

Os elementos: os quatro
primeiros grupos principais

Objetivos

- Prever e explicar as tendências nas propriedades e fórmulas dos elementos dos grupos principais
- Descrever os nomes, as propriedades e as reações dos principais compostos de hidrogênio com os elementos dos períodos de 1 a 3 nos grupos 1,2,13 e 14
- Descrever equações balanceadas para as principais reações de produção de hidrogênio e dos elementos acima
- Descrever os principais usos do hidrogênio, sódio, potássio, berílio, magnésio, boro, alumínio, carbono e silício.
- Descrever as reações de metais alcalinos com água e com não-metais
- Descrever os alótropos do carbono
- Diferenças de reatividade entre compostos de C e Si
- Estruturas e propriedades de silicatos
- Vidros e cerâmicas

Propriedades dos hidretos

1	2											13	14	15	16	17	18
Salino	Salino	Metálico	Metálico	Metálico	Metálico	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Metálico	Metálico	Molecular	Molecular	Molecular	Molecular	Molecular	Não-caracterizado ou desconhecido
Salino	Salino	Metálico	Metálico	Metálico	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Metálico	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Molecular	Molecular	Molecular	Molecular	Não-caracterizado ou desconhecido
Salino	Salino	Metálico	Metálico	Metálico	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Molecular	Molecular	Molecular	Molecular	Não-caracterizado ou desconhecido
Salino	Salino	Metálico	Metálico	Metálico	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Não-caracterizado ou desconhecido	Molecular	Molecular	Molecular	Molecular	Não-caracterizado ou desconhecido



Salino



Metálico



Molecular



Não-caracterizado ou desconhecido

Hidretos salinos são sólidos de alto ponto de fusão, com estrutura cristalina igual à do NaCl.

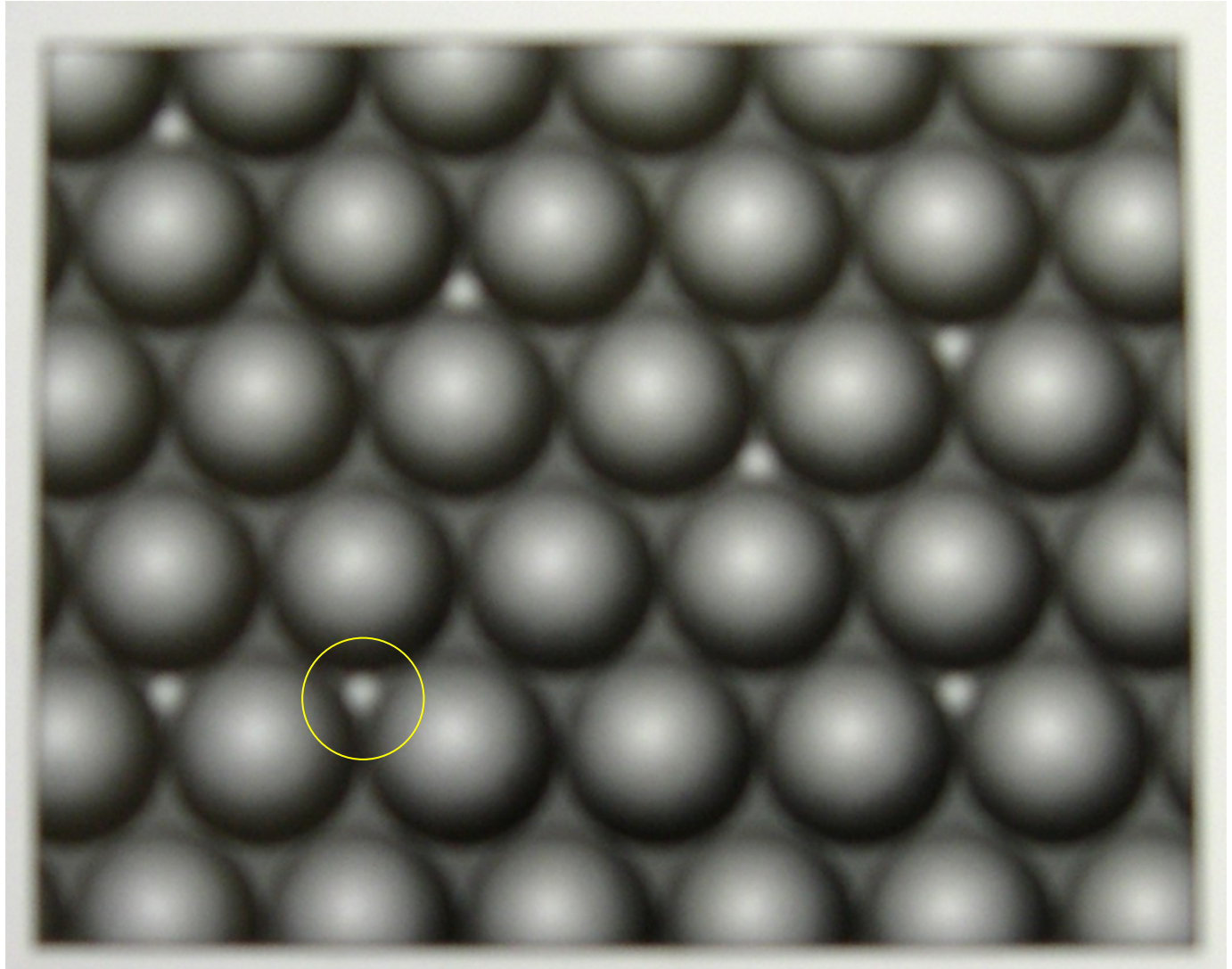
Hidretos salinos e metálicos são excelentes candidatos a *vetores de hidrogênio*.

Hidretos moleculares são voláteis e muitos são *ácidos de Brönsted*.

Propriedades periódicas dos óxidos

- Óxidos dos metais de grupo principal são básicos
- Óxidos de não-metals são ácidos de Lewis (CO_2 , NO , SO_2) e são *anidridos*
- Óxidos de metais com baixas energias de ionização são iônicos, os com energias de ionização intermediárias são *anfotéricos*

Estrutura cristalina de hidretos metálicos: átomos de hidrogênio nos interstícios



Hidrogênio, H₂

- 89% de todos os átomos do Universo
- A densidade do hidrogênio ($0,07\text{gcm}^{-3}$) líquido é muito baixa, menos de um décimo da densidade da água: escapa da gravidade da Terra
- O hidrogênio da Terra existe principalmente nas formas de água e de hidrocarbonetos



Obtenção do hidrogênio

- Reforma de hidrocarbonetos:
 - $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ (gás de síntese)
- Deslocamento
 - $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{Fe/Cu}} \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- Metais eletropositivos com ácidos
- Eletrólise da água
 - Células fotoeletroquímicas

...Grupo 2

- Magnésio
 - Obtido por redução química (Fe/Si) da dolomita ou eletroquímica da água do mar
 - Usado em ligas leves
 - Queima ao ar (não extingue com água ou CO_2) reagindo com O_2 , N_2 e CO_2
- Ca, Sr, Ba
 - Obtidos por eletrólise ou por reação de óxidos com Al (termita)
 - Protegidos por filme de óxido (exceto o bário)

Usos do hidrogênio

- 3×10^8 quilos por ano, na indústria
 - Metade, no processo Haber de fabricação da amônia
 - Um terço, na hidrometalurgia (do cobre, separando de Zn e Ni)
 - Indústria de alimentos: hidrogenação de óleos
 - Forma cadeias mais flexíveis e resistentes à oxidação



Compostos de hidrogênio com elementos dos primeiros períodos

- Íons: H^+ e H^- (raio, 154 pm)
 - Hidreto perde elétron muito facilmente: forte *reduzidor*
 - Hidreto é muito polarizável
- Água, amônia, metano, haletos de H

TABELA 14.3 Elementos do Grupo 1: os metais alcalinos

Configuração de valência: ns^1

Forma normal*: metais leves, cinza prateados

Z	Nome	Símbolo	Massa molar, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ponto de fusão, $^{\circ}\text{C}$	Ponto de ebulição, $^{\circ}\text{C}$	Densidade, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
3	lítio	Li	6,94	181	1.347	0,53
11	sódio	Na	22,99	98	883	0,97
19	potássio	K	39,10	64	774	0,86
37	rubídio	Rb	85,47	39	688	1,53
55	césio	Cs	132,91	28	678	1,87
87	frâncio	Fr	223	27	677	—

*Forma normal significa o estado e a aparência do elemento a 25°C e 1 atm.



(a)

Li



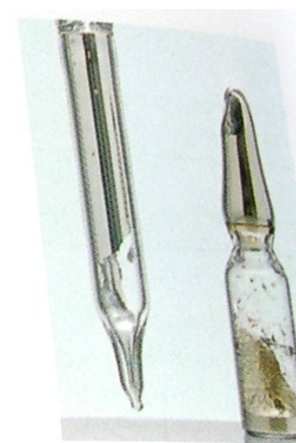
(b)

Na



(c)

K



Rb^(d)

Cs

Li: óxido, branco
 Li_2O

K: superóxido,
amarelo
 KO_2

Na: peróxido,
amarelo-pálido
 Na_2O_2



Propriedades dos compostos

- Lítio

- Pouco abundante
- Sabões, espessantes de graxas para altas temperaturas
- Tratamento de distúrbios maniaco-depressivos



- Sódio

- Abundante: mar, lagos salgados, depósitos subterrâneos
- NaOH: produzido por eletrólise (2o., depois de Al) em células de diafragma
- NaHCO₃: antiácido, *fermento*
- Na₂CO₃: amaciante de água, fabricação do vidro

Propriedades dos compostos

- Potássio
 - Obtido da *silvita* e da *carnalita* ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
 - Fertilizante
 - KNO_3 usado como oxidante em fósforos e em pólvora (menos *hidgroscópico* que o nitrato de sódio)
- Carbonatos: solúveis em água, por aquecimento formam...
- Óxidos: reagem com água formando...
- Hidróxidos: bases fortes, formados pela reação do óxido ou do metal com água.
- Hidrogenocarbonatos: bases fracas em água, sólidos solúveis
- Nitratos: aquecidos, formam nitritos + oxigênio

TABELA 14.6 Os elementos do Grupo 2*Configuração de valência: ns²**Forma normal**: metais moles, cinza prateados

<i>Z</i>	Nome	Símbolo	Massa molar, g·mol ⁻¹	Ponto de fusão, °C	Ponto de ebulição, °C	Densidade, g·cm ⁻³
4	berílio	Be	9,01	1.285	2.470	1,85
12	magnésio	Mg	24,31	650	1.100	1,74
20	cálcio	Ca	40,08	840	1.490	1,53
38	estrôncio	Sr	87,62	770	1.380	2,58
56	bário	Ba	137,34	710	1.640	3,59
88	rádio	Ra	226,03	700	1.500	5,00

**Forma normal* significa o estado e a aparência do elemento a 25°C e 1 atm.

Elementos do Grupo 2

- Ocorrência:
 - Berílio, no berilo
 $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
(com Cr^{3+} , esmeralda)
 - Mg: na água do mar e como *dolomita*
 - Ca em depósitos de conchas e exoesqueletos: calcário, calcita e giz
- Be
 - obtido por eletrólise de BeCl_2 fundido
 - usado em ligas leves (satélites de foguetes)
 - janelas para raios-X
 - ligas com Cu: intersticiais, duras e condutoras, usadas em ferramentas usadas em áreas sensíveis a faíscas; em peças rígidas, não-corrosíveis e não-magnéticas

Propriedades dos compostos

- **Carbonatos:** insolúveis em água, por aquecimento formam...
- **Óxidos:** reagem com água formando...
- **Hidróxidos:** bases fortes, formadas pela reação do óxido e também do metal com água. (Be é anfotérico)
- **Hidrogenocarbonatos:** sólidos instáveis, mais solúveis que os carbonatos
- **Nitratos:** decompõem-se quando aquecidos, solúveis
- Aquecidos, emitem cores fortes: laranja avermelhado (Ca), vermelho (Sr), verde (Ba)
- Usados em fogos de artifício, misturados a pó de Mg
- Nos pavios, usa-se Al (queima mais lentamente)



Reação de Ca com água:
suave, forma Ca(OH)_2
mais H_2

Propriedades dos compostos

- **MgO**
 - Ponto de fusão = 2800°C
 - Refratário, bom condutor de calor e mau condutor elétrico=bom isolante de aquecedores elétricos
- **Mg(OH)₂**
 - antiácido, purgativo
 - retém água nos intestinos
- **Clorofila**
- **CaO**, cal viva
 - Em metalurgia, reage com SiO_2 formando a *escória*
 - reage com C, formando CaC_2 ...
 - ...que forma acetileno, C_2H_2 .
- **Ca(OH)₂**, cal extinta
 - Remove íons Ca^{2+} da água dura
- **CaCO₃**
 - Componente do cimento e argamassa

Cristais incrustados na argamassa seca



Fosfatos de cálcio

- $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ hidroxiapatita
 - Forma esmalte dos dentes e ossos
 - Solúvel em ácidos
 - Na presença de flúor, forma-se *fluorapatita*
 - Menos solúvel em água e em ácidos, aumenta a resistência dos dentes à cárie

Tabela 14.9 Os elementos do Grupo 13*Configuração de Valencia: ns^2np^1* *Forma normal*: metais leves, cinza prateados*

Z	Nome	Símbol o	Massa molar, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ponto de Fusão, $^{\circ}\text{C}$	Ponto de ebulição, $^{\circ}\text{C}$	Densidade, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Forma normal*
5	boro	B	10,81	2.030	3.700	2,47	metal óide pulverulento marrom
13	alumínio	Al	26,98	660	2.350	2,70	metal cinza Prata
31	gálio	Ga	69,72	30	2.070	5,91	metal prateado
49	índio	In	114,82	157	2.050	7,29	metal prata esbranquiçado
81	tálio	Tl	204,37	304	1.460	11,87	metal mole

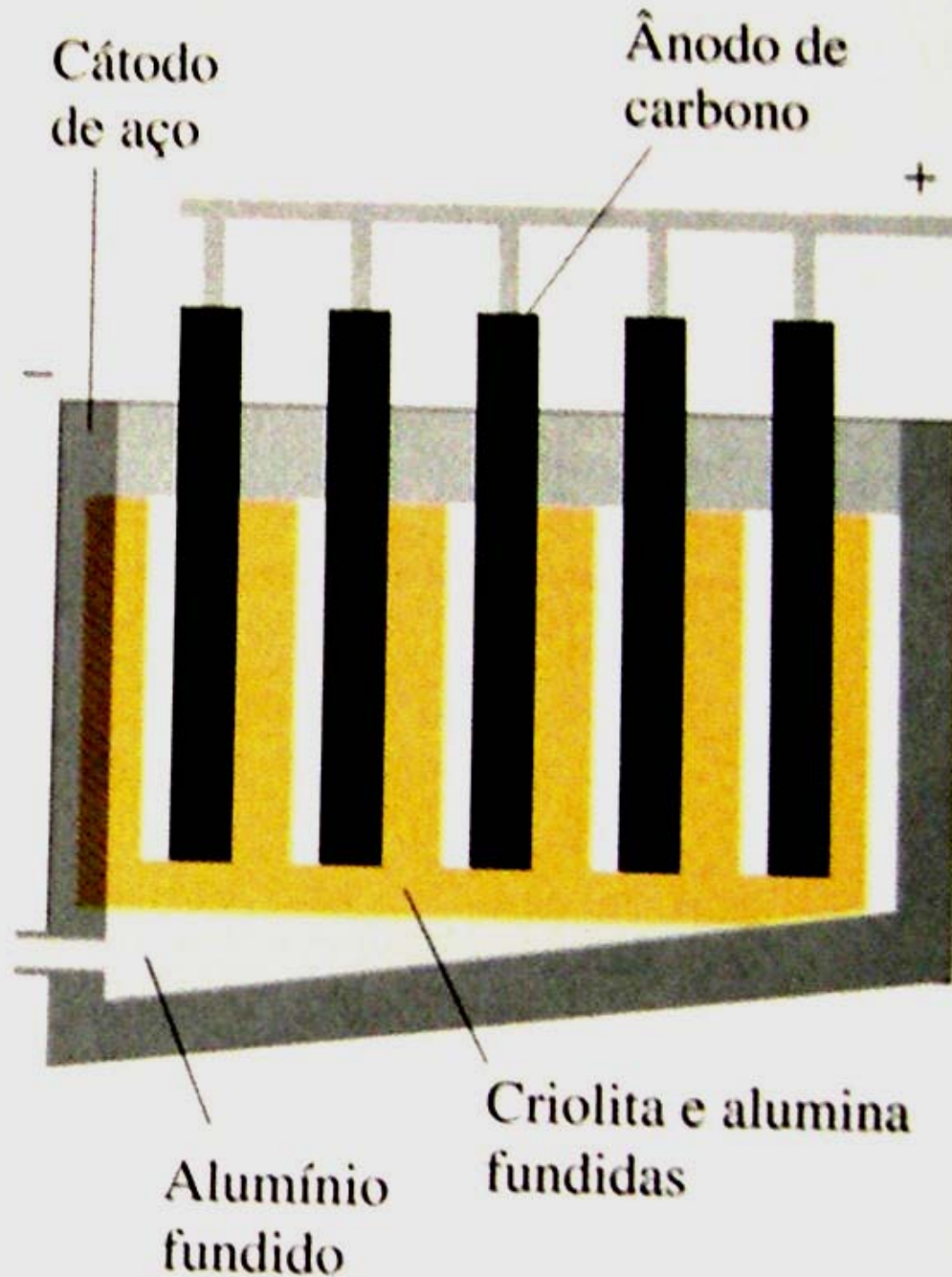
* *Forma normal* significa o estado e a aparência do elemento a 25°C e 1 atm.

TABELA 14.10

Propriedades químicas dos elementos do Grupo 13

Reagente	Reação com o elemento do Grupo 13 (E)
oxigênio	$4 \text{ E(s)} + 3 \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ E}_2\text{O}_3(\text{s})$
nitrogênio	$2 \text{ E(s)} + \text{N}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ EN(s)}, \text{ E} = \text{B, Al}$
halogênio (X_2)	$2 \text{ B(s)} + 3 \text{ X}_2(\text{g,l,s}) \longrightarrow 2 \text{ BX}_3(\text{g})$ $2 \text{ E(s)} + 3 \text{ X}_2(\text{g,l,s}) \longrightarrow \text{E}_2\text{X}_6(\text{g}), \text{ E} = \text{Al, Ga, In}$ $2 \text{ Tl(s)} + \text{X}_2(\text{g,l,s}) \longrightarrow 2 \text{ TlX(s)}$
água	$2 \text{ Tl(s)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2 \text{ TlOH(aq)} + \text{H}_2(\text{g})$
ácido	$2 \text{ E(s)} + 6 \text{ H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{ E}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{ H}_2\text{O(l)} + 3 \text{ H}_2(\text{g}), \text{ E} = \text{Al, Ga, Tl}$
base	$2 \text{ E(s)} + 6 \text{ H}_2\text{O}^+(\text{l}) + 2 \text{ OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{ E(OH)}_3(\text{aq}) + 3 \text{ H}_2(\text{g}), \text{ E} = \text{Al, Ga}$

Fabricação do
alumínio por
eletrolise da
alumina
fundida com
criolita
(NaAlF_6)



Formas impuras da α -alumina que são gemas

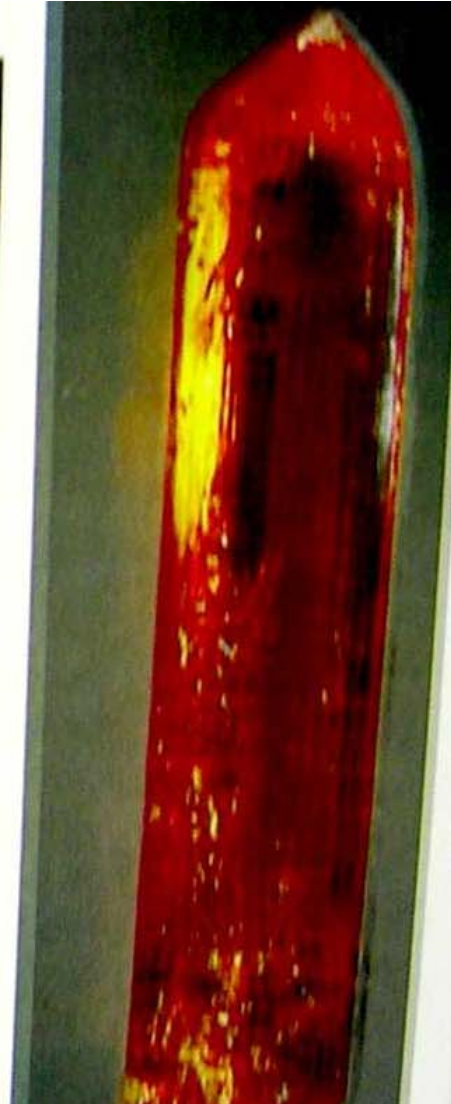
Rubi: Cr^{3+} substitui Al^{3+}



Safira: Fe^{3+} e Ti^{4+}



Topázio: Fe^{3+}



Os elementos do Grupo 14

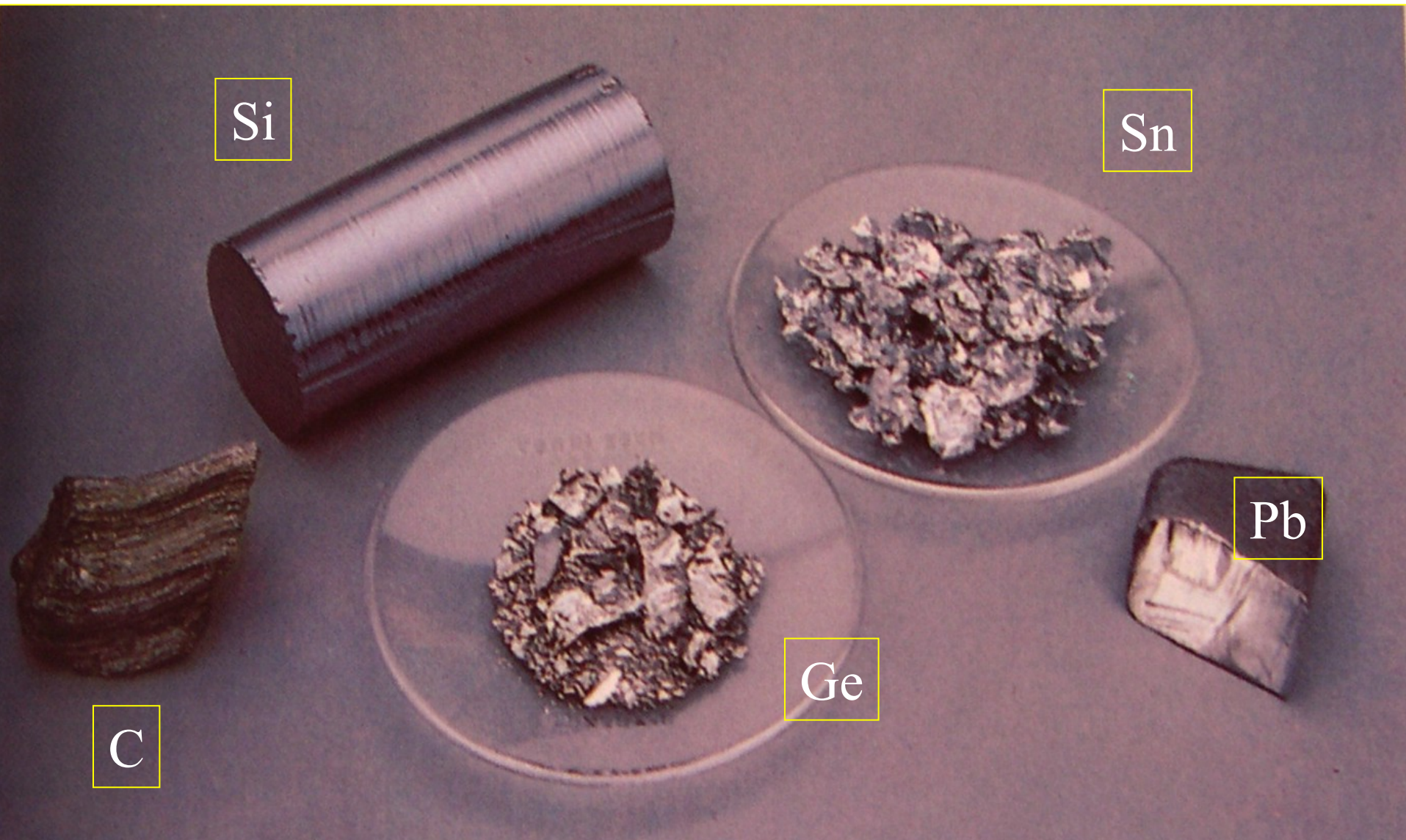


Tabela 14.11 Elemento do Grupo 14

Configuração de Valência: ns^2np^2

Z	Nome	Símbolo	Massa molar, g mol^{-1}	Ponto de Fusão, $^{\circ}\text{C}$	Ponto de ebulição, $^{\circ}\text{C}$	Densidade , g cm^{-3}	Forma normal*
6	carbono	C	12,01	3.700s [†]	—	1,9 a 2,3 3,2 a 3,5	não-metal preto (grafite) não-metal transparente (diamante) não-metal laranja (fulerita)
14	silício	Si	28,09	1.410	2.620	2,33	metalóide cinza
32	germânio	Ge	72,59	937	2.830	5,32	metalóide branco acinzentado
50	estanho	Sn	118,69	232	2.720	7,29	metal branco lustroso
82	chumbo	Pb	207,19	328	1.760	11,34	metal branco azulado lustroso

Tabela 14.12 Propriedades químicas dos elementos do Grupo 14

Reagente	Reação com elementos do Grupo 14 (E)
hidrogênio	$C(s) + 2 H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$ e outros hidrocarbonetos
oxigênio	$E(s) + O_2(g) \rightarrow EO_2(s), \quad E=C, Si, Ge, Sn$ $2 Pb(s) + O_2(g) \rightarrow 2 PbO(s)$
Halogênio (X_2)	$E(s) + 2 X_2(g,l,s) \rightarrow EX_4(s,l,g) \quad E=C, Si, Ge, Sn$ $Pb(s) + X_2(g,l,s) \rightarrow PbX_2(s)$
água	$C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{\Delta} CO(g) + H_2(g)$ $Si(s) + 2 H_2O(l) \xrightarrow{\Delta} SiO_2(s) + 2 H_2(g)$
ácido	$E(s) + 2 H_3O^+(aq) \rightarrow E^{2+}(aq) + 2 H_2O(l) + H_2(g), \quad E=Sn, Pb$
base	$E(s) + 2 H_2O(l) + 2 OH^-(aq) \rightarrow E(OH)_4^{2-}(aq) + H_2(g), \quad E=Sn, Pb$

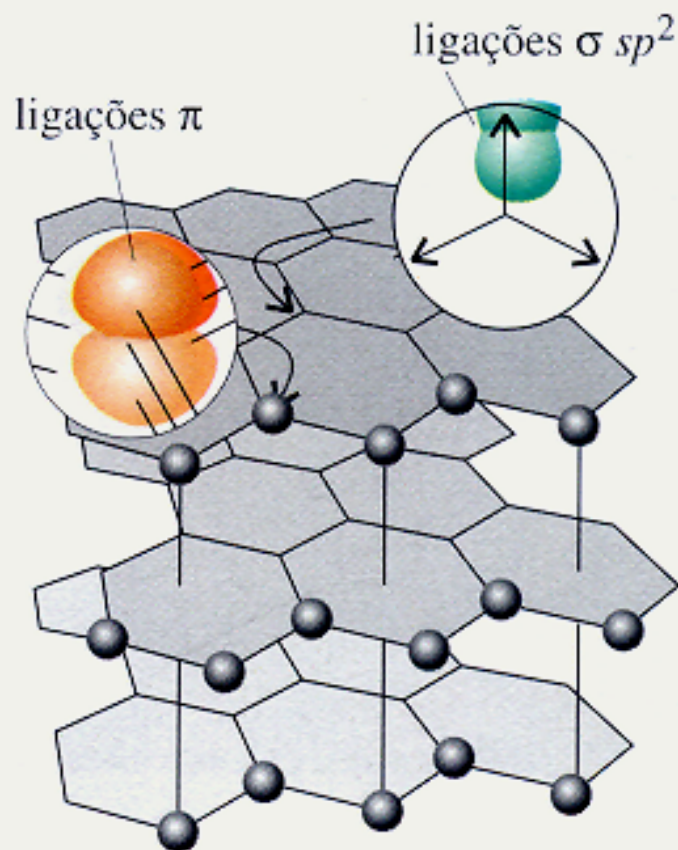
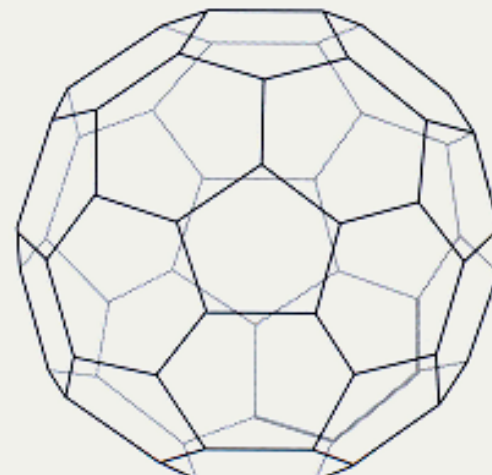


FIGURA 14.34 O grafite consiste do arranjo de planos superpostos de hexágonos. Quando impurezas estão presentes, os planos podem deslizar uns sobre os outros facilmente. O grafite é bom condutor de eletricidade dentro dos planos, mas mau perpendicularmente aos planos.



Buckminsterfullereno, C_{60}

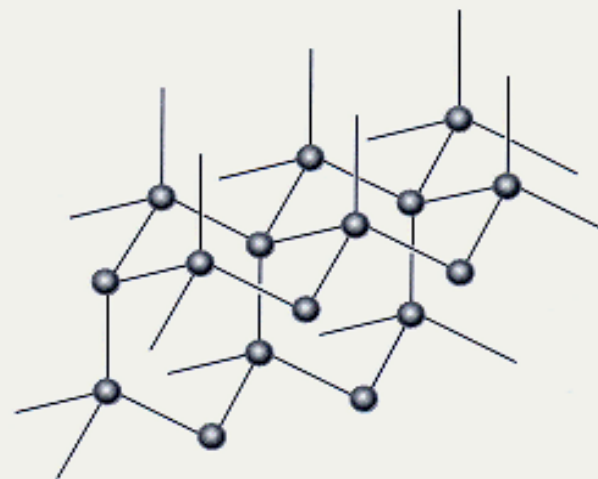
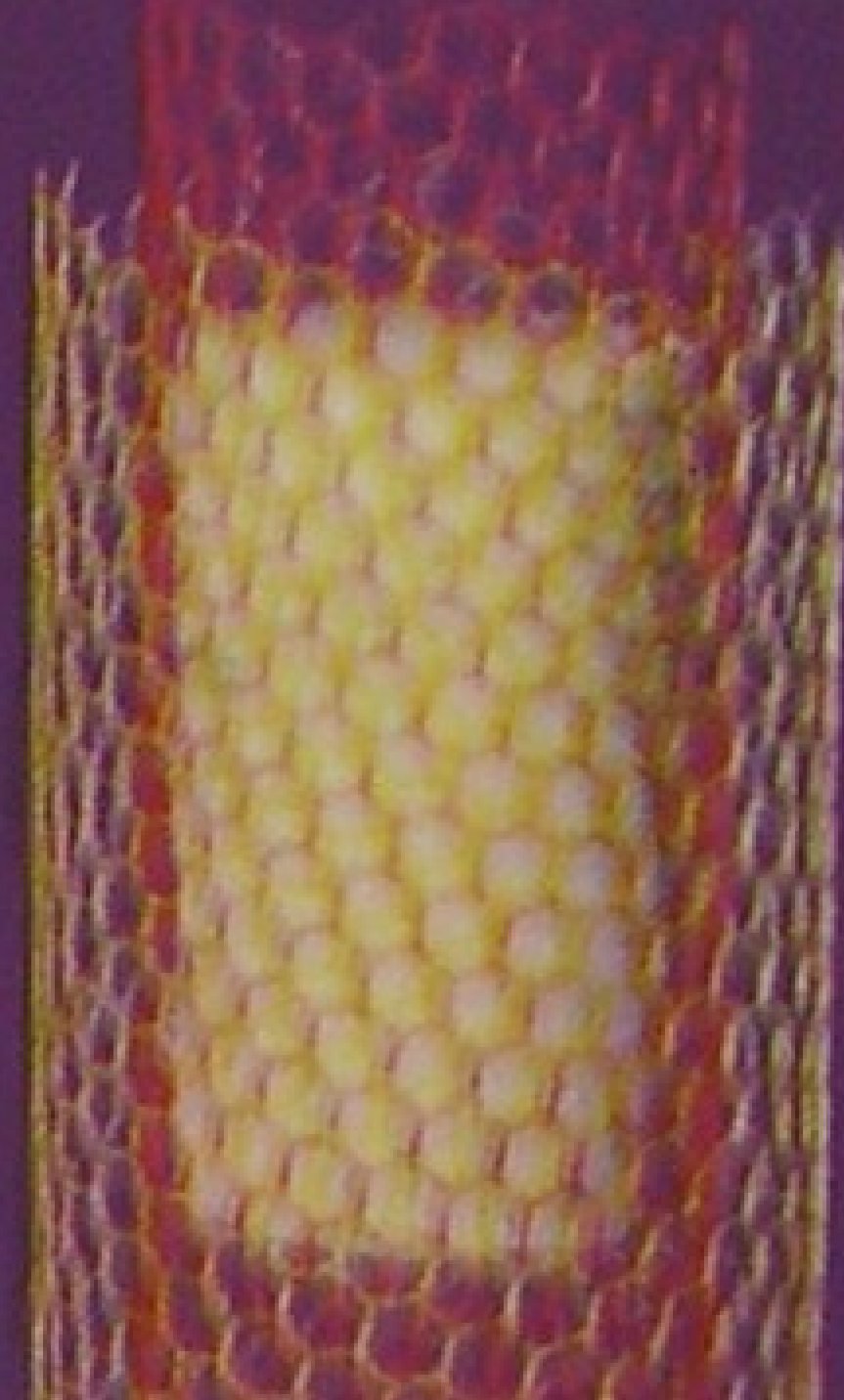


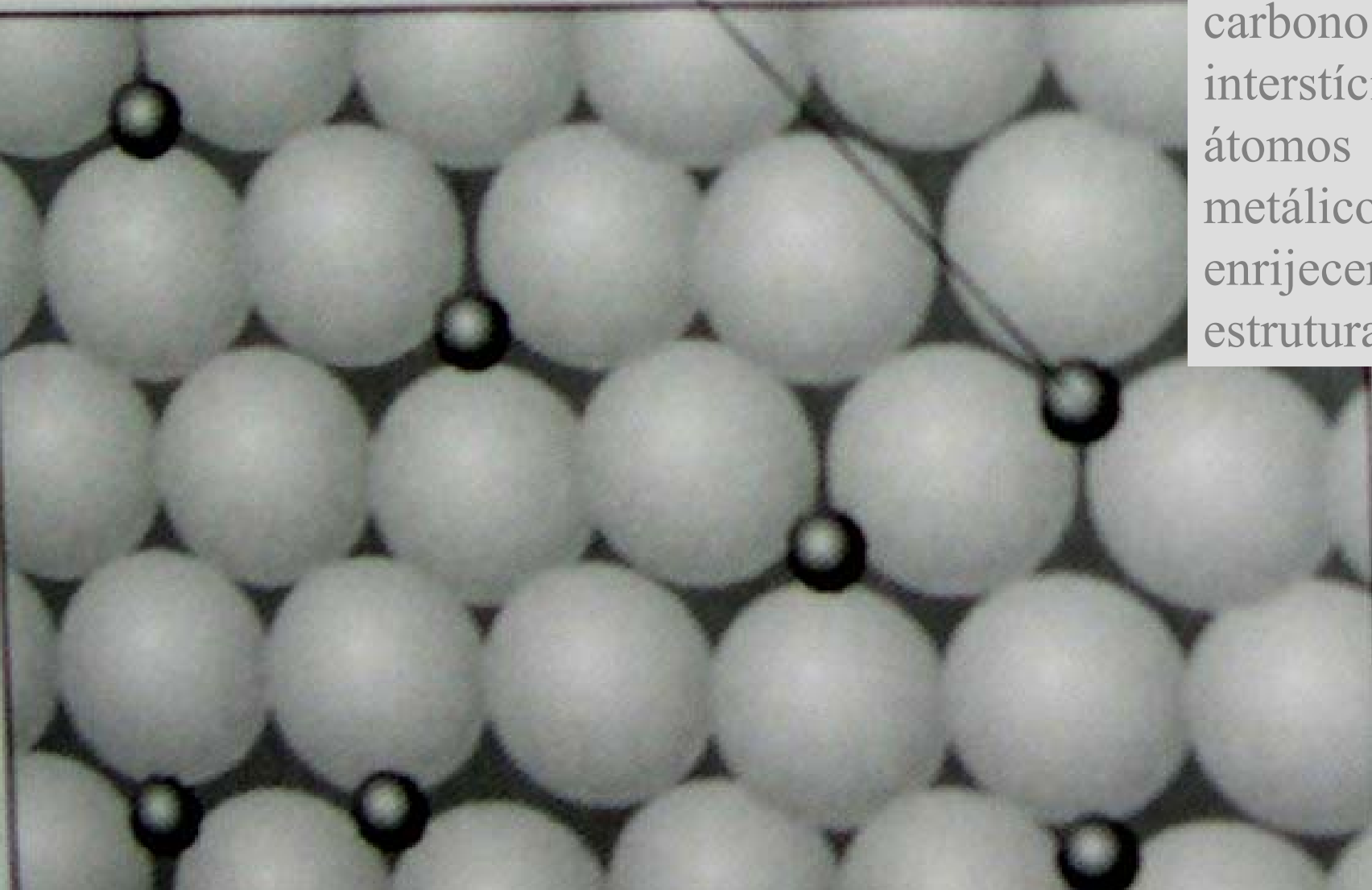
FIGURA 14.35 A estrutura do diamante. Cada átomo de carbono é hibridizado sp^3 e forma ligações σ tetraédricas com seus quatro vizinhos. Este motivo repete-se em todo o cristal e explica a dureza do diamante.

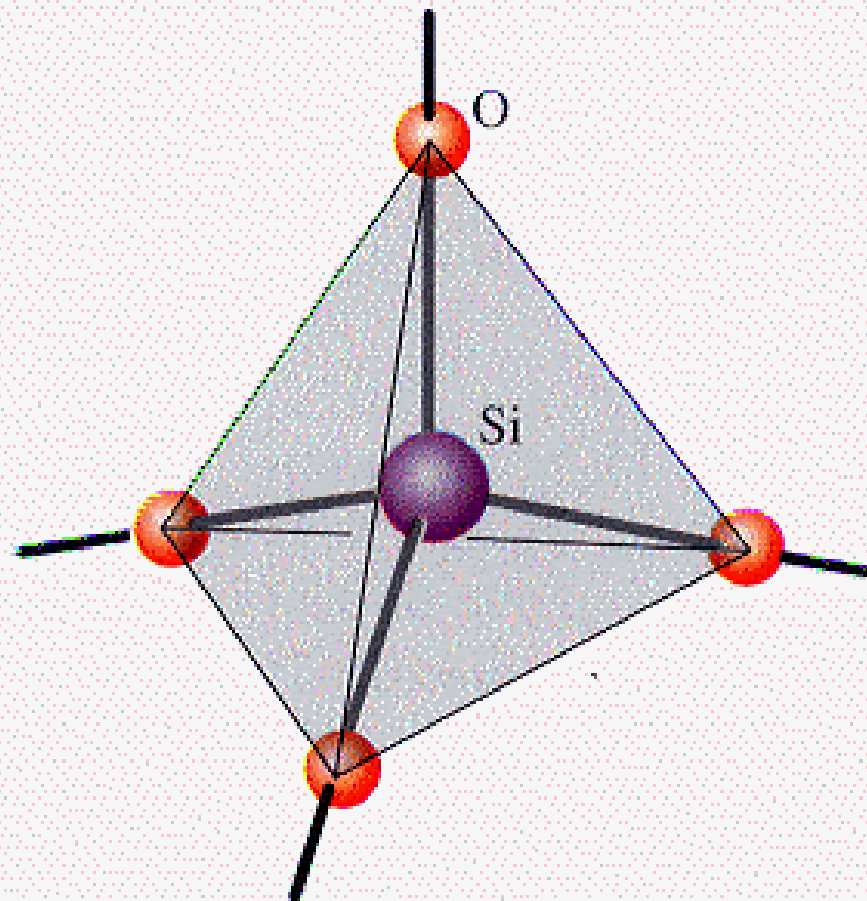
Nanotubos de
carbono em
multicamadas



Átomo de carbono

Estrutura de um carbeto intersticial: os átomos de carbono nos interstícios de átomos metálicos enrijecem a estrutura





11 SiO_4

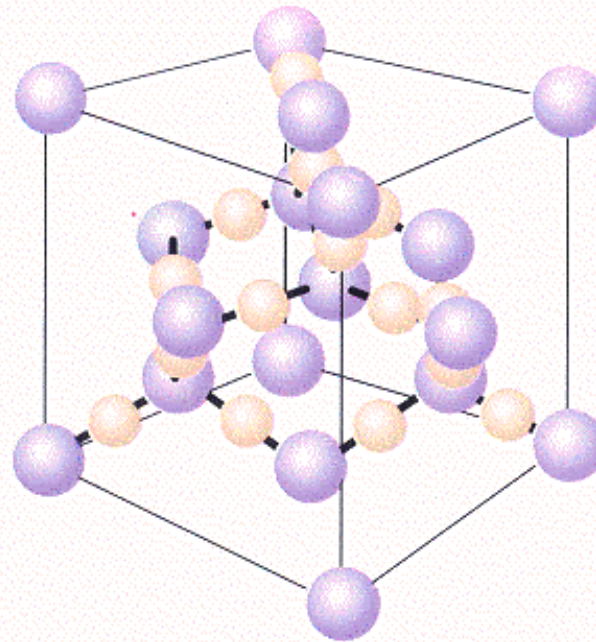
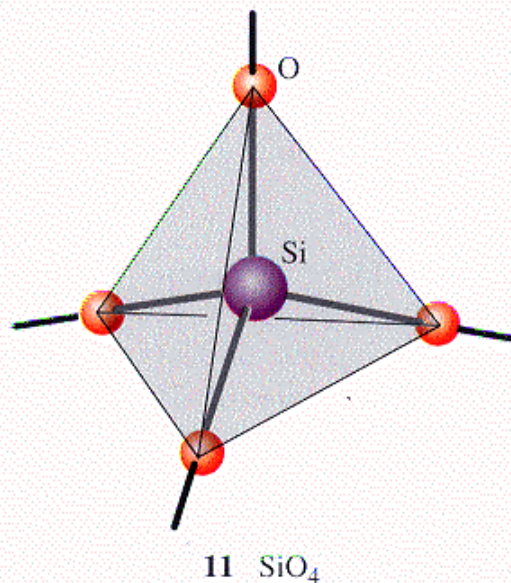


FIGURA 14.41 A estrutura da cristobalita é parecida com a do diamante exceto pelo fato de um átomo de O (vermelho) ficar entre cada dois átomos de Si (roxo).

Estruturas formadas por silício e oxigênio: a unidade básica é um tetraedro com silício no centro e oxigênio nos vértices. Os tetraedros podem formar folhas e cadeias

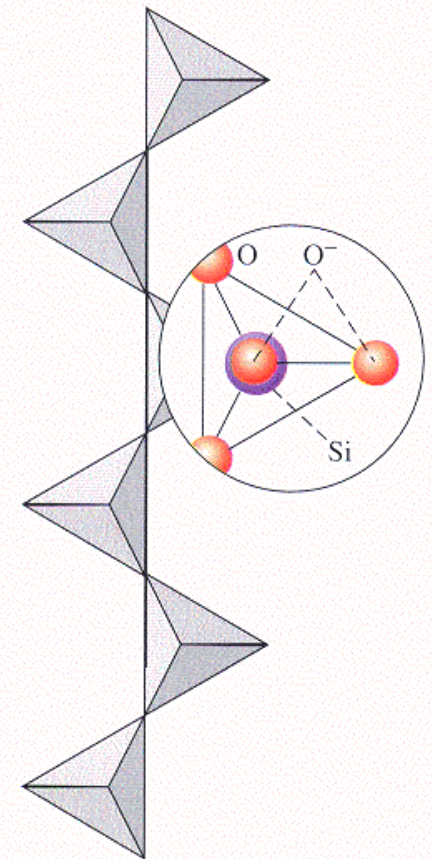


FIGURA 14.42 A unidade estrutural básica dos minerais chamados de piroxênios. Cada tetraedro é uma unidade SiO_4 (como na estrutura 11), e cada vértice representa um átomo de oxigênio compartilhado (vermelho no destaque). Cada um dos dois átomos de oxigênio não-compartilhados carrega uma carga negativa.

O método da *fusão zonal* usado na purificação de silício monocristalino para microeletrônica

