

# Aula 6

## GRUPO DO NITROGÊNIO (GRUPO 15/V) E GRUPO DO OXIGÊNIO (GRUPO 16/VI)

### **META**

Avaliar a reatividade e identificar as propriedades de elementos dos Grupos 15 e 16 e de seus compostos.

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá:

- Reconhecer as propriedades dos elementos e compostos dos Grupos do nitrogênio e do oxigênio.
- Conhecer a ocorrência e obtenção dos elementos dos Grupos 15 e 16.
  - Verificar a utilização dos elementos e compostos dos Grupos 15 e 16.

### **PRÉ-REQUISITOS**

Conhecimentos de estrutura atômica e propriedades atômicas.  
Fundamentação teórica das propriedades dos elementos do bloco *p*.

**Eliana Midori Sussuchi**  
**Danilo Oliveira Santos**

### INTRODUÇÃO

Nesta aula trataremos de dois grupos da tabela periódica: Grupo 15/V (Grupo do nitrogênio) e Grupo 16/VI (Grupo do Oxigênio). No Grupo 15, dois dos elementos não metálicos mais distintos são do mesmo grupo: fósforo reativo e o nitrogênio não reativo. O nitrogênio é o componente mais abundante da atmosfera da Terra (78,1% em volume). Dos outros membros do grupo, o arsênio é realmente um semimetal, e os dois membros inferiores do grupo de, antimônio e bismuto, exibem comportamento fracamente metálico. Os elementos do grupo 16, ou Calcogênios, abrange elementos de não metálico (oxigênio, enxofre e selênio) para metálico (polônio) e o telúrio que tem propriedades intermediárias. Mais uma vez, os dois primeiros membros do grupo têm a química diferentes: oxigênio e enxofre. As diferenças entre os primeiro e segundo membros que vimos para o grupo de 15 elementos (nitrogênio e fósforo) são repetidos neste grupo, exceto o oxigênio é o mais reativo.

Os grupos do nitrogênio (Grupo 15/V) e do oxigênio (Grupo 16/VI) da tabela periódica contêm alguns dos elementos mais importantes para a geologia, a vida e a indústria. Entretanto, os elementos mais pesados dos grupos são muito menos abundantes dos que os elementos mais leves; eles encontram-se na fronteira de estabilidade nuclear. Realmente, o bismuto ( $Z=83$ ), pertencente ao Grupo 15, é o elemento mais pesado a possuir isótopos estáveis. O isótopo mais comum de seu vizinho mais pesado, o elemento do grupo 16, o polônio ( $Z=84$ ),  $^{210}\text{Po}$ , é um emissor de partículas com uma meia-vida de 138 dias.

### CONSIDERAÇÕES GERAIS DOS ELEMENTOS DOS GRUPOS 15 E 16

Os membros do **Grupo do nitrogênio** algumas vezes são referidos no coletivo como os **pnictídeos**, mas esse nome não é amplamente usado e nem sancionado oficialmente. Os átomos dos elementos desse grupo têm configurações dos elétrons de valência  $ns^2 np^3$ .

Os elementos do grupo do oxigênio (Grupo 16/VI) são frequentemente, e oficialmente, chamados de calcogênios. O nome tem origem no termo grego para bronze e refere-se à associação do enxofre e seus congêneres com o cobre. À medida que nos deslocamos para a direita da tabela periódica, os elementos tornam-se cada vez mais não-metálicos. O polônio caracteriza-se melhor como um metalóide. A configuração eletrônica de valência dos átomos de todos os elementos no grupo é  $ns^2 np^4$ , de modo que esses átomos precisam somente de mais dois elétrons para completar a camada de valência (Figura 1).

14	15	16	17
C	N	O	F
Si	P	S	Cl
Ge	As	Se	Br
Sn	Sb	Te	I
Pb	Bi	Po	At
IV	V	VI	VII

(Fonte: Bibliografia 7)

Figura 1: Elementos dos grupos do nitrogênio (15/V) e do oxigênio (16/VI).

Todos os elementos dos dois grupos, com exceção do nitrogênio e do oxigênio, são sólidos sob condições normais e geralmente o caráter metálico aumenta para baixo no grupo. Entretanto, a tendência não é tão clara, porque de fato as condutividades elétricas dos elementos mais pesados decrescem do arsênio para o bismuto (Figura 2).

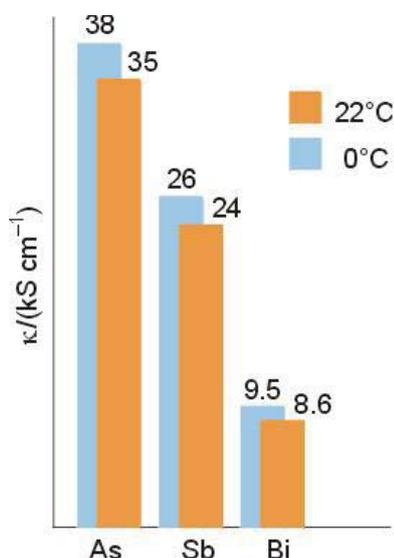


Figura 2: Condutividades elétricas dos elementos mais pesados do Grupo 15/V e sua variação com a temperatura

Além de suas propriedades físicas distintas, o nitrogênio e o oxigênio são quimicamente diferentes dos outros membros dos grupos. Em primeiro lugar, eles estão entre os elementos mais eletronegativos da tabela periódica e são significativamente mais eletronegativos do que seus congêneres. Embora o oxigênio nunca atinja o estado de oxidação máximo do grupo de +6, o nitrogênio, levemente menos eletronegativo, atinge o máximo para o seu grupo +5, mas somente sob condições oxidantes mais fortes do que o necessário para os seus congêneres alcançarem esse estado. Os

raios pequenos dos átomos de N e O e a ausência de orbitais d acessíveis também contribuem para seu caráter químico distinto. Assim, o nitrogênio e o oxigênio raramente possuem números de coordenação maiores do que 4 nos compostos moleculares simples, mas com seus congêneres mais pesados frequentemente atingem números de coordenação de 5 e 6, como no  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{AsF}_6^-$  e  $\text{SeF}_6$  (compostos conhecidos como de **compostos de valência expandida**).

### PROPRIEDADES DO GRUPO 15

A partir de 2005, o nome IUPAC aprovado para este grupo é grupo do nitrogênio. O nome original era as **pnictídeos**, embora uma proporção significativa de químicos ainda usam esta nomenclatura. Os dois primeiros membros do Grupo 15, nitrogênio e fósforo, são não-metais; os restantes três membros, arsênio, antimônio e bismuto, tem certo caráter metálico. Os cientistas gostam de categorizar os elementos, mas neste grupo os seus esforços estão frustrados porque não há clara divisão de propriedades entre não-metais e metais. Duas propriedades características que podemos estudar são a resistividade elétrica dos elementos e o comportamento ácido-base dos óxidos.

Nitrogênio e fósforo são ambos não condutores de eletricidade, e ambos formam óxido ácido, por isso são claramente classificados como não-metais. Apesar de serem vizinhos verticais na tabela periódica, o comportamento redox de nitrogênio e fósforo não poderia ser mais diferente. Considerando que os estados de oxidação mais elevados do nitrogênio são fortemente oxidantes em solução ácida, as de fósforo são bastante estáveis. Na verdade, o mais elevado estado de oxidação do fósforo é o mais termodinamicamente estável e o estado de oxidação mais baixo, a menos estável, o inverso da química do nitrogênio.

Arsênio, antimônio e bismuto exibem alótropos. O alótropo mais estável de arsênio é a forma cinza ( $\alpha$ ), que é semelhante à forma romboédrica do fósforo. Na fase de vapor, o arsênio, como o fósforo, existe como o tetraédrico  $\text{As}_4$ . Antimônio e bismuto também têm formas semelhantes. Esses três elementos têm uma aparência um tanto metálica, mas são apenas moderadamente bons condutores. O arsênio é o melhor condutor neste grupo, mas tem uma resistividade elétrica quase 20 vezes maior do que o cobre. Bismuto é o elemento mais pesado para ter um núcleo não radioativo; polônio e todos os elementos mais pesados são radioativos.

Antimônio e bismuto são quase tão limítrofe como arsênio. As suas resistividades elétricas são muito mais elevados do que os de um metal "verdadeiro", tal como alumínio e ainda mais elevada do que um metal típico "fraco", tal como chumbo. Geralmente, no entanto, estes dois elementos são categorizados como metais. Esses três elementos limítrofes formam compostos covalentes quase exclusivamente.

Se quisermos decidir onde traçar a fronteira entre os metais e semimetais, os pontos de fusão e ebulição são bons indicadores quanto em qualquer outro. No Grupo 15, estes parâmetros aumentam à medida que descemos do grupo, com exceção de uma diminuição no ponto de fusão de antimônio para bismuto (Figura 1). Como observado para os metais alcalinos, os pontos de fusão dos metais do grupo principal tendem a diminuir descendo no grupo, enquanto que aqueles dos não metais tendem a aumentar no grupo. (Encontraremos o último comportamento mais claramente com os halogênios na próxima aula). Assim, o padrão de aumento-redução indica que os membros mais leves do Grupo 15 seguem a tendência típica do metalóide, e a mudança para a tendência metálica decrescente começa em bismuto.

### ASPECTOS BIOLÓGICOS DO GRUPO 15

Assim como existe um ciclo de carbono, há também um ciclo de nitrogênio. Durante toda a vida vegetal, há a necessidade de nitrogênio para o crescimento e sobrevivência. Entre 108 e 109 toneladas de nitrogênio é trocado entre a atmosfera e litosfera em um período de um ano. O nitrogênio na atmosfera é convertido por bactérias a compostos. Algumas das bactérias existentes livres no solo formam nódulos nas raízes das plantas de ervilha, feijão, e do trevo. Esta é uma relação simbiótica com as bactérias que fornecem os compostos nitrogenados para as plantas e as plantas que fornecem um fluxo de nutrientes para as bactérias. Para fazer isso em uma taxa elevada em temperaturas normais do solo, as bactérias utilizam enzimas como a nitrogenase.

O fósforo é um elemento essencial para a vida. Por exemplo, os íons de fosfato de hidrogênio e fosfato dihidrogênio livres estão envolvidas no sistema de tamponamento de sangue. Mais importante, o fosfato é a unidade de ligação nos ésteres de açúcar de DNA e RNA, e as unidades de fosfato fazem parte de ATP, a unidade de armazenamento de energia essencial para os organismos vivos. Finalmente, o osso é um fosfato mineral, fosfato de hidróxido de cálcio,  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ , vulgarmente chamado de apatite.

Por incrível que possa parecer, o arsênico também é um elemento essencial para a vida. Mas precisamos apenas quantidades vestigiais deste elemento, cujo papel ainda é desconhecido. Nada mais do que uma pequena quantidade de um composto inorgânico de arsênico causa intoxicação aguda. Um dos tratamentos para a intoxicação por arsênico é a administração de compostos tiol para "limpar" os íons arsenito.

Apesar de bismuto não ser conhecido para servir qualquer papel essencial em sistemas biológicos, compostos de bismuto têm sido utilizados no tratamento de doenças relacionadas com bactérias na medicina ocidental a mais de 250 anos. Compostos de bismuto são utilizados na

medicina chinesa tradicional e algumas plantas medicinais (remédios à base de plantas), que são os acumuladores de bismuto. Estes compostos são usados no tratamento da sífilis e certos tipos de tumores; a principal utilização de compostos contendo bismuto é no tratamento de transtornos gastrointestinais.

### PROPRIEDADES DO GRUPO 16

Este grupo é chamado às vezes os Calcogênios. Oxigênio e enxofre são mais definitivamente não-metais, enquanto que o polônio é um metal. O selênio e telúrio estão em uma área ambígua, como arsênio no Grupo 15.

A única forma cristalina do composto de telúrio de uma rede de cadeias de átomos de espiral. O elemento tem propriedades semicondutoras e comportamento anfotérico. Assim, uma designação de semimetal é provavelmente a mais adequada para o telúrio. O selênio ilustra a dificuldade de categorizações na medida em que tem vários alotrópicos. Todos, exceto um são vermelhos, que consiste em estruturas de anel. O alotropo diferente tem uma estrutura semelhante à de telúrio, e que é um semicondutor. No entanto, o selênio tem apenas óxido ácido. Por estas razões, é provável que seja mais seguro para classificar o selênio como um terceiro membro não-metal do grupo. Os pontos de fusão e ebulição mostram a tendência característica crescente de não-metais, seguido pela queda no polônio metálico.

Exceto para o oxigênio, existem padrões nos estados de oxidação dos elementos do Grupo 16. Encontramos todos os estados de oxidação a partir de +6, +4 e +2, até -2. A estabilidade dos estados de oxidação -2 e +6 diminui para baixo no grupo, enquanto que do estado +4 aumenta. Como acontece em muitos grupos, às tendências não são tão regulares quanto gostaríamos. Por exemplo, os ácidos que contêm átomos no estado de oxidação +6 são o ácido sulfúrico e o ácido selênico.

### ALÓTROPAS DE OXIGÊNIO

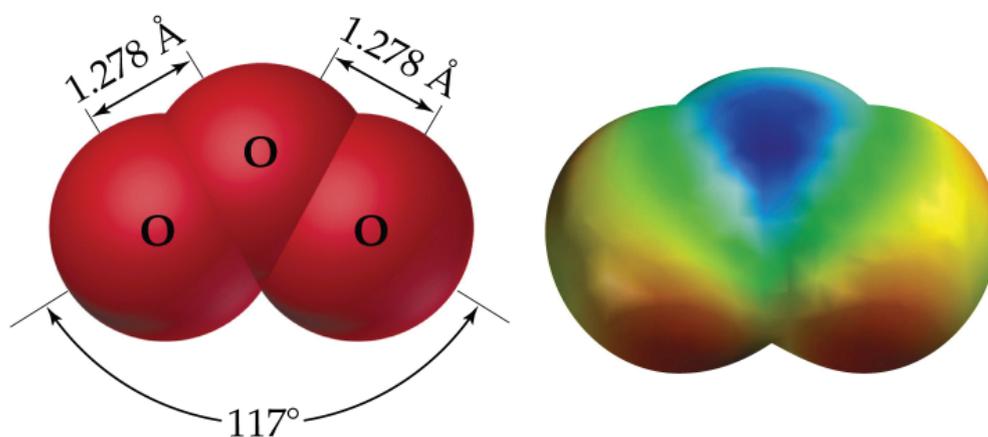
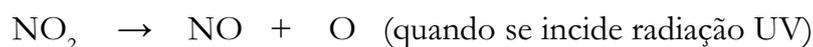
O oxigênio está prontamente disponível como  $O_2$  na atmosfera e é obtido em grande escala pela destilação do ar líquido. O oxigênio é o elemento mais abundante da crosta terrestre livre e representa 23% da massa da atmosfera; sendo mais reativo do que o nitrogênio. A combustão de todos os organismos vivos em oxigênio é termodinamicamente espontânea. Entretanto, não nos incendiamos nas temperaturas normais porque a combustão tem alta energia de ativação.

O oxigênio é um gás incolor, insípido e inodoro, formado por moléculas de  $O_2$ . O gás se condensa em um líquido azul pálido a  $-183^\circ C$ . Embora o  $O_2$  tenha um número par de elétrons, dois deles não estão emparelhados, o que torna a molécula **paramagnética**. Em outras palavras, ela se comporta como um pequeno ímã e é atraída pelos campos magnéticos.

O outro alótropo do oxigênio, é o **ozônio** ( $O_3$ ), forma-se na estratosfera pelo efeito da radiação solar sobre as moléculas de  $O_2$ . Sua abundância total na atmosfera é equivalente a uma camada que, em temperatura e pressão normais, cobriria a superfície da Terra com uma espessura de 3mm. O ozônio pode ser fabricado no laboratório pela passagem de uma descarga elétrica através do oxigênio. É um gás azul que condensa em  $-112\text{ }^\circ\text{C}$  para formar um líquido azul que parece tinta e é explosivo. A molécula de  $O_3$  é angular, de acordo com o modelo RPECV (Teoria de Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência), possui um ângulo de  $117^\circ$  e é diamagnética (Figura 3 e 4). Seu cheiro pungente pode ser detectado, com frequência, nas proximidades de equipamentos elétricos e após a queda de relâmpagos. O ozônio está também presente na neblina úmida, em que ele é produzido pela reação de moléculas de oxigênio com átomos de oxigênio:

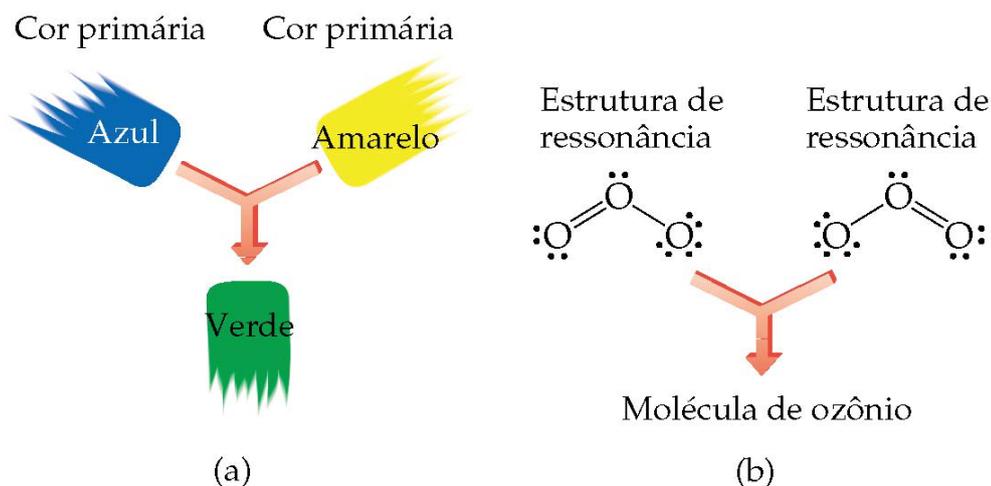


Os átomos de oxigênio são produzidos pela decomposição fotoquímica de  $NO_2$ , um produto de emissão dos motores de automóveis:



(Fonte: Bibliografia 3)

Figura 3: A estrutura molecular (em vermelho) e o diagrama de distribuição eletrônica para o ozônio ( $O_3$ ).



(Fonte: Bibliografia 3)

Figura 4: Descrever uma molécula como uma mistura de diferentes estruturas de ressonância é o mesmo que descrever uma cor de tinta como uma mistura de cores primárias. a) a tinta verde é uma mistura de azul e amarelo. Não podemos descrever o verde como uma cor primária. b) A molécula de ozônio é uma mistura de duas estruturas de ressonância. Não podemos descrever a molécula de ozônio como apenas uma estrutura de Lewis.

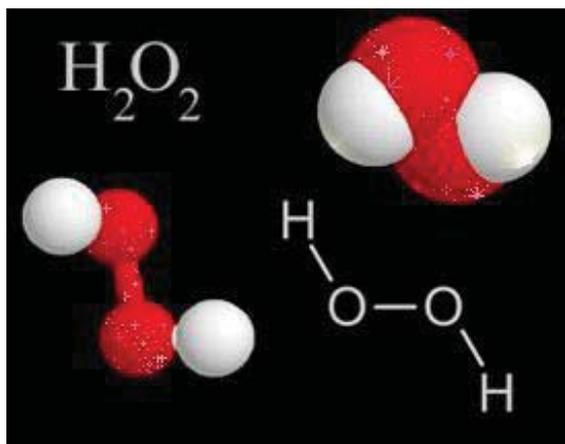
## PROPRIEDADES DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é um líquido azul pálido, apreciavelmente mais denso do que a água ( $1,44 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  em  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), mas é semelhante em outras propriedades físicas (Figura 5). Seu ponto de fusão é  $-0,4 \text{ }^\circ\text{C}$  e seu ponto de ebulição de  $152 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quimicamente, contudo, o peróxido de hidrogênio e a água são muito diferentes. A presença do segundo átomo de oxigênio faz do  $\text{H}_2\text{O}_2$  um ácido de Lewis fraco ( $\text{p}K_{\text{a}1} = 11,75$ ). O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante mais forte do que a água, que atua em condições ácidas e básicas. Por exemplo,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxida  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  em soluções ácidas ou básicas. Ele pode também atuar como um agente redutor na presença de agentes oxidantes mais poderosos, como os íons permanganato e o cloro (usualmente em meio básico).

O peróxido de hidrogênio é normalmente vendido para uso industrial na forma de uma solução 30% em massa em água. Quando usado como clareador de cabelo (solução 6%), ele atua como oxidante dos pigmentos do cabelo. Soluções 3% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água são usadas como antiséptico doméstico moderado. O contato com o sangue **catalisa** a desproporcionamento em água e gás oxigênio, o que limpa o ferimento.



Segundo a teoria de ácido e base de Bronsted-Lowry, a base conjugada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é o íon peróxido de hidrogênio ( $\text{HO}_2^-$ ), e a base conjugada deste íon é o íon peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ).



(Fonte: <http://image.blingee.com>)

Figura 5: A molécula de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

## CONCLUSÃO

O grupo do nitrogênio situa-se na coluna 15 da Tabela Periódica. Esta família consiste nos elementos nitrogênio, fósforo, arsênio, antimônio e bismuto. Cada membro desta família contém cinco elétrons de valência. Devido a estes elétrons de valência, os membros do Grupo 15 são capazes de formar ligações duplas e triplas. O nitrogênio elementar é uma molécula diatômica mantida junta por uma ligação tripla.

Os Calcogênios, o grupo de oxigênio, estão localizado na coluna 16 da tabela periódica. Ele contém os elementos de oxigênio, enxofre, selênio, telúrio e polônio. Estes elementos contêm seis elétrons de valência e formam íons -2. As propriedades físicas deste grupo variam drasticamente. O oxigênio é um gás incolor, enquanto o enxofre é um sólido amarelo. Telúrio é um metalóide prata, e selênio é preto.



## RESUMO

A família do nitrogênio inclui os seguintes compostos: nitrogênio (N), fósforo (P), arsênio (As), antimônio (Sb), e bismuto (Bi). Todos os elementos do grupo 15 têm configuração eletrônica  $ns^2np^3$  em sua camada de valência, onde  $n$  é igual ao número quântico principal. Dois dos elementos não metálicos mais dissimilares são do mesmo grupo (Grupo 15): fósforo reativo e nitrogênio não reativo. Dos outros membros do grupo, o arsênio é realmente um semimetal, e os dois membros inferiores do grupo, antimônio e bismuto, exibem comportamento fracamente metálico.

A família de oxigênio, também chamada de Calcogênios, consiste nos elementos encontrados no Grupo 16 da tabela periódica e é considerado um dos principais elementos do grupo. É constituída por elementos de

oxigênio, enxofre, selênio, telúrio e polônio. Estes podem ser encontrados na natureza em ambos os estados livre e combinado. Mais uma vez, os dois primeiros membros do grupo têm a química distinta: oxigênio e enxofre. As diferenças entre o primeiro e segundo membros que vimos para o grupo de 15 elementos (nitrogênio e fósforo) são repetidos neste grupo, exceto o oxigênio é o mais reativo. O selênio e telúrio ambos possuem um comportamento semi-metais, e apenas o elemento radioativo, polônio, pode-se dizer que apresentam carácter metálico.



### AUTOAVALIAÇÃO

1. Comente a seguinte frase: A reatividade química do nitrogênio é menor que a do fósforo, mesmo presentes no mesmo grupo da tabela periódica.
2. Por que é difícil de categorizar arsênio ou como um metal ou um não metal?
3. Quais são os fatores que distinguem a química do nitrogênio da dos outros membros do grupo 15?
4. Explique porque as moléculas de nitrogênio apresentam fórmula  $N_2$ , enquanto o fósforo possui a fórmula  $P_4$ .
5. Porque é que o polônio o único elemento do grupo 16 a ser classificado como um metal?
6. Discutir as diferenças essenciais entre o oxigênio e os outros membros do Grupo 16.
7. Compare e assinale as diferenças entre os ácidos sulfúrico, selênico e telúrico.
8. Por que o oxigênio forma moléculas  $O_2$  enquanto o enxofre forma moléculas  $S_8$ ?



### PRÓXIMA AULA

Atividade experimental envolvendo os elementos dos Grupos 15 e 16 e seus compostos.

## REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 3ª Edição, Editora Bookman, 2006.
- BARROS, H. L. C. **Química inorgânica, uma introdução.** Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
- BROWN, T. L.; LEMAY Jr, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química, A Ciência Central.** 9ª Edição, Editora Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2005.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa.** 5ª Edição, Editora Edgard Blücher, 1997.
- MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário.** 4ª Edição, São Paulo, Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
- MISSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry,** 5ª Edição, Editora Pearson, 2014.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry.** 2ª Edition, Oxford, Oxford University Press. 1994.