

## GRUPO DO BORO (GRUPO 13) E GRUPO DO CARBONO (GRUPO 14)

### META

Identificar as propriedades dos elementos dos grupos 13 e 14 da tabela periódica e de seus compostos.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

reconhecer as propriedades dos elementos dos grupos do boro e do carbono;

obtenção de alguns compostos de carbono;

verificar a decomposição de alguns sais e, evidenciar algumas propriedades do  $\text{CO}_2$ ; e

identificação dos íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{CO}_3^{-2}$ .

### PRÉ-REQUISITOS

Conhecimentos acerca de estrutura atômica e configuração eletrônica;

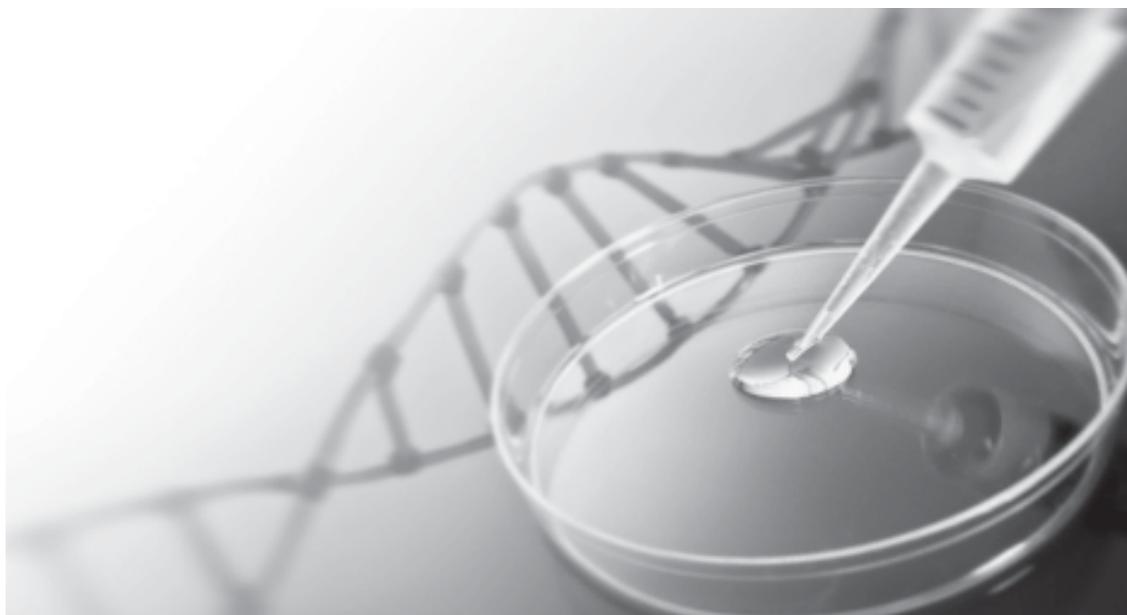
propriedades periódicas dos elementos.



Compostos de carbono (Fonte: <http://www.ccvag.pt>).

## INTRODUÇÃO

Esta aula experimental e os duas aulas seguintes (aulas 8 e 10) detalham as propriedades químicas dos elementos do bloco  $\pi$  com ênfase nos não-metais (ou ametais). O bloco p é uma área muito rica da tabela periódica, seus membros mostram uma variação muito maior nas propriedades dos que os blocos  $\sigma$  e  $d$ . Em contraste ao caráter exclusivamente metálico dos elementos dos blocos  $\sigma$  e  $d$ , os elementos do bloco  $\pi$  vão dos metais, tal como o alumínio, aos não-metais altamente eletronegativos, tal como o flúor. Um ponto de vista único não pode cobrir adequadamente essa grande diversidade, e ajustaremos nossa perspectiva à medida que nos deslocamos no bloco. À direita do período, aumenta o número de estados de oxidação disponíveis aos elementos; assim as propriedades de oxirredução tornam-se mais importantes. Esse aspecto contrasta com aqueles mostrados pelos elementos à esquerda do bloco  $\pi$  (boro, carbono e silício), para os quais as reações oxirredução são menos importantes. Entretanto, alguns elementos do grupo do boro e do carbono compensam a falta de riqueza em suas propriedades de oxirredução pela capacidade que apresentam, em alguns casos, de formar cadeias, anéis e clusters.



(Fonte: <http://semanadabiologia.files.wordpress.com>)

Os elementos dos grupos 13/III (Grupo do boro) e 14/IV (Grupo do carbono) possuem propriedades físicas e químicas interessantes e diversas, de importância fundamental na indústria e na natureza. O grupo 13 ou III, é o primeiro grupo do bloco  $\pi$  e seus membros tem configuração eletrônica  $ns^2 np^1$ : logo, espera-se que seu número de oxidação máximo seja +3. Os números de oxidação de B e Al são +3 na maior parte de seus compostos, mas isso não ocorre com os elementos mais pesados (Figura 1)

No grupo do carbono, a camada de valência semi-preenchida desses elementos lhes dá as propriedades especiais que estabelecem a linha divisória entre os metais e os ametais. O carbono, naturalmente, apresenta um papel central na química orgânica, mas ele também forma muitos compostos binários com os metais e não-metais e uma rica gama de compostos organometálicos (compostos que possuem ligação metal-carbono). Em combinação com o oxigênio e o alumínio, o congênere do carbono, o silício, é um componente dominante dos minerais da crosta terrestre, da mesma maneira que o carbono em combinação com o hidrogênio e o oxigênio é dominante na biosfera. Os outros elementos desses dois grupos são vitais para a alta tecnologia moderna, particularmente como semicondutores e guias de ondas de luz.

12	13	14	15
	B	C	N
	Al	Si	P
Zn	Ga	Ge	As
Cd	In	Sn	Sb
Hg	Tl	Pb	Bi
	III	IV	V

Figura 1: Elementos dos grupos 13 (grupo do Boro) e grupo 14 (grupo do carbono) (Fonte: Bibliografia 2).

## OS ELEMENTOS DOS GRUPOS

Os elementos do grupo do boro e do carbono apresentam uma ampla variação em abundância nas rochas da crosta terrestre, nos oceanos e na atmosfera. Carbono, alumínio e silício são abundantes (Figura 2),

mas temos uma baixa abundância terrestre do boro, assim como a do lítio e do berílio.

Há uma ampla variação nas propriedades químicas e físicas quando descemos nos grupos 13 e 14. Os membros mais leves de cada grupo são os não-metais e os mais pesados são os metais. Similaridades químicas e físicas são particularmente pronunciadas entre o boro e seu vizinho diagonal, o silício. Em compostos, boro e silício são quimicamente “duros” e, em suas formas elementares, eles são mecanicamente “duros” e sólidos semicondutores. A ocorrência de dois ou mais polímeros significativamente diferentes é uma característica comum dos elementos dos elementos do bloco *p*, e é bem ilustrada pelo boro e carbono elementar (carbono e diamante).

As propriedades químicas do boro, do carbono, do silício e do germânio são tipicamente de não-metais. Suas eletronegatividades são similares à do hidrogênio e eles formam muitos compostos covalentes com hidrogênio e com alquilcompostos. Em contraste com o comportamento dos elementos leves, os elementos pesados tálio e chumbo possuem afinidades maiores com ânions “moles”, tais como os íons  $I^-$  e  $S^{2-}$ . Deste modo, o tálio e o chumbo são classificados como quimicamente “duros”.

A maioria dos elementos dos dois grupos, o número de oxidação do grupo (+3 para o Grupo 13/III e +4 para o Grupo 14/IV) é dominante nos compostos que estes elementos formam. As exceções principais são o tálio e o chumbo, para os quais o número de oxidação comum é duas unidades menor que o máximo do grupo, sendo +1 pra o tálio e +2 para o chumbo. Essa estabilidade relativa do estado de oxidação mais baixo é um exemplo do efeito do par inerte.

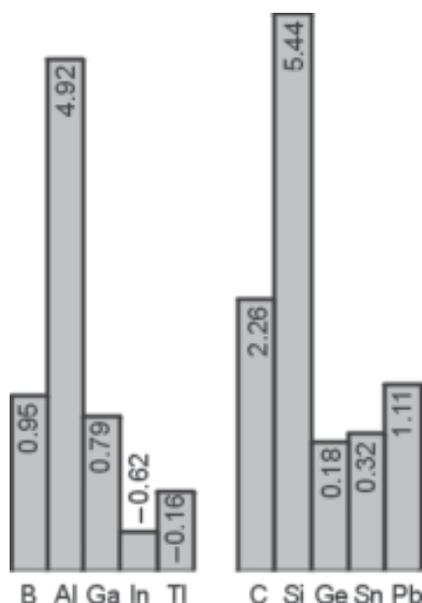


Figura 2: Abundâncias na crosta terrestre dos elementos do Grupo 13/III e do Grupo 14/IV. Os números são os logaritmos da abundância em partes por milhão em massa (Fonte: Bibliografia 2)

## DIAMANTE E GRAFITE

Diamante e grafite, as duas formas cristalinas do carbono elementar são notavelmente diferentes. O diamante efetivamente é um isolante elétrico; o grafite é um bom condutor. O diamante é a substância mais dura conhecida e conseqüentemente o melhor abrasivo; o grafite impuro (parcialmente oxidado) é escorregadio e frequentemente usado como lubrificante. Por causa de sua durabilidade, transparência e alto índice de refração, o diamante é uma das pedras preciosas mais valiosas; o grafite é mole e preto com um lustro levemente metálico e não é nem durável nem particularmente atraente. A origem dessas propriedades físicas amplamente diferentes pode ser relacionada com as estruturas e as ligações muito diferentes nesses dois polímeros.

No diamante, cada átomo de C forma ligações simples de comprimento de  $1,54 \text{ \AA}$  com quatro átomos de C adjacentes nos vértices de um tetraedro regular (Figura 3). O resultado é uma estrutura rígida, covalente, tridimensional. Por outro lado, o grafite consiste no empilhamento de camadas planares dentro da qual cada átomo de C tem três vizinhos mais próximos de  $1,42 \text{ \AA}$  (Figura 4). Os planos estão amplamente separados um dos outros, o que indica que há forças mais fracas entre eles. A pronta clivagem do grafite paralela aos planos de átomos (que é aumentada pela presença de impurezas) explica o uso como lubrificante sólido. O diamante pode ser clivado, mas essa arte antiga requer perícia considerável, uma vez que as forças no cristal são muito simétricas.

A conversão de diamante em grafite à temperatura e pressão ambiente é espontânea, mas não ocorre a uma velocidade observável sob condições ordinárias. O diamante é a fase mais densa; assim, ele é favorecido por pressões elevadas e grandes quantidades de diamante abrasivo são fabricados industrialmente por um processo a pressão e temperatura elevadas e catalisados por metal do bloco d. O metal d (tipicamente níquel) dissolve o grafite a  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $70 \text{ Kbar}$  e a fase diamante menos solúvel cristaliza a partir desta. A síntese de diamantes com qualidade de pedra preciosa é possível, mas ainda não é econômica.

Como a síntese do diamante a pressão elevada é onerosa e incômoda, um processo à baixa pressão seria altamente atrativo. De fato, sabe-se há muito tempo que cristais de diamante microscópicos podem ser formados misturados com grafite pela deposição de átomos de C sobre uma superfície quente na ausência de ar. Os átomos de C são produzidos pela pirólise do metano e o hidrogênio atômico também produzido na pirólise tem um papel importante em favorecer o diamante e não o grafite. Uma propriedade do hidrogênio atômico é que ele reage mais rapidamente com o grafite do que com o diamante para produzir hidrocarbonetos voláteis; assim, o grafite indesejável é eliminado. Embora o processo não seja to-

talmente perfeito, filmes de diamante sintético já são empregados em aplicações, desde o endurecimento de superfícies sujeitas à abrasão até na construção de dispositivos eletrônicos.

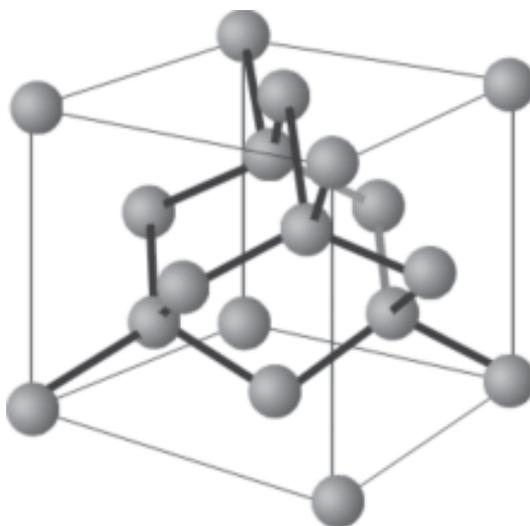


Figura 3: Estrutura cúbica do diamante (Fonte: Bibliografia 2)

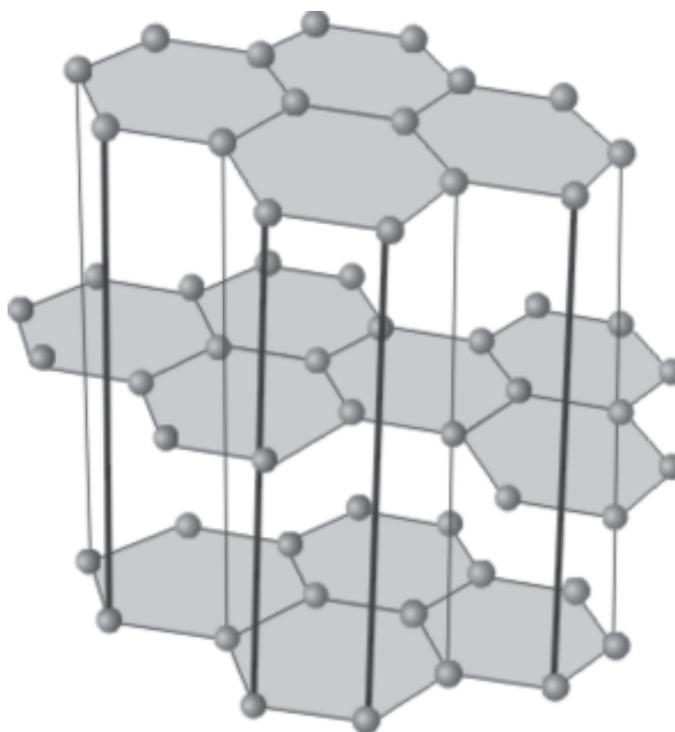


Figura 4: Estrutura do grafite. Como indicado pelas linhas verticais, os anéis estão alinhados em planos alternados, e não em planos adjacentes (Fonte: Bibliografia 2).

## FULERENOS

Na década de 80 foi descoberta o *cluster*  $C_{60}$  em forma de bola de futebol, foi uma descoberta que causou muita excitação na comunidade científica. Muito desse interesse é pelo fato de que o carbono é um elemento comum e havia pouca probabilidade de serem encontradas estruturas novas de carbono molecular.

Quando um arco elétrico é fechado entres os eletrodos do carbono em uma atmosfera inerte, uma quantidade grande de fuligem é formada junto com quantidades significativas de  $C_{60}$  e quantidades muito menores de outro fulerenos. A molécula consiste de anéis de carbono de cinco e seis membros e a simetria global é icosaédrica na fase gasosa (Figura 5).

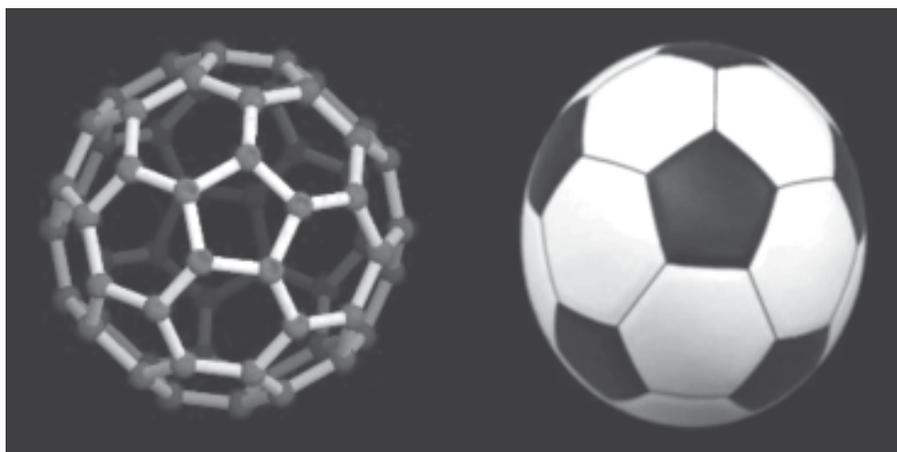


Figura 5: Estrutura do cluster  $C_{60}$  e a comparação com uma bola de futebol.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: CARBONO E COMPOSTOS

### PARTE A

1. Em um tubo de ensaio colocar 5 mL de uma solução de sulfato de alumínio e 5 mL de da solução de carbonato de sódio. Observe e anote.
2. Em um tubo de ensaio adicionar 5 g de bicarbonato de sódio e 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, fechar o tubo com uma rolha atravessada por um tubo de escape dobrado em ângulo reto, aproximar o tubo em um béquer contendo uma vela acesa de tal modo que a chama esteja totalmente no béquer. Observe e anote.
3. Coloque em um erlenmeyer de 125 mL limpo e seco uma espátula de carbeto de cálcio. Feche o erlenmeyer com uma rolha atravessada por um funil de separação e um tubo de escape dobrado em ângulo reto. Adicione

10 mL de água lentamente. Decorrido 1-2 minutos incendiar o gás e observar o tipo de chama. Soprar a chama e observar se há alguma alteração (o acetileno tem uma chama fuliginosa).

Nesta experiência aprenderemos ainda a identificar a presença de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  empregando reações químicas características destas espécies. A seguir, verificaremos a sua presença no mármore, casca de ovos, conchas marinhas e giz.

PARTE B: Identificação de íons carbonato.

Transfira uma ponta de espátula do sal  $\text{CaCO}_3$  para um tubo de ensaio e adicione cerca de 1 mL de  $\text{HCl}$  6 mol/L. Observe a formação de bolhas de  $\text{CO}_2$ . A formação de  $\text{CO}_2$  é evidenciada da presença de íons  $\text{CO}_3^{2-}$ . A reação que ocorre é a seguinte:



A identificação deste gás pode ser feita de forma conclusiva se for recebido em uma solução saturada de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (água de barita). Se o gás for o  $\text{CO}_2$  este reagirá com o hidróxido de bário formando uma película branca de  $\text{BaCO}_3$  na superfície da solução. A reação que ocorre é a seguinte:



Este procedimento pode ser executado empregando-se um sistema fechado.

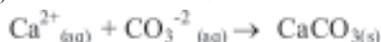
PARTE C: Identificação de Íons Cálcio.

Use um conta-gotas para retirar 1 mL da solução sobrenadante resultante da reação entre  $\text{CaCO}_3$  e o  $\text{HCl}$ , de acordo com a reação entre estas duas espécies, devemos ter íons  $\text{Ca}^{2+}$  nesta solução.

Adicione com um conta-gotas, solução de amônia 4 mol/L até o meio tornar-se alcalino, o que pode ser verificado com o uso de papel de tornassol. A adição de amônia é feita para neutralizar o excesso de  $\text{HCl}$ .



A seguir adicione cerca de 3 gotas de uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  1,5 mol/L. Na presença de  $\text{Ca}^{2+}$  deverá ocorrer a formação de um precipitado branco de  $\text{CaCO}_3$  conforme a reação:



A formação do precipitado identifica a presença de cálcio.

PARTE D: Identificação de Íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  nas Amostras Fornecidas.

Lave as cascas de ovos, retire a película interna e seque em estufa a cerca de  $100^\circ\text{C}$  em uma cápsula de porcelana. Triture bem em um almofariz. Proceda da mesma forma quanto a lavagem secagem e trituração das conchas marinhas. No caso do mármore e do giz será necessária somente a trituração do material. As outras amostras podem ser empregadas diretamente.

Utilize os procedimentos anteriores (itens B e C) para identificar a presença de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{-2}$  nas amostras fornecidas.

OBSERVAÇÃO: Após as atividades experimentais responda as perguntas da auto-avaliação.

## CONCLUSÃO

Os elementos do bloco *p* da tabela periódica, onde encontraremos o complexo, mais fascinante, mundo dos ametais (ou não-metais). Aqui, perto do centro da tabela periódica, encontramos propriedades estranhas, porque os elementos não são tão eletropositivos para perder elétrons com facilidade, nem são tão eletronegativos para ganhá-los facilmente. A camada de valência semi-preenchida desses elementos lhes dá as propriedades especiais que estabelecem a linha divisória entre metais e ametais.

Vimos também que o carbono é o centro da vida e da inteligência natural. O carbono elementar é encontrado em diferentes formas: grafite, diamante e fulereno.

## RESUMO

Existe uma grande variação nas propriedades químicas e físicas quando descemos nos grupos do boro e do carbono. Os membros mais leves de cada grupo são os não-metais e os mais pesados são os metais. Similaridades químicas e físicas são particularmente pronunciadas entre o boro e seu vizinho diagonal, o silício. A maioria dos elementos dos dois grupos, o número de oxidação do grupo (+3 para o Grupo 13/III e +4 para o Grupo 14/IV) é dominante nos compostos que estes elementos formam. As exceções principais são o tálio e o chumbo, para os quais o número de oxidação comum é duas unidades menor que o máximo do grupo, sendo +1 para o tálio e +2 para o chumbo.

A ocorrência de dois ou mais polímeros significativamente diferentes é uma característica comum dos elementos dos elementos do bloco *p*, e é bem ilustrada pelo boro e carbono elementar (carbono e diamante).





### AUTO-AVALIAÇÃO

1. Escreva as equações das reações ocorridas fazendo associação aos respectivos experimentos e incluindo comentários sobre as mesmas quando necessário.
2. Que reações químicas são necessárias para transformar um carbonato em bicarbonato e vice-versa?
3. Por que é utilizado  $\text{CO}_2$  liquefeito nos extintores de incêndio? Justifique sua resposta.
4. Como pode ser explicada a efervescência dos antiácidos?
5. O que é gelo seco e como pode ser obtido? Cite duas aplicações.



### PRÓXIMA AULA

Formação dos orbitais moleculares e a aplicação da Teoria do Orbital Molecular (TOM).

### REFERÊNCIAS

- MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**. 4 ed. São Paulo, Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2 ed. Oxford, Oxford University Press. 1994.
- BARROS, H.L.C. **Química inorgânica, uma introdução**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. Editora Edgard Blücher, 1997.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Editora Bookman, 2006.
- BRADY, J.; HUMISTON, G. E. **Química Geral**. v. I. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986.