QUANDO OS ALUNOS PERGUNTAM

CARLOS CORRÊA*

Todos os professores sabem bem que os alunos contribuem para a sua formação, em especial pela curiosidade que demonstram e exprimem nas perguntas que nos fazem. Aconteceu algumas vezes que a nossa resposta foi simplesmente “engraçado, nunca tinha pensado nisso, mas vou pensar para lhe dar a resposta”.

Neste artigo analisam-se algumas perguntas e respostas relativas a alguns casos que nos parecem ter interesse para os professores de Química.

AS PERGUNTAS

PODER REDUTOR DOS METAIS ALCALINOS

Olhando a posição dos elementos na Tabela Periódica e atendendo às correspondentes energias de ionização, verifica-se que a dificuldade para remover um electrão

diminui ao longo do grupo, ou seja, o poder redutor dos metais alcalinos cresce com Z ao longo do grupo. Apesar disto, os potenciais de eléctrodo correspondentes aos pares conjugados oxido-redutores não seguem a mesma ordem [1]:

$$E^\circ (Li^+/Li) = -3,04 \text{ V} < E^\circ (K^+/K) = -2,924 \text{ V} < E^\circ (Na^+/Na) = -2,713 \text{ V}$$

ou seja, o lítio é um redutor mais forte que o sódio e o potássio!

Por que será?

indicam que o catião Cu(I) deveria ser mais estável que o catião Cu(II), o que é confirmado pelas sucessivas energias de ionização [1]:

$$I_1 = 745,4 \text{ kJ / mol}$$

$$I_2 = 1958 \text{ kJ / mol}$$

Apesar disto, o catião Cu(I) é instável e dismuta rapidamente em solução aquosa, dando o catião Cu(II) e Cu(s).

Qual a razão?

A ESTABILIDADE DA ESTRUTURA DE GASES NOBRES

É vulgar referir-se a tendência para os átomos adquirirem uma configuração electrónica de gás nobre, captando ou perdendo os electrões

necessários. Assim, diz-se que os metais alcalinos, com um só electrão na última camada, tendem a perder esse electrão para adquirir a configuração electrónica de gás nobre, o que explica a vulgaridade dos cátions monopositivos dos metais alcalinos.

No entanto, se repararmos nas correspondentes energias de ionização e afinidades electrónicas dos metais alcalinos e do hidrogénio [1] não se vislumbra qualquer tendência para perder electrões e adquirir a estrutura electrónica de gás nobre. Pelo contrário, todos eles têm maior tendência para captar electrões, dando aniões!

A dificuldade para remover o electrão ns^1 e originar um ião monopositivo com configuração electrónica de gás nobre é sempre da ordem de meio milhar de kilojoules por mole, enquanto a transformação num ião mononegativo é energeticamente mais favorável!

CATIÕES COBRE(I) E COBRE(II)

O catião cobre(II) é bem conhecido dos alunos, o que não sucede com o catião Cu(I).

As configurações electrónicas:

Elemento	Configuração electrónica	1ª energia de ionização (kJ / mol)	Afinidade electrónica (kJ / mol)
Li	$1s^2-2s^1$	513,3	59,6
Na	$1s^2-2s^22p^6-3s^1$	495,8	52,9
K	$1s^2-2s^22p^6-3s^23p^6-4s^1$	418,8	48,2
H	$1s^1$	1312	72,8

* Professor Catedrático Jubilado do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Cabe perguntar se os aniões Li^- , Na^- , K^- e H^- não se podem formar e qual a razão de os catiões serem muito mais familiares.

AS RESPOSTAS

Todas as respostas se baseiam na diferença entre o que se passa em fase gasosa e em solução ou no estado sólido. As energias de ionização dos átomos (relacionadas com a estabilidade das configurações electrónicas) referem-se aos átomos no estado gasoso e, quando em solução ou no estado sólido, as interacções com o solvente ou com outros átomos vão alterar o comportamento das substâncias.

PODER REDUTOR DOS METAIS ALCALINOS [2a]

Uma reacção de oxidação-redução do tipo

será tanto mais extensa quanto maior for a diferença entre os potenciais normais de eléctrodo, $E^\circ(\text{N}^+/\text{N}) - E^\circ(\text{M}^+/\text{M}) = E^\circ_{\text{N}} - E^\circ_{\text{M}}$, ou seja, quanto mais forte for o oxidante N^+ (maior E°_{N}) e mais forte for o redutor M (menor E°_{M}).

Para um mesmo oxidante N^+ , a reacção estará tanto mais deslocada quanto mais estabilizado por solvatação estiver o catião M^+ e é este o factor que acaba por ser dominante no comportamento do catião lítio em meio aquoso.

Embora todos os catiões Li^+ , Na^+ , K^+ , etc. tenham a mesma carga, o Li^+ é o mais estabilizado por solvatação ($\Delta H^\circ_{\text{hidrat}} = -520 \text{ kJ/mol}$ [3]) por ser o mais pequeno (a maior densidade de carga positiva torna mais fortes as ligações com as moléculas de água). Para o sódio e potássio estas entalpias são menores (-405 e -321 kJ/mol , respectivamente [3]).

CATIÕES DERIVADOS DO COBRE [2b]

A maior estabilidade do catião Cu(II) deve-se também a efeitos de solvatação. Além do catião Cu(II) ser mais pequeno que o catião Cu(I) , tem ainda maior carga eléctrica (dupla). Não admira, assim, que o catião Cu(II) em água esteja mais fortemente hidratado ($\Delta H^\circ_{\text{hidrat}} = -2100 \text{ kJ/mol}$ [3]) do

Assim, a reacção

está mais deslocada no sentido dos produtos do que as correspondentes reacções dos outros catiões alcalinos

de acordo com os correspondentes potenciais de eléctrodo.

que o catião Cu(I) ($\Delta H^\circ_{\text{hidrat}} = -580 \text{ kJ/mol}$ [3]).

Em solução aquosa o catião Cu(I) dismuta dando Cu(II) e Cu(s) .

A força motriz para esta reacção é a maior energia de hidratação de uma mole de catião Cu(II) relativamente à energia de hidratação de duas moles de catião Cu(I) .

Em fase gasosa o catião Cu(I) é efectivamente mais estável. Pode existir em solução, sem que se dê a dismutação, desde que complexado por certos ligandos (CN⁻, Piridilo).

CATIÕES E ANIÕES DE METAIS ALCALINOS [4,5]

Já nos anos 50 do século 20 eram conhecidos aniões de metais alcalinos em fase gasosa, mas só por volta de 1965 foi proposta a sua existência nas soluções azuis obtidas da dissolução de metais alcalinos em meio amoniacal (amoníaco líquido), juntamente com electrões solvatados:

Na presença de moléculas capazes de complexar fortemente os catiões dos metais alcalinos, como os chama-

dos “criptandos”, os metais alcalinos podem ser facilmente dissolvidos em vários solventes orgânicos.

A reacção de formação de catiões e aniões a partir de metais é deslocada no sentido da formação de aniões metálicos devido à complexação dos catiões:

Em 1974, a partir de sódio metálico e do criptando da figura, foi isolado o primeiro composto sólido em que existem aniões Na⁻ e catiões Na⁺, um composto cristalino com cristais em placas finas, hexagonais, e ponto de fusão 83 °C: o Na⁺CripNa⁻.

Posteriormente já foram preparados muitos outros compostos deste tipo a partir de metais alcalinos, alcalino-terrosos e outros.

Note-se que para se formar um anião derivado de um metal alcalino é necessário que uma partícula com baixa energia de ionização lhe forneça o electrão, ou seja, que o electrão provenha de outro átomo metálico.

Em solução aquosa quem recebe o electrão é a molécula de água (muito mais oxidante), libertando-se hidrogénio:

A formação de anião hidreto em meio aquoso é também possível. Por exemplo, quando o hidrogénio atómico, em solução aquosa, reage com o electrão solvatado [6], liberta-se hidrogénio molecular

através da formação de anião hidreto, que rapidamente reage com a água removendo um protão:

REFERÊNCIAS

- [1] Tabela Periódica, SPQ.
- [2] N. N. Greenwood e A. Earnshaw, “Chemistry of the Elements”, Pergamon Press, 1984. a) 4.2.4 e 4.2.5; b) 28.2.4 e 28.3.
- [3] P. W. Atkins, “Physical Chemistry”, Oxford University Press, 4th ed. (1990) p.947.
- [4] A. S. Ellaboudy, D. H. Holton, N. C. Pyper, P. P. Edwards, B. Wood e W. McFarlane, *Nature* **321** (1986) 684-685.
- [5] James L. Dye, *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 587-598.
- [6] C. A. Kelly e D. R. Rosseeinsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 2086-2090.

CURIOSIDADES HISTÓRICAS

Grandes erros: «Todas as tentativas de aplicar métodos matemáticos no estudo de questões químicas é profundamente irracional e contrário ao espírito da química ... se a análise

matemática alguma vez tiver um lugar proeminente em química - uma aberração que é felizmente quase impossível - daria lugar a uma rápida e generalizada degeneração desta ciência».

Auguste Comte, *Cours de Philosophie Positive*, 1830.

PS