

Aula 8

GRUPO DOS HALOGÊNIOS (GRUPO 17/VII)

META

Identificar as propriedades dos elementos do Grupo 17 da tabela periódica e de seus compostos.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

Reconhecer as propriedades dos elementos do grupo dos halogênios e de seus compostos.

Verificar a ocorrência e obtenção dos elementos do grupo 17.

Conhecer aspectos biológicos dos elementos do grupo 17.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecimentos acerca de estrutura atômica e configuração eletrônica;

Propriedades periódicas dos elementos.

Eliana Midori Sussuchi
Danilo Oliveira Santos

INTRODUÇÃO

Começamos nosso curso com o grupo que contém os metais mais reativos, e agora chegamos ao grupo que contém os não-metals mais reativos. Considerando que a reatividade dos metais alcalinos aumenta para baixo no grupo, o halogênio é mais reactivo na parte superior do grupo.

As propriedades especiais dos halogênios (Grupo 17/VII), podem ser explicadas pelas configurações eletrônicas de valência, $ns^2 np^5$, que precisam somente de mais um elétron para alcançar a configuração de camada completa. Como uma consequência das eletronegatividades elevadas e da abundância dos halogênios mais leves, seus compostos são importantes em praticamente todas as áreas da química.

Os compostos que contém os **halogênios** (em grego, halos + gen, "sal antigo") têm sido usados desde a antiguidade, com o primeiro uso provavelmente a de rocha ou sal marinho (principalmente NaCl) como conservante de alimentos. O isolamento e a caracterização dos elementos neutros, no entanto, ocorreu relativamente recente.

Os halogênios, os elementos do Grupo 17/VII, estão entre os elementos não-metálicos mais reativos (Figura 1). As propriedades atômicas dos halogênios incluem suas energias de ionizações, suas eletronegatividades e afinidades eletrônicas elevadas. Os halogênios possuem afinidades eletrônicas elevadas porque o elétron que chega pode ocupar um orbital de uma camada de valência incompleta e experimenta uma forte atração nuclear: lembre que o Z_{ef} aumenta progressivamente ao longo do período.

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

(Fonte: Bibliografia 6)

Figura 1: Elementos dos grupos dos halogênios (Grupo 17/VII).

PROPRIEDADES DOS ELEMENTOS DO GRUPO 17/VII

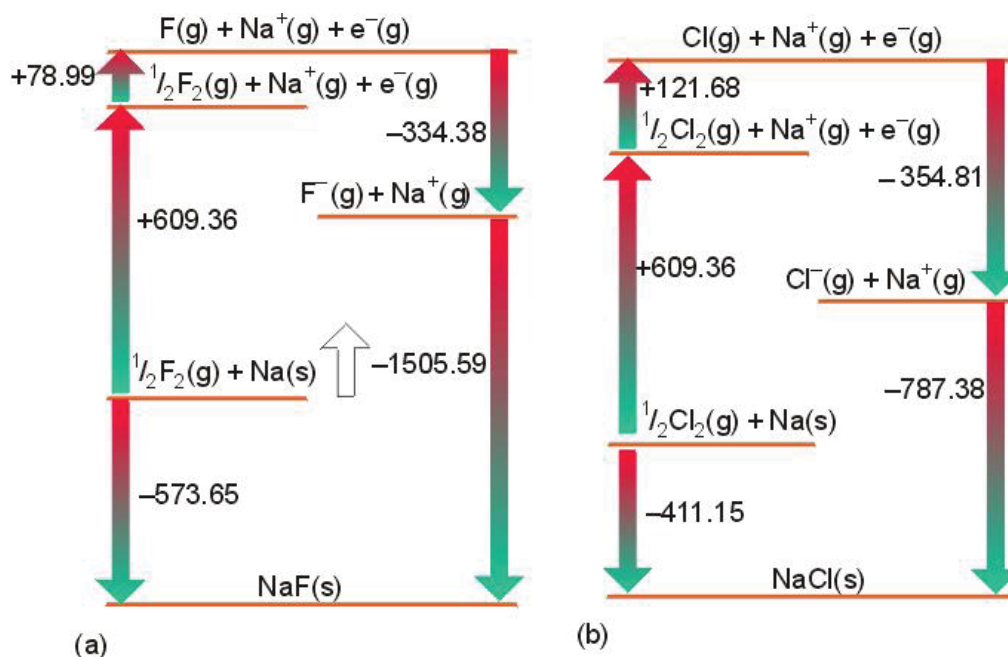
O termo “**halogênio**” vem do grego e significa *formador de sal*. Todos os elementos desse grupo reagem diretamente com os metais formando sais, e também são muito reativos frente a não-metais; sendo o flúor o mais reativo.

Todos os elementos do grupo 17 possuem sete elétrons no nível eletrônico mais externo. A configuração eletrônica $ns^2 np^5$ indica que eles tem um elétron p a menos que o gás nobre mais próximo. Assim, os átomos desses elementos completam seu octeto ganhando um elétron (isto é, através da formação de íons X^- e de ligações iônicas), ou então compartilhando um elétron com outro átomo (ou seja, formando uma ligação covalente). Seus compostos com metais são **iônicos**, enquanto que os compostos com os não-metais são **covalentes**.

Já vimos, quando discutimos os grupos anteriores do bloco *p*, que o elemento no topo de cada grupo possui estruturas e propriedades muito diferentes daqueles de seus congêneres mais pesados. As anomalias são muito menos evidentes no caso dos halogênios e a principal diferença é que o flúor possui uma afinidade eletrônica menor do que a do cloro. Intuitivamente, essa característica parece estar em conflito com a **eletro-negatividade** elevada do flúor, mas ela deriva da repulsão elétron-elétron maior no átomo de flúor compacto (menor raio) quando comparada com o átomo de Cl maior.

Apesar dessa diferença na afinidade eletrônica, as entalpias de formação de fluoretos metálicos geralmente são muito maiores do que aquelas dos cloretos metálicos. A explicação é que a baixa afinidade eletrônica do flúor é mais do que compensada pela *entalpias de rede elevadas* dos compostos iônicos contendo o íon F^- pequeno (Figura 2) e pelas forças das ligações nas espécies covalentes.

Como o flúor é o mais eletronegativo de todos os elementos, ele nunca é encontrado em um estado de oxidação positivo (exceto na espécie transitória em fase gasosa F_2^+). Com a possível exceção do astato, os outros halogênios ocorrem com número de oxidação entre -1 e +7. A carência de informação química dos astato deriva da sua falta de isótopos estáveis e do tempo de vida relativamente curto (8,3 h) de seu isótopo de vida mais longa. Por causa desse tempo de vida curto, as soluções de astato são intensamente radioativas e podem ser estudadas somente em alta diluição. O astato parece existir como o ânion At^- ; nenhuma evidência foi obtida para o $At(VII)$.



(Fonte: Bibliografia 6)

Figura 2: Ciclos termoquímicos (também conhecido como ciclo de Born-Haber) para (a) fluoreto de sódio e (b) cloreto de sódio (valores em kJ/mol).

O flúor é um agente oxidante extremamente forte. Essa propriedade combinada com seu pequeno tamanho faz com que os elementos aos quais ele está ligado alcancem seus estados de oxidação mais elevados. Os exemplos incluem IF_7 , PtF_6 , SF_6 e muitos hexafluoretos, BiF_3 , AgF_2 e outros.

PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS DI-HALOGÊNIOS

Os elementos que formam o grupo 17 precisam somente de mais um elétron para alcançar a configuração de camada completa. Para completar o octeto de elétrons de valência no estado elementar, todos os halogênios usam dois átomos para formar moléculas diatômicas, como F_2 , Cl_2 , Br_2 e I_2 e são coloridos. As cores decorrem da absorção de luz quando um elétron do estado fundamental é promovido para um estado de maior energia. Descrevemos abaixo algumas das propriedades desses gases.

O **cloro** (Cl_2) é um gás perigoso, de cor verde-amarelada, aproximadamente 2,5 vezes mais pesado que o ar. Tem cheiro característico extremamente forte, irritante e sufocante. É principalmente agressivo em relação às mucosas nasais, da garganta e das vias respiratórias provocando ainda graves irritações da vista. Não é inflamável, nem explosivo, podendo, no entanto, suportar combustão de outras substâncias.

Primeiros socorros - se os olhos forem atingidos lavar com água abundantemente pelo menos durante 15 minutos. Se houver inalação de

vapores, remover a vítima da área contaminada e deixá-la em repouso. No caso de muita tosse, cheirar um pouco de álcool etílico.

O **bromo** (Br_2) é um líquido denso, vermelho-escuro, que emite fortes vapores com coloração marrom-avermelhada. É uma substância de acentuado caráter tóxico, tanto sob a forma de vapor, quanto sob a forma líquida. Como é fortemente oxidante produz queimaduras gravíssimas. Mantenha, próximo ao local da experiência, um frasco de NH_4OH concentrado. Em caso de desprendimento de vapores de Br_2 , abra o frasco de hidróxido de amônio, a fim de que os vapores de NH_3 reajam com os vapores de Br_2 , produzindo fumaças esbranquiçadas. Em caso de contato com a pele, lave longamente com água e aplique uma solução diluída de tiosulfato de sódio.

O **iodo** (I_2) é um sólido cinza que sublima facilmente. Seus vapores apresentam coloração violeta intensa, têm odor irritante, sendo também corrosivo.

O I_2 sólido cristaliza na forma de escamas pretas e apresenta um ligeiro brilho metálico. Embora a estrutura determinada por difração de raios-X indique a presença de moléculas de I_2 discretas, a cor é remanescente de compostos de transferência de carga, e suas propriedades são diferentes daquelas dos outros sólidos moleculares.

OBTENÇÃO E OCORRÊNCIA DE HALOGÊNIOS

Todos os átomos de halogênio, com exceção do iodo são encontrados na natureza como os sais de íons (x^-), de modo que os métodos utilizados para a preparação de F_2 , Cl_2 , Br_2 envolvem a oxidação do halogeneto. Reagindo CaF_2 com ácido sulfúrico concentrado produz fluoreto de hidrogênio gasoso.

O flúor é um dos mais potentes oxidantes conhecidos, e ambos F_2 e HF são altamente corrosivos. Consequentemente, a produção, armazenamento, transporte e manipulação destes gases representam grandes desafios técnicos.

Embora o cloro seja significativamente menos abundante do que o flúor, o cloro elementar é produzido em grande escala. Felizmente, grandes depósitos subterrâneos de sal-gema (NaCl) são encontrados em todo o mundo, e a água do mar é composta por NaCl cerca de 2% em massa, proporcionando uma reserva quase inesgotável. Lagos de sal do interior, como o Mar Morto e do Grande Lago Salgado são fontes cada vez mais ricas, contendo cerca de 23% e 8% de NaCl em massa, respectivamente. O cloro é preparado industrialmente pelo processo cloro-álcali.

O bromo é muito menos abundante do que o flúor ou o cloro, mas é facilmente recuperado a partir da água do mar, o qual contém cerca de 65 mg de Br por litro. Lagos de sal e salmouras subterrâneas são fontes cada vez mais ricas; por exemplo, o Mar Morto contém 4 g de Br por

litro. O iodo é o menos abundante dos halogênios não radioativos, e é um elemento relativamente raro. Devido ao sua baixa eletronegatividade, iodo tende a ocorrer na natureza na forma oxidada. Assim os depósitos mais importantes comercialmente de iodo, tais como aquelas no deserto Chile, são os sais de iodato, tais como $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$. A produção de iodo a partir de tais depósitos, por conseguinte, requer redução em vez de oxidação. O processo é normalmente realizado em duas etapas: redução de iodato a iodeto com sulfito de hidrogênio de sódio, seguido por reação de iodeto com iodato adicional.

ASPECTOS BIOLÓGICOS

Em várias regiões do mundo, os pecuaristas têm um grande problema com plantas tóxicas. A Austrália sofre severamente com cerca de um milhão de espécies de plantas conhecidas por serem tóxicas para animais e humanos. Um número significativo dessas plantas produzem o íon fluoroacetato, $\text{CH}_2\text{FCOO}_2^-$. Embora o íon seja inofensivo (a menos que consumido em quantidades enormes), a substituição de um hidrogênio por um flúor altera as propriedades do íon substancialmente. Por exemplo, o ácido fluoroacético é um ácido forte com um pKa de 2,59 em comparação com um valor de 4,76 para o ácido acético. O íon fluoroacetato promove o bloqueio do ciclo de Krebs, em mamíferos, causando uma acumulação de ácido cítrico e resultando em insuficiência cardíaca. As plantas absorvem vestígios de íons fluoreto do solo e, em seguida, incorporá-lo em suas vias bioquímicas. Pensa-se que estas plantas produzem o fluoroacetato, tal como um mecanismo de defesa contra predadores. A África do Sul tem uma planta que produz o íon fluoroacetato a uma concentração de 1 por cento, o que significa que a ingestão de uma folha da planta é suficiente para matar uma vaca. O fluoroacetato de sódio é usado nos Estados Unidos e em outros lugares como um veneno para mamíferos indesejáveis, tais como coiotes. Um dos casos de duplo assassinato mais famosos da Austrália (caso Bogle-Chandler) se acredita ter sido causado por envenenamento deliberado de fluoroacetato.

O íon cloreto tem um papel vital no equilíbrio de íons em nossos corpos. Ele não parece desempenhar um papel ativo, mas simplesmente atua para equilibrar os íons positivos de sódio e de potássio. No entanto, o cloro ligado de forma covalente é muito menos benigno. A maioria dos compostos tóxicos presentes atualmente, por exemplo, DDT e PCBs são moléculas contendo cloro. Este é um argumento para suprimir completamente a produção de compostos ligados covalentemente contendo cloro. No entanto, isso iria resultar na eliminação de muitos materiais úteis, tais como cloreto de polivinila (PVC). É importante reconhecer que existem compostos organoclorados produzidos por uma variedade

de organismos. Assim, a proibição de compostos de cloro sintéticos não eliminaria totalmente compostos de cloro do planeta.

O composto contendo bromo mais controverso é mais comumente chamado de brometo de metila. O CH_3Br é um fumegante utilizado no controle de insetos pragas, plantas daninhas, patógenos e roedores. Este tem uma volatilidade elevada e, portanto, deixa pouco resíduo. Cerca de 80 000 toneladas são utilizadas a cada ano, cerca de 75 por cento como fumegante de solo; 22 por cento, pós-colheita; e 3 por cento, ferramenta de controle de pragas estruturais. O brometo de metila é importante para a comunidade agrícola porque controla uma ampla variedade de pragas de baixo custo. Na verdade, não há uma substância química que atualmente pode ser encontrado para substituir todos os seus papéis.

Cerca de 75% do iodo no corpo humano encontra-se em uma localização, a glândula tireoide. O iodo é utilizado na síntese de hormônios da tiroxina e triiodotironina. Estes hormônios são essenciais para o crescimento, para a regulação do funcionamento neuromuscular e para a manutenção das funções reprodutora masculina e feminina. No entanto, bócio, doença resultante de uma deficiência dos hormônios da tireoide, é encontrado em todo o mundo, incluindo uma parte em todo o norte dos Estados Unidos, grande parte da América do Sul e sudeste da Ásia. Há áreas localizadas de deficiência na maioria dos outros países do mundo. Uma causa comum da doença é a falta de íon iodeto na dieta. Para remediar a deficiência de iodo, iodeto de potássio é adicionado ao sal comum do agregado familiar (sal iodado).

CONCLUSÃO

Começamos com o grupo que contém os metais mais reativos, e agora chegamos ao grupo que contém os não-metais mais reativos. Considerando que a reatividade dos metais alcalinos aumenta para baixo no grupo, o halogênio é mais reativo está na parte superior do grupo. Os halogênios são localizados no lado esquerdo dos gases nobres na tabela periódica. Estes cinco elementos tóxicos, não-metálicos compõem Grupo 17 da Tabela Periódica e consistem em: flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), iodo (I) e astato (At). Embora o astato seja radioativo e só tenha isótopos de vida curta, ele se comporta semelhante ao iodo e é muitas vezes incluído no grupo de halogênio. Como os elementos de halogênios têm sete elétrons de valência, eles requerem apenas um elétron adicional para formar um octeto completo.



RESUMO

Os halogênios são elementos não metálicos do Grupo 17/VII da tabela periódica. Eles incluem flúor, cloro, bromo, iodo e astato. Como não metais típicos, que têm pontos de fusão e de ebulição baixo. Uma característica única dos halogênios é que eles são o único grupo de elementos que inclui elementos que pertencem a todos os três estados clássicos de matéria: sólido, líquido e gasoso, à temperatura ambiente. Os halogênios, como um grupo, são extremamente reativos. Na sua forma elementar, eles são encontrados em moléculas diatômicas. No entanto, devido a sua extremamente alta reatividade, que não são encontrados na sua forma elementar em qualquer ambiente natural na Terra. Halogênios são geralmente tóxicos, ou mesmo letal, para os organismos biológicos em suas formas elementares. Eles tendem a combinar facilmente, e de forma explosiva, com metais, especialmente com metais alcalinos.



PRÓXIMA AULA

Atividade experimental para obtenção de halogênios e propriedades.



AUTOAVALIAÇÃO

1. Descreva o método de obtenção do flúor, os equipamentos utilizados e as precauções necessárias para o bom andamento do processo.
2. Quais são as principais aplicações do flúor?
3. Quais são as principais fontes de cloro, bromo e iodo? Onde ocorrem e como os elementos podem ser obtidos a partir de seus sais correspondentes?
4. Quais são as principais aplicações do Cl_2 ?
5. Descreva os testes utilizados para identificar cada um dos íons de halogênios.
6. Porque é que o flúor sempre tem um estado de oxidação de -1 em seus compostos?
7. Como aumenta ou diminui as seguintes propriedades no Grupo 17?
 - a) Ponto de fusão e ponto de ebulição.
 - b) Eletronegatividade.
 - c) Energia de ionização.

REFERÊNCIAS

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