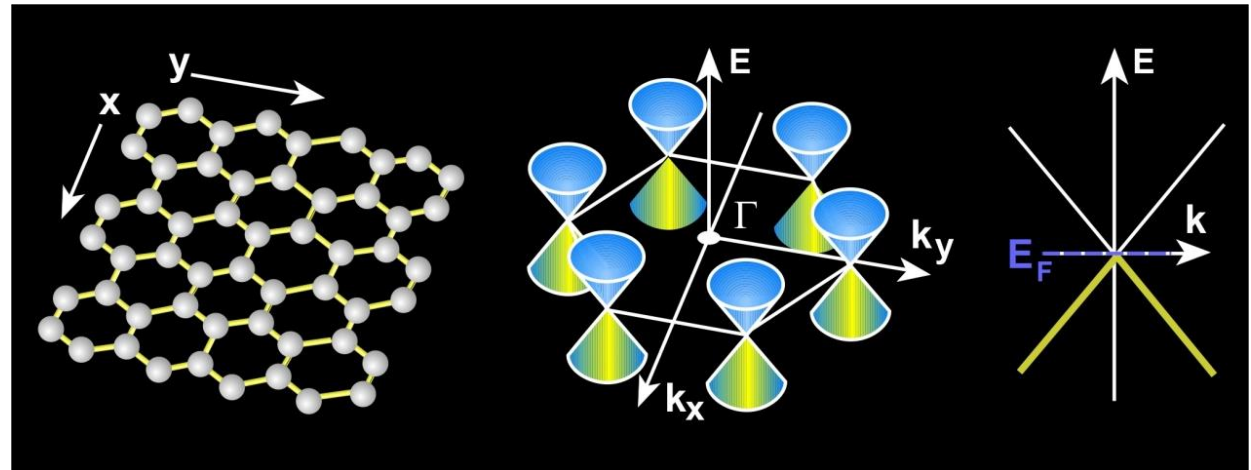
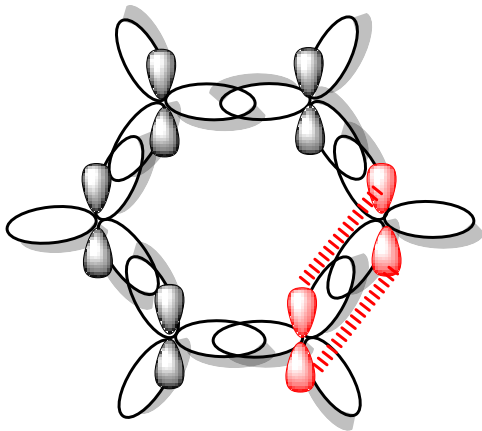
Grafeno - sua estrutura consiste de folhas [planares](#) de átomos de carbono que se ligam por orbitais híbridos sp^2 que estão densamente empacotados (rede cristalina tipo favo-de-mel).^[1] O termo *grafeno* foi cunhado como uma combinação de [grafite](#) e o sufixo **-eno** por [Hanns-Peter Boehm](#),^[2] que descreveu folhas com uma simples camada de carbono em 1962.^[3] Sua forma cristalina ou "fragmentar" consiste de várias folhas de grafeno empilhadas. O comprimento da ligação carbono-carbono no grafeno é de ~ 0,142 nm.^[4] Folhas de grafeno interagem entre si e formam o [grafite](#) com espaçamento interplanar de 0,335 nm, o que significa que 3 milhões de folhas de grafeno teriam cerca de 1 mm de espessura.

Grafeno é o elemento estrutural fundamental para vários [alótropos de carbono](#), incluindo grafite, [carvão](#), [nanotubos de carbono](#) e [fulerenos](#). O grafeno pode ser considerado como uma molécula aromática extremamente grande, um caso limite da família dos [hidrocarbonetos aromáticos policíclicos](#).

O [Prêmio Nobel de Física](#) em 2010 foi dado a Sir [Andre Geim](#) e Sir [Konstantin Novoselov](#) "por experimentos fundamentais referentes ao material bidimensional grafeno".^[5]

1. Geim, A. K. and Novoselov, K. S. (2007). "[The rise of graphene](#)". *Nature Materials* **6** (3): 183–191.
2. H. P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp (1994). "Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds". *Pure and Applied Chemistry* **66** (9): 1893–1901. [doi:10.1351/pac199466091893](#)
5. The **Nobel Prize in Physics 2010** was awarded jointly to **Andre Geim and Konstantin Novoselov** "for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"

As propriedades eletrônicas não-usuais do Grafeno vêm do fato de que o átomo de carbono tem 4 elétrons, três dos quais estão participando de ligações com seus átomos vizinhos de C. Entretanto, o 4o. elétron, não-ligado, está localizado em orbitais que se estendem verticalmente acima e abaixo do plano (formado pelas ligações entre orbitais hibridizados sp^2) e esses elétrons estão delocalizados por toda a folha do grafeno. Os elétrons hibridizados interagem com o campo elétrico periódico (repetido) da rede cristalina hexagonal.

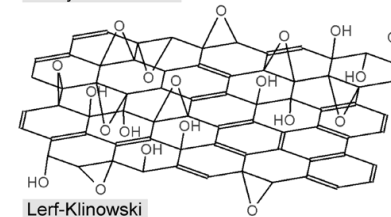
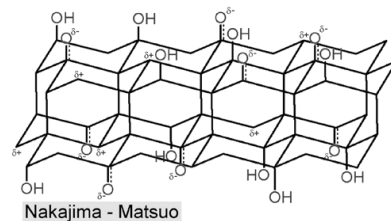
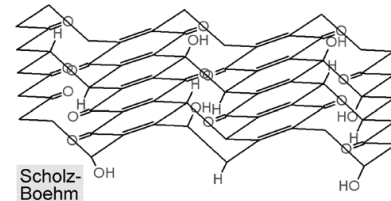
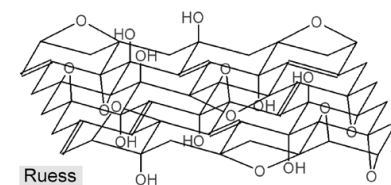
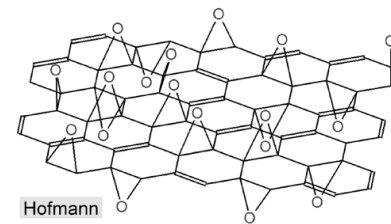
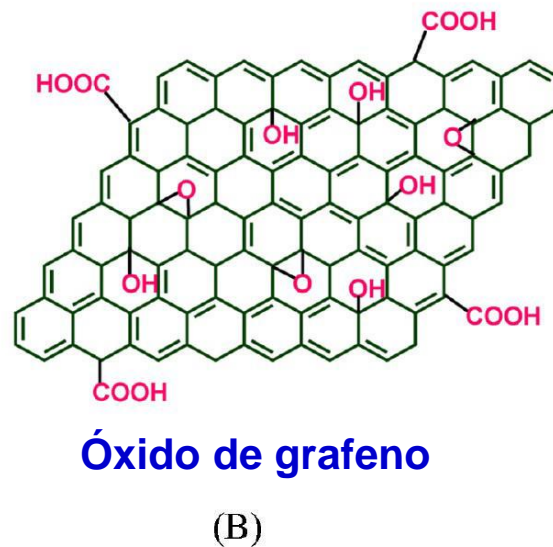
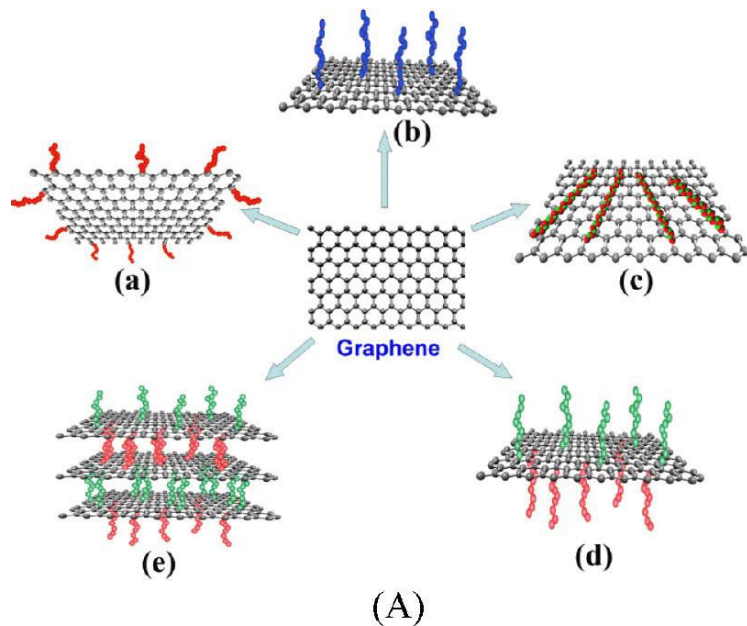


Graphene's honeycomb lattice of carbon atoms. Middle: The band structure of graphene. Valence and conduction bands touch at the outskirts of the first Brillouin zone and have a cone shape. The linear dispersion (right) has profound consequences. Electrons and holes can not be described by Schrödinger's equation. The charge carriers are rather **massless Dirac fermions** with an effective velocity equal to 1/300 of the velocity of light.

Métodos de Preparação

Grafeno pode ser preparado usando 4 métodos diferentes [84]. O primeiro deles é por **deposição química de vapor** (*chemical vapor deposition*, CVD) e por crescimento epitaxial, como na decomposição de etileno em superfícies de níquel. Um segundo método é por **exfoliação do grafite**, também conhecido como método “fita durex” (‘scotch tape’ ou ‘peel-off’). Um terceiro método consiste em **crescimento epitaxial em superfícies eletricamente isolantes**, como carbetto de silício (SiC), e ainda um quarto método é pela **redução do óxido de grafeno**, em solução.

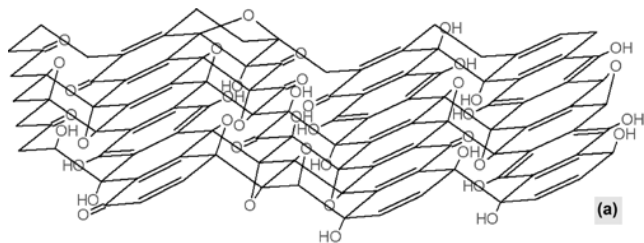
Os **grupos funcionais** ligados ou introduzidos no grafeno podem ser desde **pequenas moléculas** a **cadeias poliméricas**. A funcionalização química do grafeno é particularmente atrativa porque pode **umentar sua solubilidade** e sua processabilidade (manuseio/ **umenta interações com polímeros orgânicos**). Tem sido descrito na literatura a **aminação de grafeno**, sua **esterificação** e sua **modificação eletroquímica**, usando líquidos iônicos.



Estruturas anteriormente propostas para o óxido de grafeno

Functionalization of Graphene for Efficient Energy Conversion and Storage

ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH 46 (2013) 31-42.



New Structure Model of Graphene Oxide: (a) Surface Species and (b) Folded Carbon Skeleton

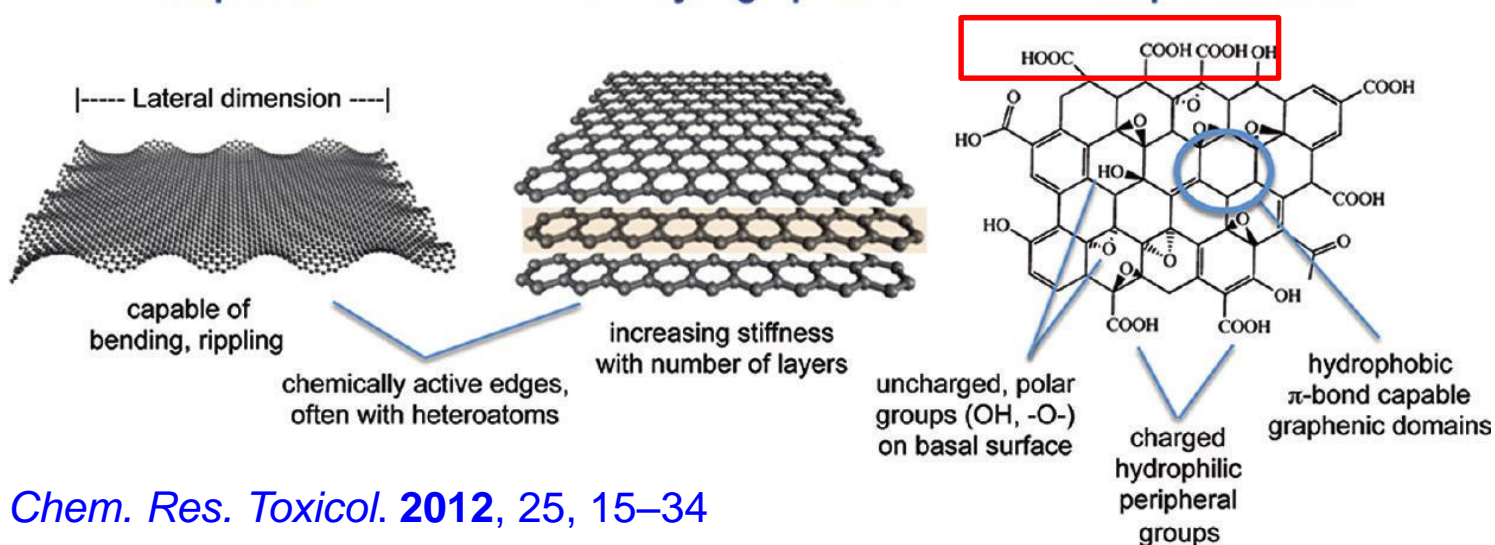
Chem. Mater., **2006**, *18*, 2740–2749



Graphene

Few-layer graphene

Graphene oxide

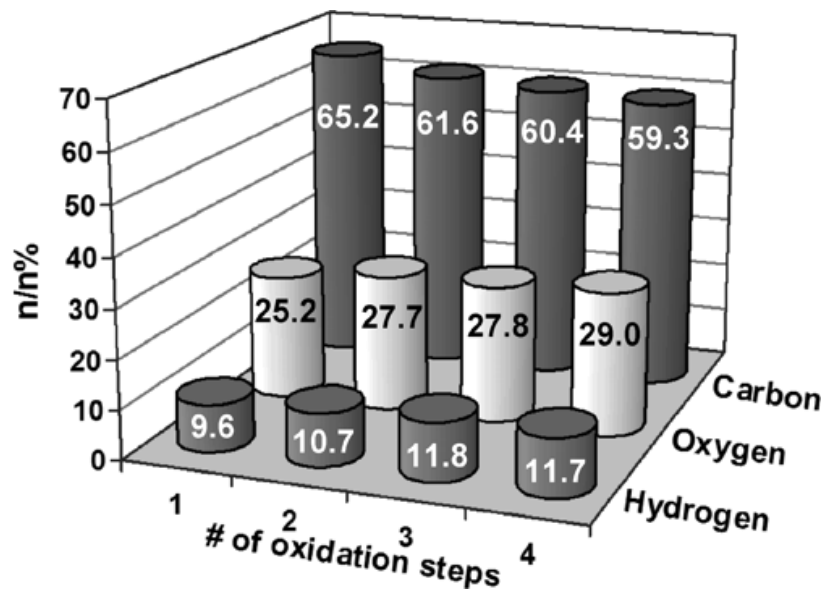


Chem. Res. Toxicol. **2012**, *25*, 15–34

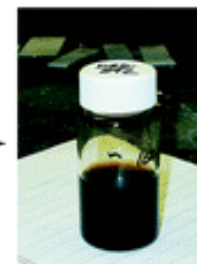
Há várias maneiras de moléculas ou íons interagirem com o grafeno ou óxido de grafeno:

- Interações hidrofóbicas** capazes de formar ligações π (domínios grafênicos)
- Grupos polares** não carregados, na superfície basal (OH-, -O-)
- Grupos hidrofílicos carregados** periféricos (-COOH)

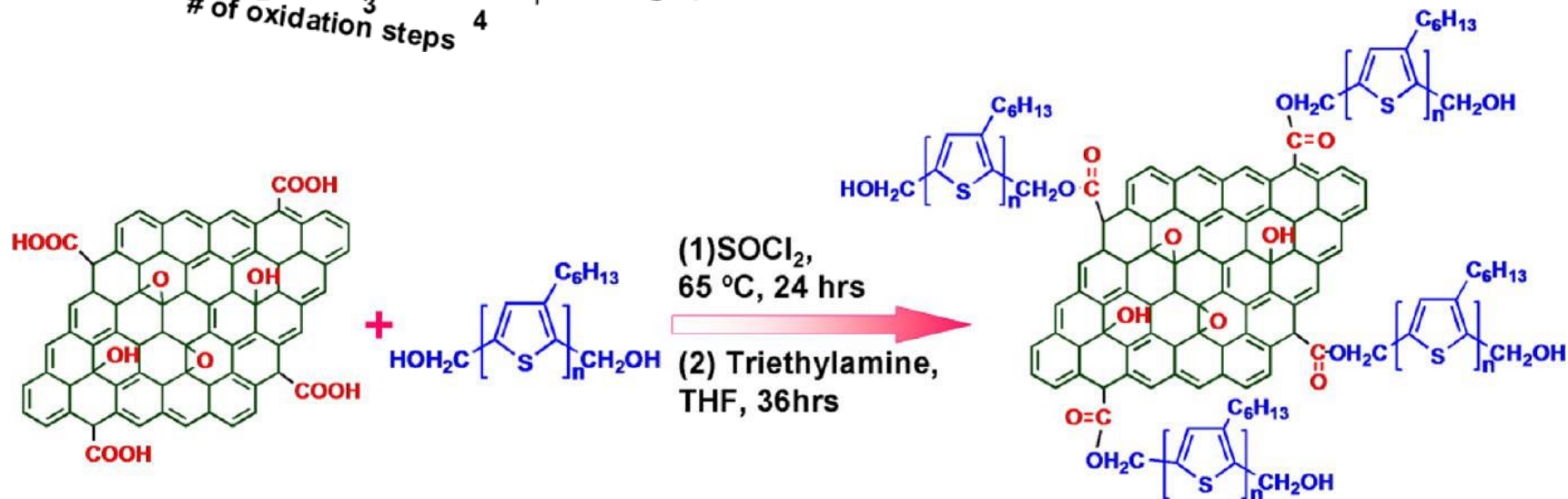
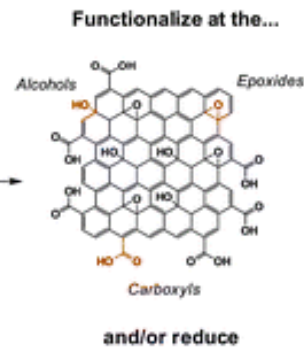
% (C,O,H) ao longo das etapas de oxidação do grafeno



Graphite Oxide

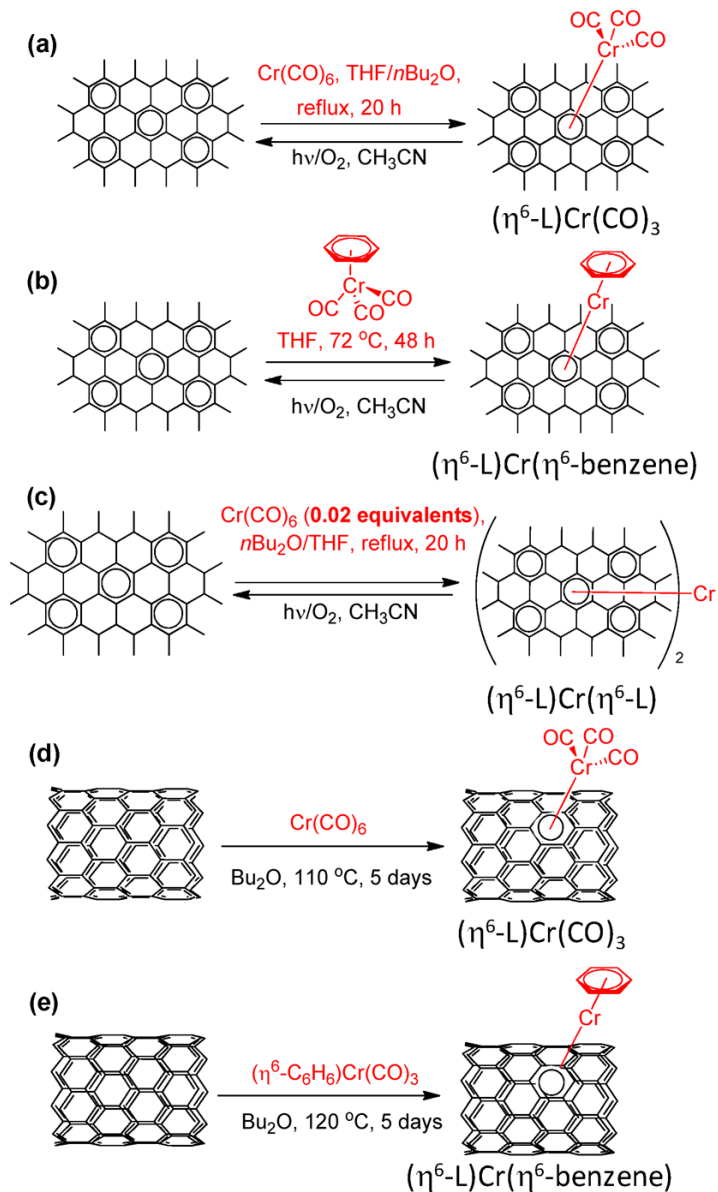


Graphene Oxide

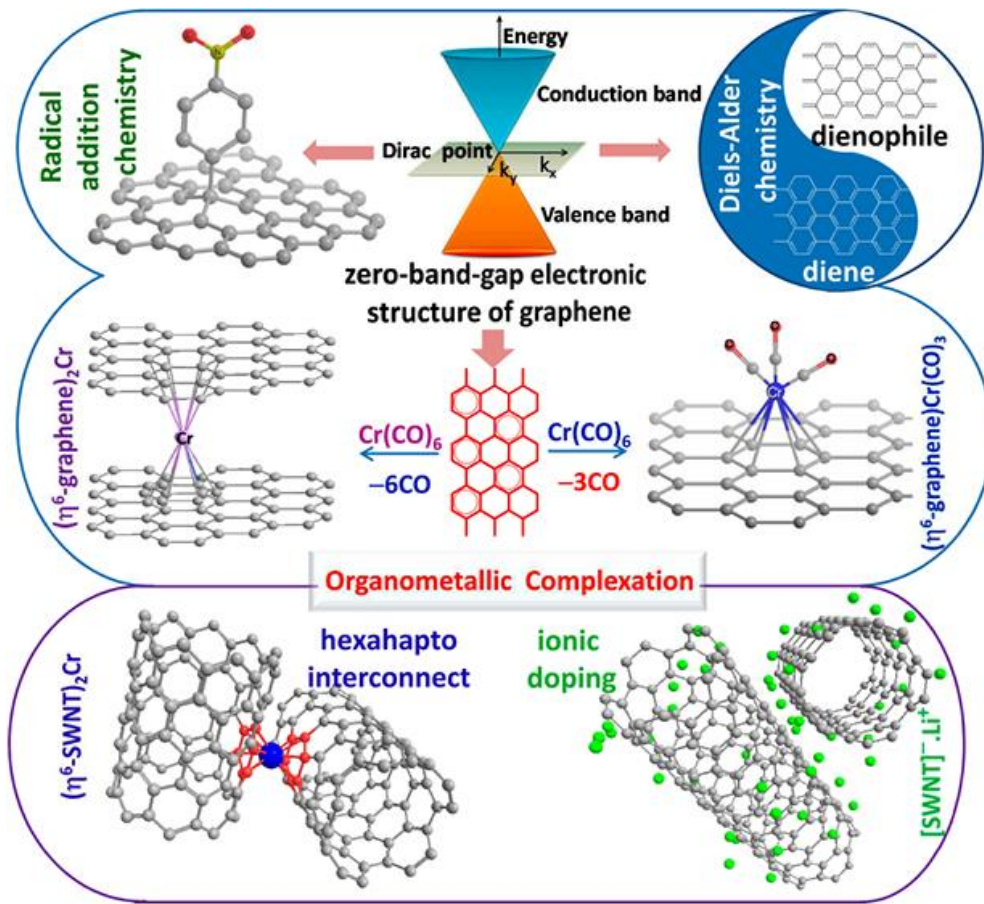


Oxidação do grafeno, seguida de esterificação

Inserção de metais na superfície do grafeno



L = HOPG, XG, EG, SWNT



the formation of bis-hexahapto-metal bonds, such as those in $(\eta^6\text{-SWNT})_2\text{Cr}(\eta^6\text{-SWNT})$, interconnects adjacent graphitic surfaces and significantly reduces the inter-nanotube junction resistance in single-walled carbon nanotube (SWNT) networks.

Biological and chemical sensors based on graphene materials

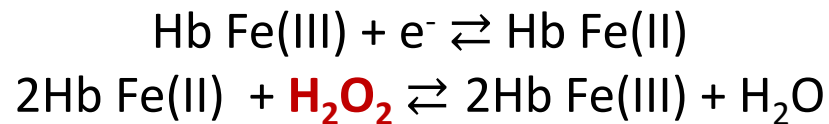
USO em SENSORES

Devido a suas propriedades elétrica, química, óptica, mecânica e estrutural extraordinárias, grafeno e seus derivados despertaram interesse muito grande para **aplicações em sensores**.

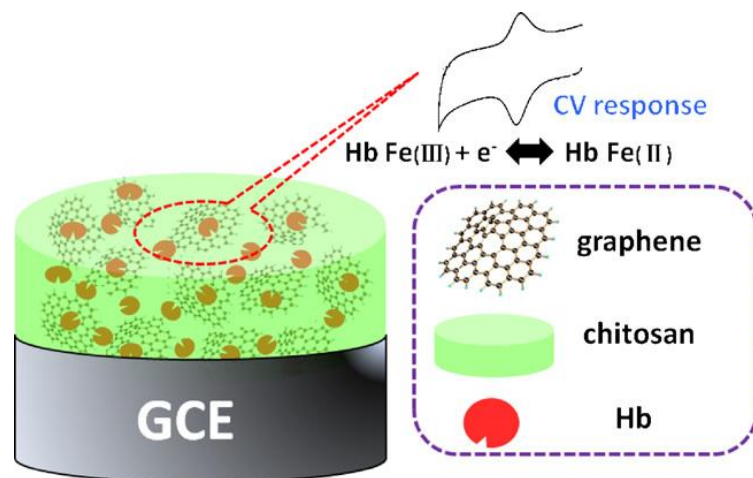
Com uma **relação superfície/volume muito alta** (teoricamente, **2600 m²/g**), eletrodos baseados em grafeno exibem uma grande área de reação efetiva e alta capacidade de adsorver enzimas.

Sensores Eletroquímicos

Como grafeno apresenta uma janela ampla de potencial eletroquímico (~ 2,5 V em solução tampão fosfato 0,1 mM) a detecção de moléculas com alto potencial de oxidação ou redução (por ex.: ácidos nucleicos) torna-se possível. Além disso, arestas e defeitos na estrutura do grafeno favorecem uma velocidade alta de transferência eletrônica.



limite inferior de detecção (0,51 mM)
larga faixa linear analítica (6,5–230 mM)
E(eV) vs. [H₂O₂]



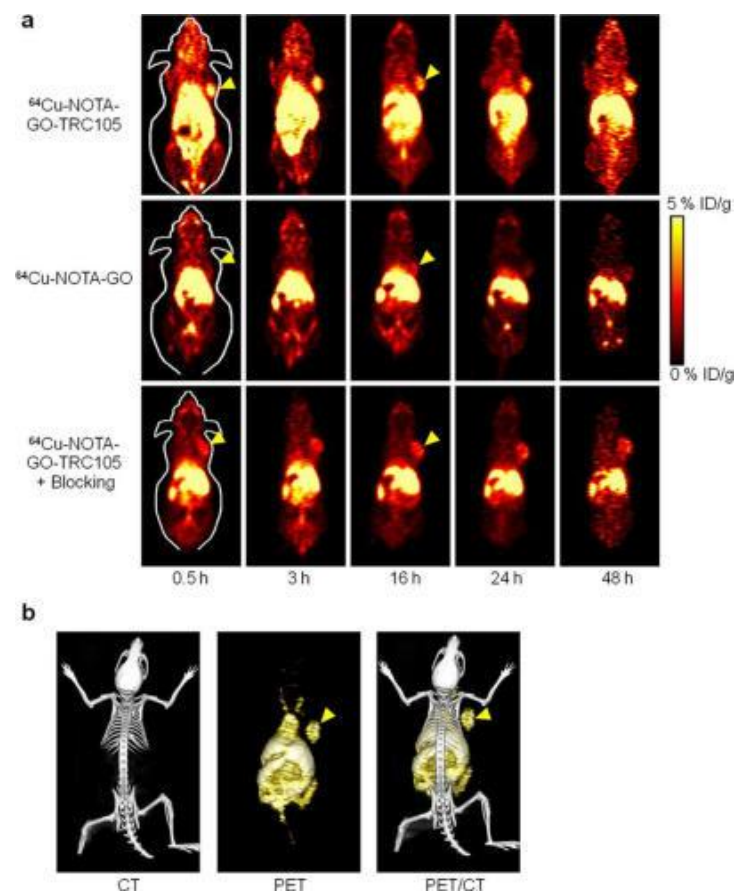
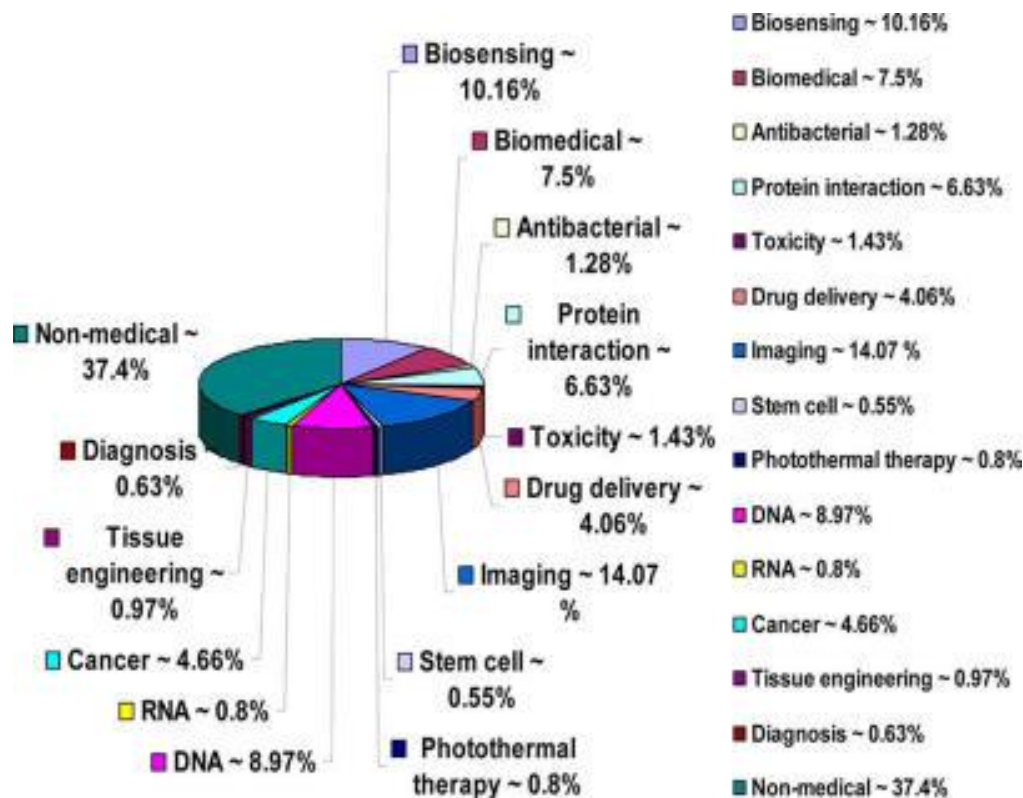
Sensor eletroquímico baseado em grafeno para **detecção de H₂O₂**.

RGO = reduced graphene oxide
GCE = glassy carbon electrode
Hb = hemoglobin

Distribution of different biomedical applications of graphene

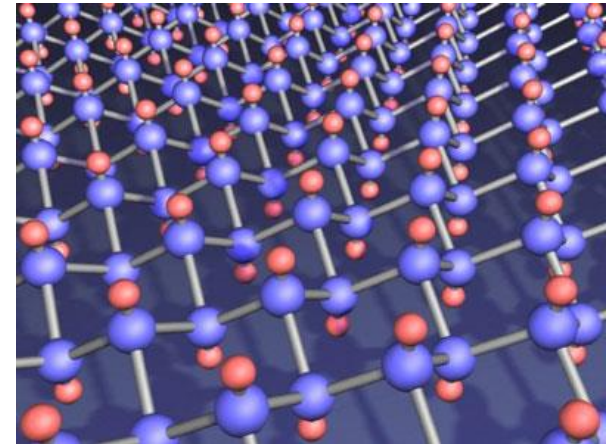
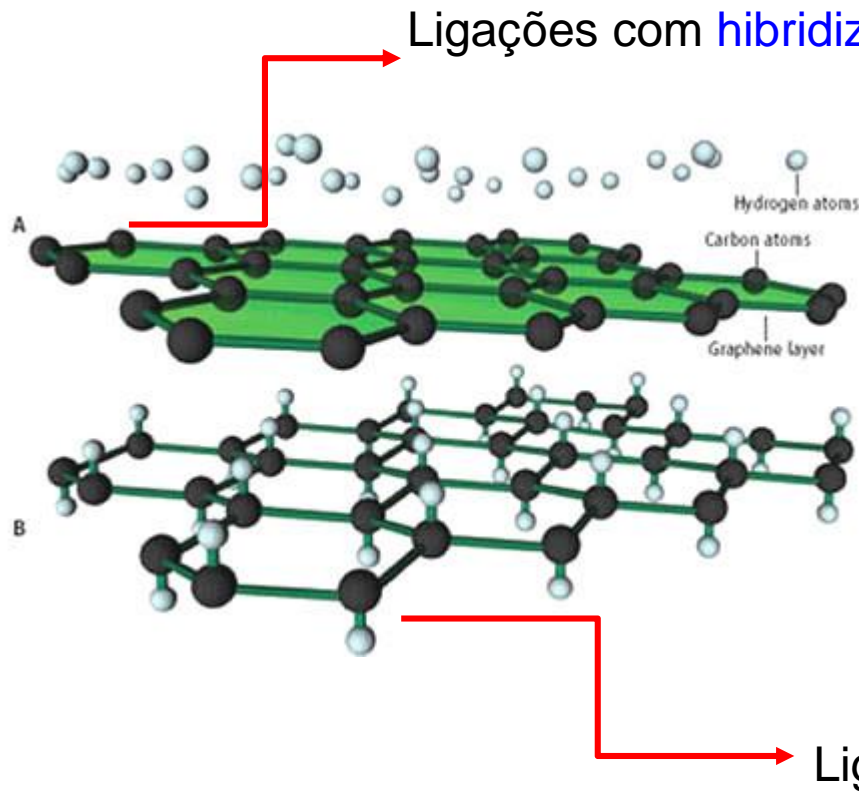
Chem.Rev. 2013, dx.doi.org/10.1021/cr300335p

Aplicações biomédicas



In vivo PET/CT imaging of ^{64}Cu -labeled GO conjugates in 4T1 murine breast tumor-bearing mice. (a) Serial coronal PET images of tumor-bearing mice at different postinjection time of ^{64}Cu -NOTA-GO-TRC105, ^{64}Cu -NOTA-GO, or ^{64}Cu -NOTA-GO-TRC105 after a preinjected blocking dose of TRC105. Tumors are indicated by arrowheads. (b) Representative PET/CT images of ^{64}Cu -NOTA-GO-TRC105 in 4T1 tumor-bearing mice at 16 h post injection. *ACS Nano* 2012,6, 2361

Grafanos



Grafanos – obtido pela **hidrogenação de grafenos**.

Depositando-se átomos de hidrogênio (branco) sobre uma folha de **grafeno**, obtém-se, por sua fixação sobre os átomos de carbono (preto), o **grafano**.




Experimento

4

PROPRIEDADES DOS HALOGÊNIOS

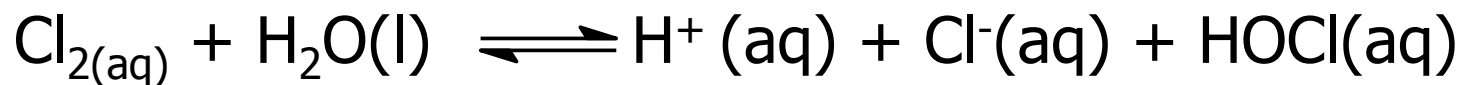
OBJETIVOS

Ilustrar algumas propriedades dos haletos e dos halogênios, principalmente suas propriedades redox.



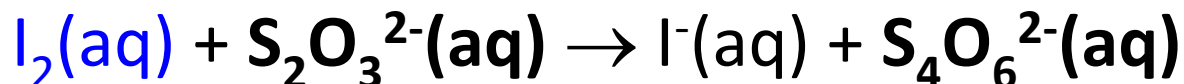
	16	17	18
	O	F	He
	S	Cl	Ar
	Se	Br	Kr
	Te	I	Xe
	Po	At	Rn
VI	VII	VIII	

Processos Redox

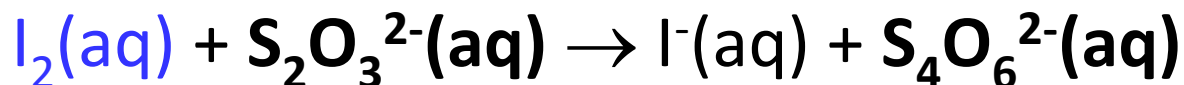
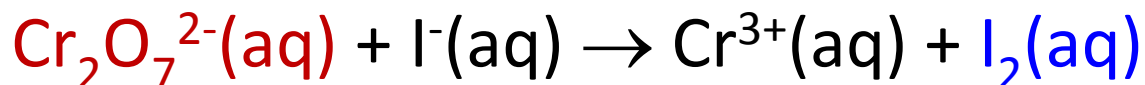


Dosagem de cloro em água sanitária

Equações não balanceadas:



Equações não balanceadas:



Referências:

1. T.L. Brown, H.E. LeMay Jr., B.E. Bursten e J.R. Burdge, [Química – uma ciência central](#), Pearson-Prentice Hall, São Paulo, 2005, 9a. ed., cap. 22, p. 805 – Química dos não-metals.
2. Shriver & Atkins – [Química Inorgânica](#), Bookman, 2008, 4a. Ed. (Tradução da 4a. ed. - Oxford Univ. Press, 2006 - D.F. Shriver, P.W. Atkins , T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller e F.A. Armstrong), cap. 16, p. 422 – Os elementos do Grupo 17.
3. B. Douglas, D. McDaniel, J. Alexander, [Concepts and Models of Inorganic Chemistry](#), cap. 16, p.760 - The chemistry of non-metals.