

F. SENA ESTEVES

LIÇÕES COMPLEMENTARES

DE

QUÍMICA

7.º ANO

Obra aprovada pelo Ministério da Educação Nacional



Pôrto — 1939

Depositário: DOMINGOS BARREIRA
LIVRARIA SIMÕES LOPES
Rua do Almada, 123

Sala A
Est. 2
Tab. X
N.º 37

Prevenção importante

No livro «*Lições Complementares de Química*» (para o 7.º ano) que ontem foi enviado a V. Ex.^a, pelo correio, fala-se, na pág. 207 (linhas 17, 18 e 19) na molécula de cloreto de cálcio e num diagrama VIII.

No índice alfabético (pág. 216, linha 20) também se encontra o seguinte: «(Diagramas) VIII (Cl_2 Ca) entre 210 e 211».

Ora o diagrama VIII (pág. 210), que se encontra no exemplar que V. Ex.^a recebeu, não se refere ao cloreto de cálcio. E era ao cloreto de cálcio que devia referir-se, **como no texto se diz.**

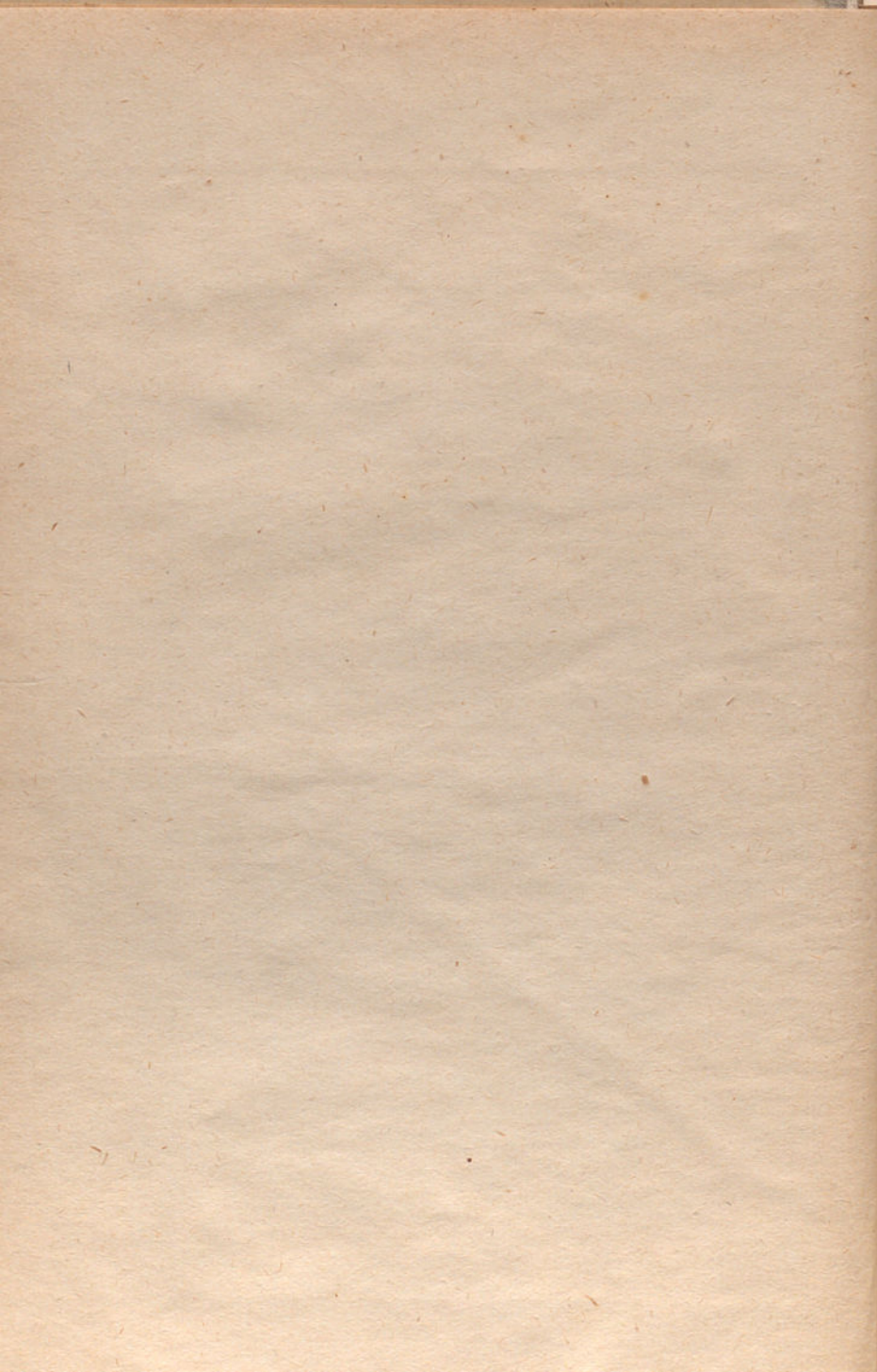
É que houve um lamentável engano da oficina de encadernação que intercalou no exemplar, ontem enviado a V. Ex.^a, uma fôlha primitivamente impressa que tinha sido posta de lado pelo autor, quando devia ter intercalado uma outra fôlha com a mesma paginação, impressa depois da primeira, e um novo diagrama VIII em papel «couché».

Infelizmente, só depois de expedidos ontem os exemplares pelo correio, se deu pelo engano da troca de fôlhas.

Sucede, assim, que o exemplar, que V. Ex.^a recebeu, não está de acôrdo com o exemplar arquivado no Ministério sôbre o qual recaiu a aprovação oficial.

Para que tudo fique certo, bastará que V. Ex.^a arranque a fôlha correspondente às páginas 209 e 210 e a substitua pela fôlha e pelo diagrama juntos.

A Oficina de Encadernação



LIÇÕES COMPLEMENTARES DE QUÍMICA

M A R Â N U S

Composto e impresso na EMPRESA
IND. GRÁFICA DO PÔRTO, L.da
174, R. dos Mártires da Liberdade, 178
-Telefone 2798

INV. - Nº 247

F. SENA ESTEVES

LIÇÕES COMPLEMENTARES
DE
QUÍMICA

7.º ANO

Obra aprovada pelo Ministério da Educação Nacional

Homenagem
do Autor



ED. GEN. CONCIA VIVA
DOMINGOS DE CARVALHO

RC
MKT
54
EST

1939

Depositário: DOMINGOS BARREIRA
LIVRARIA SIMÕES LOPES
Rua do Almada, 123 — Pôrto

Desenhos de

MANUEL ALVES FERREIRA

DESENHADOR DA FACULDADE DE MEDICINA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Propriedade e edição do Autor

SÃO CONSIDERADOS FALSOS TODOS
OS EXEMPLARES QUE NÃO FOREM
— RUBRICADOS PELO AUTOR —

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'M. Alves Ferreira', enclosed within a large, elegant, circular flourish.

PROGRAMA

Acididade e basicidade; ensaios de neutralização; solutos titulados; princípios de alcalimetria e acidimetria.

Constituição da matéria: átomos, moléculas, iões.

Leis das combinações (ponderais e volumétricas) apresentadas como resultado da análise.

Números proporcionais.

Fórmulas e equações químicas.

Pesos atómicos e pesos moleculares: idea muito sumária dos processos mais gerais para a sua determinação: leis de Dulong e Petit, de Mitscherlich, de Avogadro-Ampere e de Raoult.

Densidade teórica dos gases e vapores; volume molecular, atomicidade das moléculas dos elementos; volume atómico.

Fórmulas de estrutura; isomeria e alotropia.

Exposição elementar da teoria da dissociação electrolítica (Arrhenius).

Hidrólise e outros factos elementares, explicados pela teoria de Arrhenius.

Idea geral da classificação dos elementos; classificação periódica de Mendelieff; noção de número atómico.

Noções muito rudimentares de radioactividade, da estrutura do átomo, de isotopia e de isobaria.

PRINCIPAIS ERRATAS

PÁGINA	LINHA	ONDE SE LÊ :	DEVE LER-SE :
18	23	Cl₂H₂	2ClH
19	15	potássio	prata
24	18	dissolvidas	dissolvidas no mesmo pêso de solvente
»	19	os	vários
»	22	de muitas substâncias	de substâncias
41	15	H	H+
46	21	$\text{OH}^- + (\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OH}_2)$	$(\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OH}_2)$
56	18	soluto decinormal de	soluto de
82	14	nas três	nas últimas seis equações representativas das três químicas (<i>equações mo- leculares</i>)
»	20	químicas	
83	14	múltiplos	múltiplos (veja a nota 1 da pág. 89)
188	antepenúltima	<i>unidade.</i>	<i>unidade</i> [Explicação na pág. 209].
211	penúltima	65,57	63,57
219	14	(Massa do)...194	(Massa do)...196 e 200
»	15	199, 207 e 208	199 e 208
220	5	202	203
»	10	207	206
»	11	204	204 e 205

CONSTITUIÇÃO DA MATÉRIA: MOLÉCULAS, ÁTOMOS, IÕES

MOLÉCULAS

1 — Há exemplos e comparações que por muito grosseiros ou banais que se nos afigurem, nem por isso deixam de lançar bastante luz sobre noções e conceitos de sua natureza abstractos ou subtis.

Para chegarmos a uma primeira noção de molécula, vamos servir-nos de um símile muito acessível.

Consideremos um celeiro de grãos de trigo da mesma qualidade, absolutamente idênticos. Se separarmos do celeiro uma pequena porção de trigo, nem por isso o trigo separado deixa de ter as mesmas qualidades do trigo que ficou no celeiro.

Se dividirmos e subdividirmos a porção separada, em porções cada vez mais pequenas, encontraremos ainda, em cada porção, as propriedades do trigo do celeiro, mesmo que cada porção conste apenas de um grão de trigo.

Se fragmentarmos porém o grão de trigo, os fragmentos deixam de ser geralmente idênticos entre si (visto que, como sabemos, aquêle não é homogêneo) e as propriedades de cada fragmento são diferentes das propriedades de um grão. De um

grão de trigo pode extrair-se farinha, farelo, etc.; mas, uma vez decomposto o grão, o trigo, como tal, desaparece.

Anàlogamente, se dividirmos, por exemplo, uma certa porção de sulfureto de ferro em porções cada vez mais pequenas, estas porções têm ainda as mesmas propriedades da porção primitiva. Se houvesse possibilidade de continuar a dividir e a subdividir, à nossa vontade, as porções anteriormente obtidas, poderíamos chegar a uma porção tão pequena de sulfureto de ferro que a sua divisão daria lugar a partes nas quais já se não verificariam as mesmas propriedades da porção que lhes dera origem. O sulfureto de ferro desapareceria para dar lugar ao aparecimento de certa porção de enxôfre e de certa porção de ferro, substâncias estas bem diferentes do sulfureto de ferro (ver *Lições de Química*, n.º 44). Esta porção mínima de sulfureto de ferro estaria para uma grande massa de sulfureto como o grão de trigo estava para o trigo do celeiro.

A menor porção de sulfureto de ferro onde se verificariam ainda as propriedades desta substância constitue aquilo a que chamamos em química uma *molécula de sulfureto de ferro*.

Considerações inteiramente análogas poderiam fazer-se a respeito de qualquer outra substância.

De um modo geral, chamaremos **molécula de uma substância** à *mais pequena porção dessa substância onde ainda se poderiam verificar as suas propriedades*.

2 — Ocorre nesta altura perguntar:

Existirão na realidade as moléculas, e no caso da sua existência real, teremos nós processo de lhes determinar o pêso absoluto (1) ou, ao menos, o pêso relativo?

(1) É corrente na Química, em autores consagrados, o emprêgo da palavra *pêso* em vez de *massa*. Por isso observava o Dr. Sousa Gomes, antigo professor de Química na Universidade de Coimbra, que, tomando-se a palavra *pêso* na significação de *massa*, o *pêso* das substâncias se exprime na Química em grammas e não em dines.

Ou as moléculas, como acabámos de as definir, apresentar-se-ão ao nosso espírito apenas como uma conclusão lógica de raciocínios, embora baseados em factos bem estabelecidos e em leis experimentalmente verificáveis?

Se, até ainda há bem pouco tempo, tínhamos de nos contentar com a última disjuntiva, podemos hoje afirmar, sem temeridade, que as moléculas das substâncias são entidades reais de que podemos mesmo conhecer, não só os pesos relativos, mas até, com certa aproximação, os pesos absolutos, expressos em fracções extraordinariamente pequenas do grama, tão pequenas que a própria imaginação tem dificuldade em conceber tamanha pequenez. Por isto mesmo, qualquer porção de matéria que possa ser percebida directamente pelos nossos sentidos ou com o auxílio do mais potente microscópio, por muito pequena que seja, é em geral constituída ainda por um número assombrosamente grande de moléculas iguais entre si.

São assuntos porém cujo desenvolvimento ficará para mais tarde.

ÁTOMOS

3 — Do parcelamento de uma molécula qualquer de sulfureto de ferro, poderíamos obter, como dissemos, ferro e enxôfre em determinadas proporções; análogamente, do parcelamento de uma molécula qualquer de ácido sulfúrico poderíamos obter enxôfre, oxigénio e hidrogénio também em determinadas proporções.

Se nos fôsse possível examinar as moléculas de **tôdas** as substâncias onde entra o enxôfre, e pudéssemos determinar a quantidade dêste elemento existente em cada uma dessas moléculas, obteríamos variadíssimas porções de enxôfre. A menor destas porções seria *um átomo de enxôfre*, excepto no caso, teòricamente possível, de as restantes porções não serem múlti-

plas dela; neste caso, o átomo de enxôfre seria a porção maior divisora comum de tôdas as porções.

— Para melhor compreendermos êste assunto examinemos dois casos *hipotéticos* com valores numéricos:

1.º caso: Suponhamos que a análise das moléculas de **tôdas as substâncias, onde entrava um certo elemento X**, tinha revelado que as porções existentes nas várias moléculas diferentes eram: 2,5, 40, 50, e, daqui em diante, porções tais que cada uma diferia da anterior pela quantidade 50; assim:

2,5 40 50 100 150 200 250 etc.

O átomo do elemento X seria a mais pequena das porções que entravam nas diferentes moléculas consideradas, isto é, seria a porção 2,5, porque tôdas as outras porções podiam formar-se à custa desta sem necessidade de a dividir, visto que tôdas elas eram suas múltiplas. Neste caso, a menor de tôdas as quantidades coincidia com a quantidade maior divisora comum das mesmas.

2.º caso: A análise das moléculas de **tôdas as substâncias, onde entrava um certo elemento Y**, tinha revelado que as porções existentes nas várias moléculas diferentes eram: 40, 50, 100, e, daqui em diante, porções tais que cada uma diferia da anterior pela quantidade 50; assim:

40 50 100 150 200 250 etc.

O átomo do elemento Y não podia ser agora a menor de tôdas as porções que entravam nas moléculas consideradas, isto é, não podia ser a porção 40, porque alguns valores da lista, por exemplo 50, 100 e 150, não eram múltiplos de 40, e portanto as porções 50, 100 e 150 não poderiam formar-se à custa da porção 40, a não ser que admitíssemos a fraccionação desta porção, o que iria contra uma propriedade fundamental que

atribuímos aos átomos: a sua indivisibilidade (1). Neste caso, o átomo do elemento Y seria a quantidade 10, isto é, seria a máxima quantidade dêste elemento da qual tôdas as porções da lista seriam múltiplas; por outras palavras, *seria a porção maior divisora comum de tôdas essas porções*. À custa da quantidade 10, poderiam formar-se tôdas as porções que entram em quaisquer moléculas, e para êste efeito não teríamos necessidade de considerar, como átomo, uma quantidade menor que 10, por exemplo, 5 ou 2,5.

— De um modo geral, chamamos **átomo de um elemento à máxima quantidade do elemento da qual são múltiplas as porções dêsse elemento contidas nas moléculas de tôdas as substâncias onde o elemento existe**; em regra (2) essa quantidade máxima de um elemento, que definimos como átomo, coincide com a *mínima porção do elemento existente numa molécula qualquer*.

A respeito de átomos podíamos aqui fazer a pergunta que já fizemos a respeito de moléculas: Existirão na realidade os átomos, e no caso da sua existência real, teremos nós processos de lhes determinar o pêso absoluto, ou, ao menos, o pêso relativo?

A resposta não é diferente da que demos a propósito das moléculas: os átomos dos elementos são entidades reais cujos pesos podemos comparar entre si e até, dentro de certos limites, determinar em valor absoluto, exprimindo-os em fracções diminuíssimas do grama (3).

(1) O átomo de um elemento é de facto decomponível, mas, ao decompor-se, deixa de ser o que era, isto é, perde a sua própria natureza; portanto, quando falamos na indivisibilidade do átomo, referimo-nos apenas à impossibilidade de êle se dividir continuando as partes a ser da mesma natureza da porção que lhes deu origem.

(2) No capítulo IV voltaremos a examinar a hipótese da possibilidade teórica de haver excepções.

(3) Observe-se que não é corrente exprimir assim o pêso dos átomos e das moléculas. Na Química, o que mais interessa é o conhecimento do pêso de uns e de outras em relação ao pêso do átomo de hidrogénio ou de oxigénio.

4 — Partindo do princípio de que é possível determinar a composição qualitativa e quantitativa de uma molécula (1), designemos por 1 o pêso de hidrogénio que se poderia extrair de uma molécula de ácido clorídrico.

Os pesos de potássio, enxôfre, oxigénio, hidrogénio e cloro, que se poderiam extrair de cada molécula das substâncias adiante indicadas, seriam neste caso representados pelos valores *aproximados* que constam do seguinte quadro :

	Fe	K	S	O	H	Cl
Numa molécula de sulfureto de ferro	56		32			
» » » ácido sulfúrico			32	64	2	
» » » anidrido sulfuroso			32	32		
» » » água oxigenada				32	2	
» » » água				16	2	
» » » potassa cáustica		39		16	1	
» » » ácido clorídrico					1	35,5

Podemos desde já notar que a mais pequena porção de oxigénio, que entra numa molécula das mencionadas neste quadro, é 16 e que a mais pequena porção de hidrogénio é 1.

(1) Sabemos que é possível fazer a análise qualitativa e quantitativa de uma porção, maior ou menor, de uma substância. Se a massa desta porção é constituída por moléculas iguais entre si, evidentemente que a composição do todo revelará a composição de uma molécula, mas só no que diz respeito às *proporções* ponderais dos elementos que formam a molécula; no

Mas, caso notável, se pudéssemos organizar um quadro com *tôdas as substâncias conhecidas até hoje, que são centenas de milhares*, notaríamos, por um lado, que em nenhuma molécula existiria uma porção de hidrogénio menor que 1 e de oxigénio menor que 16, e por outro lado, que todos os pesos de hidrogénio e de oxigénio existentes nas moléculas de quaisquer substâncias hidrogenadas e oxigenadas eram, respectivamente, múltiplos do pêso 1 para o hidrogénio e do pêso 16 para o oxigénio.

Por outras palavras, diremos (não esquecendo que tomámos, para unidade de pêso, o pêso de hidrogénio que entrava numa molécula de ácido clorídrico) que o pêso do átomo de hidrogénio é 1 e que o pêso do átomo de oxigénio é 16. De todos os átomos, o de hidrogénio é o mais leve, e o átomo de oxigénio é 16 vezes mais pesado que o átomo de hidrogénio.

De maneira análoga, dada a unidade de pêso escolhida, veríamos que o pêso do átomo do enxôfre seria 32, do azote 14, do carbono 12, do fósforo 31, do cloro 35,5, etc.

Temos, pois, que o átomo de cloro é 35,5 vezes mais pesado que o átomo de hidrogénio, que o átomo de azote é 14 vezes mais pesado que o átomo de hidrogénio, e assim por diante; ou ainda, que os pesos dos átomos do cloro, do oxigénio, do enxôfre, do fósforo, do hidrogénio, do potássio, do

que diz respeito ao valor absoluto de cada pêso componente da molécula, nada revelará.

Neste primeiro capítulo do livro, pretendemos apenas dar uma noção teórica de pêso atómico, ficando para mais tarde os processos de determinar os pesos atómicos.

Visto que o programa quási abre pela noção de átomo, parece-nos conveniente frisar desde já que os átomos diferem uns dos outros não só pela qualidade mas pelo pêso, e que a noção de pêso atómico resulta da comparação dos pesos dos átomos.

Observação de igual teor tem lugar a respeito de moléculas e pesos moleculares.

ferro, etc., estão entre si como os números 35,5, 16, 32, 31, 1, 39, 56, etc. :

**Pêso do átomo de um dado elemento comparado
com o pêso do átomo de hidrogénio**

Cloro	Oxigénio	Enxôfre	Fósforo	Hidrog.	Potássio	Ferro	etc.
35,5	16	32	31	1	39	56	etc.

Ao número que exprime a *razão entre o pêso do átomo de um dado elemento e o pêso do átomo de hidrogénio*, chamaremos **pêso atómico** dêsse elemento, referido ao hidrogénio.

Observemos desde já que, *a priori*, a noção de pêso atómico não implica necessariamente que se tome, para têrmo de comparação, o pêso do átomo de menor pêso absoluto, ou seja o pêso do átomo de hidrogénio, ao qual se devem referir os pesos de todos os outros átomos.

Só por uma questão de ordem pedagógica e didáctica — e até histórica — por aqui começámos.

No sistema adoptado pela **Comissão Internacional dos Pesos Atómicos**, o têrmo de comparação não é o pêso do átomo de hidrogénio, mas sim um pêso, *levemente diferente*, que é a décima sexta parte do pêso do átomo de oxigénio.

Os números atrás mencionados não são números exactos: tomando para têrmo de comparação o pêso do átomo de hidrogénio, o pêso atómico do oxigénio não é exactamente 16, mas sim um número levemente inferior (15,8762).

Tomando para têrmo de comparação a décima sexta parte do pêso do átomo do oxigénio, o pêso do átomo de hidrogénio não seria representado pelo valor 1 mas sim por um número levemente superior (1,0078).

Escusado é dizer que, variando o termo de comparação, variam correspondentemente os pesos relativos dos átomos de todos os elementos.

A **tabela internacional de pesos atômicos** assenta sobre a seguinte definição: **pêso atômico de um elemento é a razão entre o pêso do átomo desse elemento e a décima sexta parte do pêso do átomo de oxigénio** ⁽¹⁾. Na tabela de pesos atômicos internacionais o pêso atômico do hidrogénio é provàvelmente ⁽²⁾ 1,0078 e o *pêso atômico do oxigénio é rigorosamente 16*, como não podia deixar de ser, visto que o é por definição.

Ocorre naturalmente perguntar por que razão a Comissão Internacional preferiu adoptar, para termo de comparação, a décima sexta parte do pêso do átomo de oxigénio e não o pêso do átomo de hidrogénio, a-pesar-de parecer muito mais lógico e simples tomar, como unidade de pêso, o pêso do átomo de hidrogénio, que é, de todos os átomos, o de menor pêso absoluto.

Digamos desde já que foram principalmente razões de ordem prática e não de ordem teórica que impuseram o primeiro critério. *Adiante, no capítulo III, faremos referência a algumas dessas razões de ordem prática.* De resto, os valores dos pesos atômicos, calculados segundo os dois critérios, pouco diferem, e no uso corrente nem utilizamos uns nem outros mas valores aproximados facilmente manejáveis: números inteiros, ou, quando muito, números com uma casa decimal.

(1) Por outras palavras: é o pêso do átomo desse elemento quando se atribue ao átomo de oxigénio o pêso 16 (ou, o que é a mesma coisa, como veremos mais tarde, quando se atribue à molécula de oxigénio o pêso 32, visto que a molécula de oxigénio tem dois átomos).

(2) Êste é o valor últimamente inscrito na tabela internacional de pesos atômicos. O certo, porém, é que os valores obtidos por diversos experimentadores nem sempre têm sido concordantes.

— Os pesos atômicos são números abstractos visto que são razões de dois pesos. Se estes números forem expressos em gramas, obteremos os *átomos-gramas* dos diversos elementos.

Portanto **átomo-grama** de um elemento é a massa desse elemento que, expressa em gramas, tem o mesmo valor numérico que o *pêso atômico do elemento*.

5 — Assim como referimos os pesos dos diversos átomos ao *pêso do átomo de hidrogénio* e obtivemos os pesos atômicos dos diferentes elementos, podemos também adoptar para unidade ponderal das moléculas o mesmo *pêso do átomo de hidrogénio*.

Se examinarmos o quadro da pág. 12 e recordarmos que o valor 1, inscrito nesse quadro, representa o *pêso do átomo de hidrogénio*, verificaremos que a molécula de ácido clorídrico [$35,5 + 1 = 36,5$] pesa 36,5 vezes mais que o átomo de hidrogénio, que a molécula de ácido sulfúrico [$32 + 64 + 2 = 98$] pesa 98 vezes mais que o átomo de hidrogénio, e assim por diante.

Os pesos moleculares do ácido clorídrico, do ácido sulfúrico, etc., serão pois 36,5, 98, etc., se dermos como definição de **pêso molecular de uma substância** a razão entre o *pêso da molécula dessa substância e o pêso do átomo de hidrogénio* (1).

Porém, segundo a convenção internacional adoptada, a que já fizemos referência, também se toma, para definição de *pêso molecular* duma substância, a razão entre o *pêso da molécula*

(1) Veremos mais tarde que o *pêso* de um átomo de hidrogénio é metade do *pêso* de uma molécula de hidrogénio, e que, socorrendo-nos por exemplo da hipótese de Avogadro, podemos comparar os pesos de diferentes moléculas, isto é, podemos conhecer os pesos relativos das moléculas de várias substâncias. Poderemos pois determinar o *pêso* de uma molécula em função do *pêso* da molécula de hidrogénio e portanto em função do *pêso* de meia-molécula de hidrogénio que outra coisa não é senão o *pêso* do átomo de hidrogénio.

dessa substância e a décima sexta parte do pêso do átomo de oxigénio (1).

Sob o ponto de vista histórico e didáctico, são os conceitos de pêso molecular e de pêso atómico referidos ao hidrogénio, que maior interêsse apresentam.

De resto, mesmo sob certo ponto de vista prático, visto que no ensino raramente se requiere um grande rigor para os valores dos pesos atómicos com que habitualmente lidamos, — geralmente contentamo-nos com números inteiros — os valores dos dois sistemas confundem-se praticamente.

Por isso, no decorrer do nosso estudo, sempre que não se diga expressamente o contrário e que não haja razões de contra-indicação, consideraremos como pesos atómicos do hidrogénio e do oxigénio os valores 1 e 16, e como pesos atómicos dos outros elementos os valores aproximados que habitualmente se encontram em tabelas donde propositadamente se exclue um grande rigor.

— Os pesos moleculares, como razões de pesos que são, não passam de números abstractos. Exprimindo-os em gramas, obteremos as *moléculas-gramas* das diversas substâncias.

Portanto **molécula-grama** de uma substância é a massa dessa substância que, expressa em gramas, tem o mesmo valor numérico que o pêso molecular da substância.

6 — Seja qual fôr o pêso absoluto do átomo de hidrogénio (que é de uma assombrosa pequenez) (2), haverá um número limitado (embora prodigiosamente elevado) de átomos cuja totalidade pese 1 grama; êste pêso, isto é, o pêso total dêsse número de átomos, será o que nós chamamos um átomo-grama

(1) Ou também: é a razão entre o pêso da molécula dessa substância e a trigésima segunda parte da molécula de oxigénio, visto que a molécula de oxigénio tem dois átomos como veremos; ou ainda: é o pêso da molécula dessa substância quando se atribue à molécula de oxigénio o pêso 32.

(2) Pêso *em gramas* de um átomo de hidrogénio: $1,65 \times 10^{-24}$ gramas.

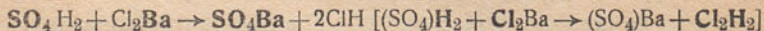
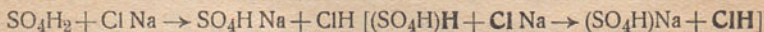
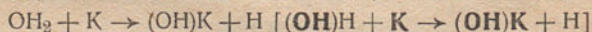
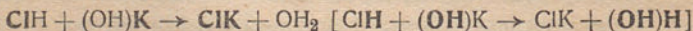
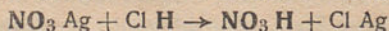
de hidrogénio, visto que definimos átomo-grama de um elemento o seu pêso atómico expresso em grammas.

Se reunirmos um número de átomos de oxigénio *igual* ao número de átomos que se contém num átomo-grama de hidrogénio (1 grama), obteremos um pêso total de 16 grammas, visto que o átomo de oxigénio é 16 vezes mais pesado que o átomo de hidrogénio. Mas 16 grammas, segundo a definição de átomo-grama, é o átomo-grama de oxigénio. Isto é, num átomo-grama de hidrogénio ou num átomo-grama de oxigénio, contém-se um número *igual de átomos*. De um modo geral, *todos os átomos-grammas dos diversos elementos são formados por um número igual de átomos*.

Mutatis mutandis, chegaríamos à conclusão de que *tôdas as moléculas-grammas das diversas substâncias são formadas por um número igual de moléculas*.

LIÇÕES

7 — Recordemos as reacções representadas pelas seguintes equações químicas :

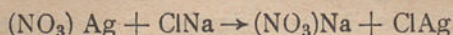


Em tôdas estas reacções — e em tantas outras que podíamos citar — as moléculas, para reagir entre si, cindem-se de certa maneira e não de qualquer modo.

As moléculas dos nitratos e do ácido nítrico (que é também um nitrato: o nitrato de hidrogénio) dividem-se no radical NO_3

e em outro radical ⁽¹⁾ que pode ser H, K, Ag, etc. As moléculas dos sulfatos podem dividir-se nos radicais (SO₄), (SO₄H) e H; as moléculas da água nos radicais (OH) e H. E assim por diante.

Quando se misturam dois solutos aquosos de nitrato de prata e de cloreto de sódio, formam-se duas novas substâncias — o nitrato de sódio e o cloreto de prata — que resultam das primitivas pela troca dos respectivos radicais, que tomam um novo arranjo :



Que o nitrato de prata e o cloreto de sódio se decompõem nos seus radicais para formar o nitrato de sódio e o cloreto de prata, é um facto de ordem experimental que não sofre contestação. Mas se afirmamos que as duas substâncias (nitrato de potássio e cloreto de sódio) se dividem como acima foi indicado, ainda não dissemos que já estavam divididas, nos solutos, antes de misturadas. É esta uma nova questão que vamos tratar, procurando responder à seguinte pergunta :

As moléculas das substâncias consideradas (ácidos, bases e sais), quando em soluto aquoso, estarão de facto já divididas nos seus radicais — *mesmo antes de misturados os solutos* — ou só se dividirão para reagir umas com as outras, depois de misturados os solutos? E estarão divididas tôdas ou só parte?

Vai elucidar-nos, embora sumária e incompletamente, a seguinte experiência :

(1) O nome de radical aplica-se *geralmente* aos chamados **radicais compostos**, isto é, formados de mais um elemento, tais como (SO₄), (NO₃), (OH), etc. Mas pode também aplicar-se a Cl, H, Ag, etc., que têm então o nome de **radicais simples**.

Experiência n.º 1: — Preparemos 3 solutos de concentrações ⁽¹⁾ tais que, em cada litro de água destilada, exista dissolvida respectivamente uma das seguintes porções: 3g,42 de açúcar ordinário, 1g,80 de glicose e 0g,585 de cloreto de sódio. (Notemos desde já que cada uma destas porções é a centésima parte de uma molécula-grama da respectiva substância).

Enchamos 3 células de Pfeffer ⁽²⁾, cada uma com um dos 3 solutos, e mergulhemo-las em 3 tinas com água destilada (fig. 1) mantendo constante a temperatura da água nas 3 tinas durante a experiência. Através das paredes semi-permeáveis ⁽³⁾ das 3 células dão-se

(1) Pode definir-se concentração por: *quociente do peso da substância dissolvida pelo peso do solvente* (ver nota da pág. 32).

(2) Na falta de células de Pfeffer já preparadas, podemos improvisá-las com facilidade. Tomemos um pequeno vaso de faiança porosa e mergulhemo-lo numa solução de sulfato de cobre a 3 ‰. Deixemo-lo mergulhado durante cerca de 36 horas e retiremo-lo depois, deixando-o secar durante 3 dias. Em seguida enchamo-lo de um soluto de ferrocianeto de potássio a 3 ‰ e colocemo-lo na solução de sulfato de cobre de modo que as paredes exteriores fiquem em contacto com esta solução quasi até acima, mas evitando o contacto directo dos dois solutos. Conservemos tudo assim durante 3 dias. Formar-se-á no interior dos poros do vaso uma película de ferrocianeto cúprico que tem a propriedade de se deixar atravessar pela água, mas não pelas substâncias nela dissolvidas (membranas semi-permeáveis)

— Nas fábricas de louça não fazem geralmente vasos porosos pequenos. Os fabricados em série, destinados às pilhas eléctricas, são demasiadamente grandes para o efeito da experiência indicada. O autor obteve vasos mais pequenos, serrando o vaso comprado em 3 partes e dando-lhes um fundo de cortiça parafinada; na parte superior adaptou-lhes rôlhas de cortiça parafinada, atravessadas por tubos de vidro de pequeno diâmetro (cerca de 5^{mm} de diâmetro interior). Vasos porosos, usados, de pilhas hidro-eléctricas não servem para o efeito desejado.

(3) Paredes semi-permeáveis são paredes que se deixam atravessar pelo dissolvente mas não pela substância dissolvida.

agora fenômenos de osmose cujos resultados poderemos observar.

Ao fim dum certo tempo, estabelecer-se-á um desnivelamento entre a superfície livre da água em cada tina

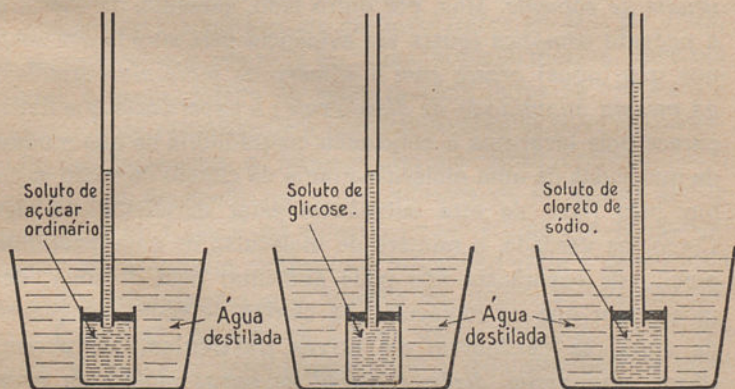


Fig. 1

e a do soluto no tubo da respectiva célula. Notaremos que o desnivelamento é sensivelmente o mesmo no caso dos solutos de sacarose e glicose, mas que é maior no caso do soluto de cloreto de sódio.

Para interpretarmos convenientemente esta experiência, temos de ter presentes certas noções da Física e da Química sobre osmose e sobre moléculas-gramas.

A molécula-grama de uma substância, qualquer que esta seja, é formada por um mesmo número de moléculas ⁽¹⁾; assim, cada uma das massas — 18^g de água, 36^g,5 de gás ácido clorídrico, 40^g de soda cáustica, 58^g,5 de cloreto de sódio, 180^g de glicose, 342^g de sacarose, etc., — é constituída pelo

(1) Este ponto, já atrás sumariamente abordado, será devidamente estudado com vagar a propósito da hipótese de Avogadro.

mesmo número de moléculas. Portanto os três solutos preparados com as centésimas partes das moléculas-gramas da saca-rose (3g,42), de glicose (1g,80) e de cloreto de sódio (0g,585) *contêm o mesmo número de moléculas dissolvidas por volumes iguais de solvente*. Mas, por outro lado, sabemos da Física que a *pressão osmótica* (posta em evidência pela subida dos solutos nos três tubos) *crece com o número de moléculas dissolvidas na mesma quantidade de dissolvente*; a experiência que fizemos parece pois levar-nos à conclusão contraditória de que o número de moléculas de uma molécula-grama de cloreto de sódio aumentou pelo facto de esta substância estar dissolvida em água. Como, na verdade, o número de moléculas de uma determinada porção de substância não pode aumentar nem diminuir, devemos supor que as moléculas de cloreto de sódio, em presença da água, se desdobram em **novas partículas**, *que desempenham, por assim dizer, o papel de novas moléculas para o efeito do aumento da pressão osmótica* (1).

Estas novas partículas são partículas de cloro e partículas de sódio em que o cloro e o sódio se encontram num estado especial adiante considerado.

Pode nesta altura surgir uma dúvida. Se cada molécula de cloreto de sódio se desdobra em duas partículas (que, para o efeito que estamos considerando, se comportam como duas novas moléculas), deveríamos obter, com uma molécula-grama de cloreto de sódio, uma pressão osmótica dupla da que se obtém com uma molécula-grama de açúcar. E assim aconteceria se **tôdas** as moléculas do cloreto de sódio se desdobrassem

(1) Segundo a teoria cinética das soluções, as moléculas de uma substância dissolvida estão animadas de um movimento incessante no seio do dissolvente em todos os sentidos. Assim como a pressão dos gases seria devida aos contínuos choques das moléculas dos mesmos gases contra as paredes dos recipientes que as contêm, também a pressão osmótica dos solutos aquosos teria uma explicação análoga.

nos seus radicais e estes, em contínuo movimento no seio da água, não tornassem a combinar-se reconstituindo moléculas que se tinham desdobrado. Dá-se porém aqui um fenómeno muito interessante designado pelo nome de **equilíbrio móvel**. As moléculas de cloreto de sódio vão-se desdobrando, e portanto vai aumentando o número de *radicais livres no seio da água*, que se disseminam por tãda ela; mas, por isso mesmo, aumenta também a probabilidade de estes radicais livres se tornarem a encontrar e de reconstituírem portanto moléculas novas. Aumentando continuamente o número de moléculas reconstituídas, *chegará um momento em que o número de moléculas que se desdobram será igual ao número de moléculas que se reconstituem*; a partir dêste momento a proporção entre o número de moléculas desdobradas e o número de moléculas íntegras torna-se invariável. A-pesar-da fixidez de tal proporção, continua porém a dar-se o desdobramento e a reconstituição de igual número de moléculas, e é por isto mesmo que esta espécie de equilíbrio se designa com o nome de equilíbrio móvel (1).

Um fenómeno desta natureza, em que *uma decomposição é limitada pelo fenómeno inverso*, tem em Química o nome de **dissociação**.

É por um mecanismo desta ordem que *nem tãdas as molé-*

(1) Podemos pôr em evidência a existência de equilíbrios móveis com a seguinte experiência:

Preparemos um soluto saturado de uma substância sólida cristalizável, pesemos com rigor um cristal da mesma substância no qual danificaremos alguma aresta ou algum vértice, e lancemo-lo no soluto. Deixemos o cristal dentro do soluto durante tempo suficiente, retiremo-lo e pesemo-lo de novo. Notaremos que **o pêso do cristal não aumentou nem diminuiu, mas o cristal mudou de aspecto, apresentando agora as arestas e vértices geomètricamente perfeitos**. Houve pois uma troca de partículas entre o cristal e a substância dissolvida. Simplesmente deu-se essa troca no sentido de proporcionar ao cristal danificado a estrutura dum cristal perfeito segundo a tendência geral de tãda a matéria cristalizável.

culas dissolvidas de uma dada substância estão desdobradas no seio do dissolvente, dependendo o número de moléculas desdobradas da natureza da substância, da diluição do soluto e da temperatura.

Chama-se **grau de dissociação** à razão entre o número de moléculas dissociadas e o número total de moléculas primitivamente dissolvidas. O grau de dissociação pode aproximar-se do valor máximo, 1, em soluções muito diluídas de certas substâncias (1).

8 — Digamos desde já que o desdobramento de moléculas no seio da água é um fenómeno de ordem geral que se dá, *em maior ou menor grau*, com os ácidos, bases e sais em soluto aquoso (2). Esta conclusão resulta não só do estudo dos fenómenos de **pressão osmótica**, mas também do estudo da **crioscopia** e **ebulioscopia**, que adiante consideraremos.

Veremos, com efeito, que as depressões dos pontos de congelação e as elevações dos pontos de ebulição dos solutos aquosos são proporcionais ao número de moléculas dissolvidas; ora os ácidos, bases e sais apresentam, em igualdade de certas condições, depressões do ponto de congelação e elevações do ponto de ebulição muito superiores às depressões e elevações observadas nos solutos de muitas substâncias orgânicas, resultados estes perfeitamente concordantes com os do estudo da pressão osmótica.

Assentemos pois em que **um maior ou menor número de moléculas dos ácidos, bases e sais em soluto aquoso se encontram desdobradas nos seus radicais**.

(1) Segundo a moderna *teoria da ionização completa* de Debye e Hückel, o grau de dissociação atinge o valor máximo, 1, em certas soluções.

(2) Em solutos não aquosos o desdobramento dá-se em certos dissolventes mas não em outros. As considerações que temos feito aplicam-se evidentemente só a casos em que as substâncias dissolvidas não reagem quimicamente com o dissolvente.

9 — Poderá agora surgir a seguinte objecção: o radical Na, proveniente do desdobramento da molécula de cloreto de sódio, uma vez livre no seio da água, reagirá com esta formando-se soda cáustica. Ora os solutos de cloreto de sódio não apresentam reacção alcalina.

A objecção teria realmente valor se nós disséssemos que o sódio de um soluto aquoso de cloreto de sódio é inteiramente idêntico ao sódio no seu estado normal.

Nem o sódio dêsse soluto é idêntico ao sódio normal, nem o cloro do mesmo soluto é idêntico ao gás cloro normal.

E também não são idênticos o hidrogénio de um soluto aquoso de ácido clorídrico e o gás hidrogénio no seu estado normal.

É o que vamos esclarecer com a experiência da electrólise do ácido clorídrico:

Experiência n.º 2:—*Enchamos com um soluto de ácido clorídrico a 10 %₀, um voltâmetro de Hoffman (fig. 3) (1)*

(1) Na falta dêste voltâmetro, e para uma experiência em que se não exija grande rigor, podemos improvisá-lo da maneira indicada na fig. 2: Duas buretas de vidro, graduadas, dispostas paralelamente, com as torneiras para cima, comunicam inferiormente por um tubo de vidro (com o maior diâmetro possível) recurvado nas duas extremidades. Na parte média dêste tubo pratica-se um orifício em volta do qual se solda um pequeno tubo de vidro. A êste adapta-se um tubo de borracha e ao tubo de borracha adapta-se um funil de vidro. As extremidades do tubo de vidro recurvado em U atravessam, juntamente com dois fios de platina, duas rôlhas de borracha que se ajustam à parte inferior das buretas.

Cheias estas de soluto clorídrico por intermédio do funil e respectivo tubo de borracha, ligemos os dois fios de platina aos dois pólos de um gerador eléctrico (seis acumuladores ou seis elementos de dicromato em série) intercalando no circuito um galvanómetro. Os fios de platina não são atacados pelo cloro a ponto de não se poderem tirar conclusões da experiência.

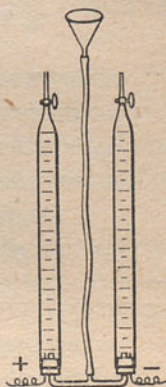


Fig. 2

com eléctrodos de carvão (1), e liguemos estes aos pólos duma bateria de acumuladores intercalando no circuito um galvanómetro.

Observaremos: 1.º) que no circuito passa uma corrente eléctrica; 2.º) que no tubo do cátodo se liberta um

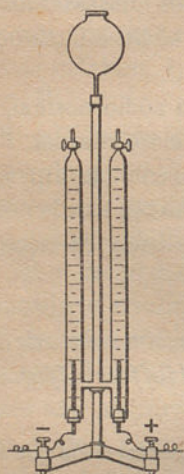


Fig. 3

gás incolor, e no tubo do ânodo se liberta um gás que no princípio parece desenvolver-se em muito menor abundância que o outro gás e quasi desaparece pelo caminho, não chegando à parte superior do tubo senão uma quantidade insignificante. Na parte inferior começa a aparecer uma coloração esverdeada que se vai tornando cada vez mais carregada e se vai estendendo para cima, pouco a pouco; paralelamente, o desenvolvimento de bôlhas gasosas vai aparentemente aumentando, ao mesmo tempo que aumenta também a quantidade de gás recolhido na parte superior do tubo. Por fim e a partir de certo momento, o volume de gás esverdeado recolhido na parte superior dêste tubo num certo tempo, torna-se igual ao volume de gás incolor obtido no outro tubo no mesmo tempo (2).

Os dois gases obtidos são fáceis de identificar.

O gás esverdeado é o cloro; o gás incolor, que se

(1) Os eléctrodos devem ser de carvão e não de platina, porque esta é atacada pelo cloro.

(2) Para melhor se observar o fenómeno nas condições finais da experiência, será conveniente abrir as torneiras nessa altura, acabar de encher de soluto os dois tubos e fechar em seguida as torneiras; dêste modo ver-se-á descerem os níveis sensivelmente a par em um e outro tubo.

pode recolher rapidamente num tubo de ensaio (abrindo a torneira do tubo respectivo do voltâmetro) e que forma com o ar uma mistura detonante, é o hidrogénio.

Só ao fim de bastante tempo se recolhem volumes iguais dos dois gases, porque um dêles, o cloro, é solúvel na água, e só quando a água do respectivo tubo fica saturada de cloro se começa a recolher, na parte superior, todo o gás desenvolvido junto ao ânodo (1).

Notemos desde já três factos muito importantes: 1.º **um soluto aquoso de ácido clorídrico é bom condutor da corrente a-pesar-de, isoladamente, nem a água destilada nem o gás clorídrico liquefeito serem bons condutores;** 2.º quando se faz passar uma corrente através de um soluto de gás clorídrico, obtemos separadamente os dois elementos que entram na constituição do gás e precisamente *nas proporções em que constituem o mesmo gás;* 3.º *no cátodo obtém-se hidrogénio e no ânodo obtém-se cloro.*

Como se explica o facto de o soluto clorídrico ser bom condutor da corrente, se nem o gás liquefeito nem a água são, isoladamente, bons condutores?

Vamos recordar certos factos e raciocinar sôbre êles.

Os dois radicais existentes no soluto aquoso libertam-se junto dos eléctrodos e só junto dos eléctrodos; mas ocorre perguntar: libertar-se-ão apenas os radicais que estão em contacto directo com os eléctrodos ou também os restantes?

Visto que um soluto de gás clorídrico pode ser despojado de todo o ácido, por meio de electrólise, somos levados a concluir que nem só os que estão em contacto directo com os

(1) A experiência poderia fazer-se, para economizar tempo, partindo de uma solução de ácido clorídrico em água saturada de cloro. Não seria porém tão instrutiva.

eléctrodos se libertam; mas como, por outro lado, *todos os radicais libertados só se libertaram junto dos eléctrodos*, podemos concluir que alguma força os arrasta até lá; e essa força não se exerce no mesmo sentido, indistintamente, sobre todos os radicais, visto que uma qualidade de radicais vai sempre libertar-se junto de um eléctrodo e a outra qualidade sempre junto do outro.

Qual será, porém, a natureza da força que exerce a sua acção atractiva (ou repulsiva), sobre os radicais, *em sentidos sempre opostos?*

Já sabemos que a água *pura* não é condutora de electricidade; os radicais do ácido clorídrico encontram-se pois num

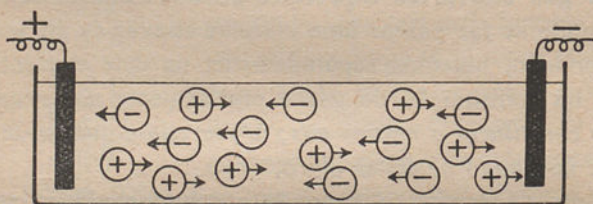


Fig. 4

meio isolador. Ora se os dois radicais se movem num meio isolador, e se um vai sempre para o eléctrodo positivo e o outro sempre para o eléctrodo negativo, é porque os radicais de cada molécula têm cargas eléctricas de sinais contrários: o que vai para o eléctrodo negativo tem uma carga positiva, e o que vai para o eléctrodo positivo tem uma carga negativa (fig. 4). Como por outro lado a solução, no todo, é neutra, temos de concluir que as cargas dos dois radicais, provenientes de uma molécula desdobrada, são iguais em valor absoluto.

10 — Veremos mais tarde que as conclusões a que chegámos a respeito do ácido clorídrico, se mantêm para os ácidos, bases e sais em solução aquosa. Assim a molécula de ácido sulfúrico pode dividir-se em duas partes, SO_4H e H ; a carga

eléctrica de SO_4H é, em valor absoluto, igual à carga de H. Mas SO_4H_2 pode também dividir-se em SO_4 e 2H ; neste caso, a carga de SO_4 será em valor absoluto igual à carga de 2H . Portanto SO_4 terá uma carga dupla de SO_4H .

Concluamos, pois, recapitulando e resumindo: *as moléculas dos ácidos, bases e sais, em solução aquosa, estão, em maior ou menor número, cindidas em duas partes que possuem cargas eléctricas iguais em valor absoluto mas de sinais contrários.*

O radical H dos ácidos e os radicais metálicos dos sais e das bases possuem cargas positivas; os outros radicais dos ácidos, bases e sais possuem cargas negativas.

Os radicais dos ácidos, bases e sais, com as respectivas cargas eléctricas, têm o nome de iões.

A tôdas as substâncias que, como os ácidos, bases e sais, geram iões, dá-se o nome de **ionogénios**.

Quando completarmos êste assunto com a exposição integral da teoria de Arrhenius, veremos que os iões, em que pode dividir-se uma molécula, possuem cargas eléctricas proporcionais às valências dos respectivos radicais. Aos *iões positivos* deu-se o nome de **catiões** por se dirigirem para o cátodo, e aos *iões negativos*, o de **aniões** por se dirigirem para o ânodo.

O hidrogénio iónico tem o nome de **hidrogenião** e o oxidrilo iónico tem o nome de **hidroxidião**, *hidroxião* ou *oxidrilião*.

Frisemos bem que, na electrólise, **não é pela acção da diferença de potencial dos eléctrodos que se desdobram as moléculas em iões; o agente dêste desdobramento é o dissolvente**, a água. A electrólise apenas vem pôr em evidência um fenómeno preexistente. O papel dos eléctrodos consiste sòmente em dirigir os iões para junto dos mesmos eléctrodos, onde perdem as cargas eléctricas e onde os radicais retomam o estado neutro. A passagem da corrente eléctrica através da água, que é má condutora, faz-se na medida em que os iões transportam as suas próprias cargas entre os dois eléctrodos.

11 — Podemos agora responder à objecção de que não há moléculas de ácido clorídrico desdobradas em radicais livres Cl e H no seio da água, visto que, sendo o hidrogénio um gás incolor e o cloro um gás de côr esverdeada, o soluto clorídrico deveria apresentar-se também esverdeado, o que não sucede. A objecção desfaz-se com facilidade logo que se considere que *o gás cloro e o cloro iónico são diferentes*: com efeito, o cloro gasoso é elètricamente neutro e o cloro iónico é elètricamente negativo. Não é de admirar, pois, que coisas diferentes tenham certas propriedades diferentes: por exemplo, que o gás cloro seja esverdeado, e o cloro iónico, incolor. Também, no caso da dissolução aquosa do cloreto de sódio, a existência do ião sódio, livre, no seio da água, sem reagir com ela e sem produzir soda cáustica — o soluto aquoso do cloreto de sódio não apresenta reacção alcalina — tem a sua explicação no facto de *serem diferentes o sódio iónico e o sódio metálico*.

12 — Damos a seguir um quadro com os símbolos e nomes de vários iões (aniões e catiões) em que o número de plicas (') ou de pontos (·), por cima de um radical, indica respectivamente a valência do anião ou do catião correspondente.

ANIÕES		CATIÕES	
Nome	Símbolo	Nome	Símbolo
Hidroxídião, hidroxilão ou oxidrillão	OH'	Hidrogenião	H·
Cloríão ou cloretião (dos cloretos) .	Cl'	Natrião ou sodião	Na·
Cloratião (dos cloratos)	ClO ₃ '	Kalião ou potassião	K·
Nitratião (dos nitratos)	NO ₃ '	Argentião	Ag·
Hidrosulfatião (dos sulfatos ácidos) .	SO ₄ H'	Amonião	NH ₄ ·
Sulfatião (dos sulfatos)	SO ₄ ''	Calcião	Ca··
Sulfitião (dos sulfitos)	SO ₃ ''	Cuprião	Cu··
Sulfião ou sulfuretião (dos sulfuretos)	S''	Ferrosião	Fe···
Fosfatião (dos fosfatos)	PO ₄ '''	Ferrião	Fe····

CONSTITUIÇÃO DA MATÉRIA

13 — Como fecho do que atrás ficou exposto, recapitulemos numa breve síntese o que hoje em dia se admite sôbre a constituição da matéria :

A matéria é de natureza descontínua. Constituída por pequeníssimas partículas designadas com o nome de moléculas, são estas, por sua vez, formadas por outras partículas chamadas átomos. Os iões, produtos da decomposição das moléculas em determinadas condições, são formados por um grupo de átomos ou por um só átomo carregados de electricidade, podendo ser positivas ou negativas as respectivas cargas eléctricas.

Entre as moléculas existem os chamados espaços inter-moleculares ; entre os átomos há os espaços inter-atômicos.

As moléculas não são em geral desintegradas quando se vaporizam as substâncias a que pertencem, mas já o mesmo não acontece nos fenómenos químicos em que tomam parte. Pelo contrário, os átomos não sofrem habitualmente qualquer desintegração nas diversas acções químicas. Os iões já se desintegram em muitas reacções químicas, mas ordinariamente mantêm a sua integridade nas duplas decomposições entre substâncias dissolvidas.

O átomo, *como tal*, é indivisível ⁽¹⁾, mas pode, de facto, decompor-se, ao contrário do que, durante muito tempo, se julgou. Sabe-se hoje, com efeito, que se pode desdobrar em novas partículas, mas nesse desdobramento perde a sua individualidade. Quando estudarmos a estrutura do átomo, consideraremos mais pormenorizadamente êste assunto.

(1) Releia-se a nota 1 da pág. 11.



II

ACIDICIDADE E BASICIDADE; ENSAIOS DE NEUTRALIZAÇÃO; SOLUTOS TITU- LADOS; PRINCÍPIOS DE ALCALIMETRIA E ACIDIMETRIA

ENSAIOS DE NEUTRALIZAÇÃO

14 — Suponhamos que temos à nossa disposição uma série de solutos de concentrações (1) tais que, por litro de soluto de cada uma das substâncias adiante mencionadas, haja, dissolvida, a porção indicada pelo número de gramas do quadro seguinte :

(1) Quando nas leis da crioscopia e da ebulioscopia se emprega a palavra «concentração», esta significa o número de gramas da substância dissolvida por 100 gramas do *dissolvente* ; assim, a expressão «soluto de concentração igual a 3 0/0» quer dizer que em 100 partes (em peso) do solvente existem 3 partes (em peso) da substância dissolvida. É este o sentido que Raoult deu (e ainda se dá) à palavra concentração no enunciado daquelas leis.

Reina por este facto certa confusão no assunto, visto que hoje, vulgarmente, na definição de concentração, se relaciona o peso da substância dissolvida com o volume da *solução* (concentração = peso da substância dissolvida por unidade de *volume* da solução).

Ácido clorídrico	A 36,5	a 3,65	α 0,365
Ácido sulfúrico.	A' $\frac{98}{2} = 49$	a' 4,9	α' 0,49
Hidróxido de sódio	B 40	b 4,0	β 0,40
Hidróxido de cálcio (1)	B' —	b' —	β' $\frac{0,74}{2} = 0,37$

Notemos desde já que 36^g,5, 98^g, 40^g, 74^g são respectivamente as moléculas-gramas dos ácidos clorídrico e sulfúrico, e dos hidróxidos de sódio e cálcio.

Pôsto isto, façamos a seguinte experiência :

Experiência n.º 3: — *Num copo de vidro, por meio de uma pipeta marcada, lancemos 10^{cc.} do soluto β (soda cáustica). Juntemos-lhe algumas gotas de tintura de tornesol: o liquido do copo ficará azul. Em seguida, por intermédio de uma bureta (2) graduada, deixemos cair pouco a pouco (fig. 5) o soluto α (ácido clorídrico) sobre o soluto β , tendo o cuidado de ir agitando sempre, com uma vareta de vidro, o liquido do copo, para verificarmos se a coloração azul se mantém a-pesar-da agitação. Chegará um momento em que o liquido do copo tomará uma côr vinosa.*

(1) Um soluto saturado de hidróxido de cálcio contém, por litro, cêrca de 1^g,48 ou sejam dois centésimos da sua molécula-grama. Portanto não seria possível obter um soluto em que, por litro, houvesse, dissolvidos, 37 gramas ou mesmo 3^g,7, números estes que correspondem respectivamente a meia molécula-grama e a um décimo de meia molécula-grama de hidróxido de cálcio.

(2) Caiu em desuso a palavra galleta para se designar uma bureta.

Se os solutos ácido e básico empregados forem o que supusemos ser, e se a experiência fôr conduzida com aquêles cuidados já conhecidos dos trabalhos práticos do 6.º ano, notaremos que, para obtermos a mudança de côr, se gastaram exactamente 10 centímetros cúbicos (1) do soluto α .

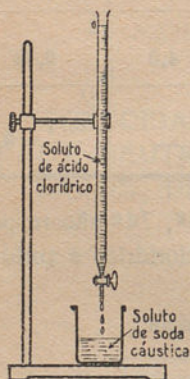


Fig. 5

Molhando agora, no liquido do copo, papel vermelho e papel azul de tornesol (2), notaremos que nem o papel vermelho se torna azul nem o papel azul se torna vermelho. Quando assim acontece, ou quando a tintura de tornesol toma a côr vinosa em que acima falámos, dizemos que o soluto é neutro ao tornesol (3).

A interpretação desta experiência é fácil: todo o ácido clorídrico do soluto α e tôda a soda cáustica do soluto β foram consumidos na reacção que teve como resultado a formação de cloreto de sódio e água.

(1) O professor deverá avisar os alunos de que na realidade podem gastar-se alguma ou algumas gotas a mais ou a menos, quer por os solutos ácido e básico não estarem rigorosamente titulados, quer por êrro de quem faz a experiência.

(2) Não convém empregar, nesta experiência, papel de tornesol muito sensível.

(3) Chegaríamos a resultado semelhante se misturássemos um *volume qualquer* do soluto A com um *volume igual* do soluto B; e *mutatis mutandis* de a com b, de α com β , e ainda também de A' com B, de a' com b, de α' com β ou com β' , e de α com β' .

O resultado seria ainda o mesmo se, depois de medirmos volumes iguais dos diversos pares de solutos, adicionássemos a cada um dêstes volumes, uma porção qualquer de água, diferente de volume para volume; por exemplo: medindo 5c.c. do soluto b e adicionando-lhe 7 gramas de água; medindo 5c.c. de soluto a' e adicionando-lhe 113,5 gramas de água.

Se ficasse um excesso de ácido clorídrico por consumir, o papel azul de tornesol avermelharia; se o excesso fôsse de soda cáustica, seria o papel vermelho que azularia.

A uma *reacção* desta espécie, em que uma porção de ácido e uma porção de base são consumidos inteiramente na produção de um sal e água, dá-se o nome de **neutralização**.

Da experiência que fizemos e de várias experiências análogas que podíamos fazer (leia-se a nota 3 da página anterior) poderíamos inferir que certas neutralizações se operam nas proporções de molécula-grama para molécula-grama, outras nas proporções de molécula-grama para meia molécula-grama, ainda outras nas de uma molécula-grama para um têrço de molécula-grama, etc.

E a neutralização completa realizar-se-ia independentemente das quantidades de água em que estas porções de ácidos e bases estivessem dissolvidas: o que influe, para o efeito, são as quantidades dissolvidas e não as quantidades de solvente, como poderíamos verificar, por exemplo, adicionando quantidades diferentes de água a volumes iguais dos solutos α , α' , β , β' , e juntando depois os solutos resultantes dois a dois, um ácido e outro básico.

Considerando, por exemplo, os ácidos clorídrico, sulfúrico e fosfórico ⁽¹⁾ e os hidróxidos de sódio e cálcio, qualquer das massas (expressas em gramas ou em qualquer outra unidade):

36,5 Ácido clorídrico	49 Ácido sulfúrico	32,7 Ácido fosfórico
--------------------------	-----------------------	-------------------------

(1) A molécula-grama do ácido fosfórico (PO_4H_3) é $31 + 64 + 3 = 98$ gramas. Um têrço da molécula-grama é aproximadamente 32,7.

seria neutralizada completamente por qualquer das massas (também expressas em gramas ou em qualquer outra unidade):

40 Hidróxido de sódio	37 Hidróxido de cálcio
--------------------------	---------------------------

Cada par de massas (36,5-40), (36,5-37), (49-40), (49-37), (42,7-40), etc. neutralizam-se mútua e inteiramente, quaisquer que sejam os volumes de água em que se encontrem dissolvidas, isto é, **equivalem-se** para efeitos de neutralização.

As massas 36g,5, 49g, 32g,7, 40g, 37g, são respectivamente os *equivalentes-gramas* dos ácidos clorídrico, sulfúrico e fosfórico, e dos hidróxidos de sódio e cálcio.

De um modo mais geral, chama-se **equivalente-grama de um ácido** à quantidade de ácido, expressa em gramas, que é neutralizada completamente por uma molécula-grama de soda cáustica (ou de outra monobase); **equivalente-grama de uma base** é a quantidade de base, expressa em gramas, que é neutralizada completamente por uma molécula-grama de ácido clorídrico (ou de outro monoácido) (1).

Os números abstractos correspondentes aos equivalentes-gramas de um ácido e de uma base chamam-se os *equivalentes dêsse ácido e dessa base*. Assim os equivalentes do ácido clorídrico e da soda cáustica são respectivamente 36,5 e 40. Isto significa, por exemplo, que o ácido clorídrico e a soda cáustica se neutralizarão nas proporções de 36,5 partes (em pêso) de ácido clorídrico, para 40 partes (em pêso) de soda cáustica.

(1) *Equivalente-grama* de um sal neutro é o quociente da molécula-grama pelo número total de valências do átomo ou dos átomos do metal que formam a molécula do sal. O número abstracto correspondente ao equivalente-grama do sal chama-se *equivalente dêsse sal*. Ex.:

$$\frac{(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2}{6} = \frac{342}{6} = 57.$$

De um modo geral, a neutralização de quaisquer dois solutos, ácido e básico, opera-se sempre na proporção de 1 equivalente-grama do ácido dissolvido para 1 equivalente-grama da base dissolvida; portanto, *se um dado volume v de uma solução ácida fôr neutralizado por um certo volume v' de uma solução básica, o número de equivalentes-gramas do ácido existentes no volume v tem de ser igual ao número de equivalentes-gramas da base existentes no volume v' .*

Veremos adiante uma aplicação importante dêste princípio no estabelecimento de uma fórmula de grande utilidade para a resolução de problemas de alcalimetria e acidimetria.

ACIDICIDADE E BASICIDADE

15 — Visto que o número de moléculas que formam uma molécula-grama de qualquer substância é sempre o mesmo, dizer, por exemplo, que duas moléculas-gramas se neutralizam mutuamente, equivale a afirmar que também as duas moléculas respectivas se neutralizam mutuamente. Assim, as conclusões das experiências a que atrás fizemos referência podem ser expressas de outro modo, em linguagem da teoria molecular:

1.º — Uma molécula de ácido clorídrico e uma molécula de soda cáustica neutralizam-se mutuamente.

2.º — Uma molécula de ácido sulfúrico é neutralizada completamente por duas moléculas de soda cáustica (visto que meia molécula-grama de ácido sulfúrico é neutralizada por uma molécula-grama de soda cáustica).

3.º — Uma molécula de hidróxido de cálcio é neutralizada completamente por duas moléculas de ácido clorídrico (1).

(1) Poderíamos acrescentar que uma molécula de ácido sulfúrico e uma molécula de hidróxido de cálcio se neutralizam mutuamente.

Chamaremos **monoácido** a *um ácido cuja molécula é neutralizada por uma molécula de soda cáustica*; o ácido clorídrico é pois um monoácido. É também monoácido o ácido acético ($C_2H_4O_2$), e o ácido hipofosforoso (PO_2H_3).

Chamaremos **diácido** (ou biácido) a *um ácido cuja molécula é neutralizada por duas moléculas de soda cáustica*; o ácido sulfúrico é, pois, um diácido. É também diácido o ácido fosforoso (PO_3H_3).

Chamaremos **triácido** a um ácido cuja molécula é neutralizada por 3 moléculas de soda cáustica; o ácido fosfórico é pois um triácido.

E assim por diante.

Chamaremos a uma base, **monobase, dibase** (ou bibase), **tribase**, etc., conforme a molécula da base fôr consumida respectivamente na reacção com uma, duas, três, etc., moléculas de ácido clorídrico (ou de outro monoácido) (1).

De tudo o que já expusemos, vemos que a **acidicidade** (2) de um ácido é avaliada pelo *número de moléculas de soda cáustica (ou de outra monobase) que neutraliza completamente uma molécula do ácido*; a **basicidade** (3) de uma base é ava-

(1) É escusado dizer que a molécula-grama de um diácido e a molécula-grama de uma dibase se consomem mutuamente, bem como a molécula-grama de um triácido e a molécula-grama de uma tribase, etc.

(2) Emprega-se também, em vez da palavra acididade, a palavra **acididade** correspondente à palavra francesa **acidité**. Porém a palavra «acidité» tem também como tradução em português a palavra «acidez». É preciso não confundir acididade, como no texto a definimos, com acidez. Esta palavra acidez ainda se pode tomar em dois sentidos: acidez iónica (também chamada acidez verdadeira ou acidez actual) e acidez de titulação (também chamada acidez potencial ou acidez total). Êste assunto vem tratado adiante.

(3) Se a ordem lógica da nossa exposição a isso se não opusesse, poderíamos ter definido *equivalente-grama* de um ácido ou de uma base como sendo o quociente da *molécula-grama* do ácido ou da base respecti-

liada pelo número de moléculas de ácido clorídrico (ou de outro monoácido) que reagem completamente com uma molécula da base.

SOLUTOS TITULADOS

16 — Digamos, desde já, que os solutos da primeira coluna do quadro da página 33 (A, A', B), se chamam *solutos normais*; os solutos da segunda coluna (a, a', b) chamam-se *solutos decinormais*; e os da terceira coluna (α , α' , β , β') *solutos centinormais*.

Os solutos normais ⁽¹⁾, decinormais e centinormais ⁽²⁾ são designados respectivamente pelas abreviaturas

$\frac{N}{1}$	$\frac{N}{10}$	$\frac{N}{100}$
ou	ou	ou
N (ou ainda 1N)	0,1N	0,01N

vamente pela acidez ou pela basicidade; *equivalente* de um ácido ou de uma base seria o quociente do *pêso molecular* do ácido ou da base respectivamente pela acidez ou pela basicidade.

— A acidez de um ácido pode ser avaliada pelo número de sais diferentes que êle pode dar com a soda ou com a potassa cáusticas (monobases); a basicidade de uma base, pelo número de sais diferentes que ela pode dar com o ácido clorídrico ou nítrico (monoácidos).

(1) É preciso não confundir soluto normal com soluto molar. Um soluto molar de ácido clorídrico é também um soluto normal do mesmo ácido; mas um soluto molar de ácido sulfúrico (98 g por litro) já não é um soluto normal de ácido sulfúrico onde existem apenas $49\text{ g} = \frac{98\text{ g}}{2}$ por litro.

(2) Podíamos considerar também solutos binormais (2N), seminormais ou heminormais ($\frac{N}{2}$ ou 0,5N), semiquinôenormais ($\frac{5}{2}$ N ou 2,5N), etc.

em que 1, 0,1 e 0,01 representam, como adiante veremos, os chamados factores de normalidade desses solutos.

Chama-se *soluto normal de um ácido* à solução que contém, por litro, uma molécula-grama de um monoácido, ou meia molécula-grama de um diácido, ou um têrço da molécula-grama de um triácido, etc.

Chama-se *soluto normal de uma base* à solução que contém, por litro, uma molécula-grama de uma monobase, ou meia molécula-grama de uma dibase.

Por outras palavras, e mais resumidamente, **soluto normal de um ácido ou de uma base** é o soluto que possui, por litro, respectivamente, um equivalente-grama do ácido ou da base.

Denomina-se **factor de normalidade de uma solução**, o número de equivalentes-gramas da substância dissolvida em 1 litro dessa solução.

O factor de normalidade de uma solução normal será portanto 1.

Os factores 2, 0,1 e 0,01, por exemplo, serão respectivamente os factores de normalidade de soluções binormais, decinormais e centinormais.

Os solutos mencionados (normais, binormais, etc.) são chamados **solutos titulados** por ser conhecido o respectivo **título** ou **grau de concentração** ⁽¹⁾.

Como exemplos de solutos titulados muito empregados em alcalimetria e acidimetria (**solutos padrões**) citaremos os solutos binormais, normais, heminormais (ou seminormais), decinormais e centinormais.

(1) Poderíamos também considerar solutos titulados de sais. Por exemplo, soluto normal de um sal neutro seria o soluto que possuísse, por litro, um equivalente-grama do sal. (Leia-se a nota 1 da pág. 36).

AS NOÇÕES DE ACIDICIDADE, BASICIDADE
E NEUTRALIZAÇÃO, VISTAS À LUZ DA
TEORIA IÔNICA

17 — No que vai seguir-se, quando um ião fôr positivo, juntaremos, ao radical respectivo, o sinal +; quando fôr negativo, o sinal —.

Ao dissolver-se o ácido clorídrico na água, há moléculas de ácido clorídrico que se dissociam nos seus iões Cl^- e H^+ : cada molécula de ácido clorídrico só pode dar lugar ao aparecimento de um hidrogenião H^+ ; quando se dissolve o ácido nítrico, obtêm-se os iões NO_3^- e H^+ : cada molécula de ácido nítrico pode gerar apenas um hidrogenião; na dissolução do ácido acético (representado, como sabemos, pela fórmula $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), a molécula dêste ácido, a-pesar-de conter quatro átomos de hidrogénio, só pode dividir-se em dois únicos iões: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ e H^+ .

Qualquer dêstes 3 ácidos, *clorídrico*, *nítrico* e *acético*, é um **monoácido** porque **uma molécula** de qualquer dêles **só pode gerar um hidrogenião: H**.

Vejamus agora o que succede quando se dissolve o ácido sulfúrico na água. Uma molécula de ácido sulfúrico (representada pela fórmula SO_4H_2) pode dividir-se nos seguintes iões: SO_4H^- e H^+ ; mas o ião SO_4H^- pode sofrer nova dissociação nos iões SO_4^{--} (1) e H^+ . Isto é, **uma molécula de ácido**

(1) De acôrdo com a teoria de Arrhenius, adiante estudada, damos aqui ao sinal (—) uma significação quantitativa. Por isso escrevemos SO_4^{--} e não SO_4^- . Com efeito a molécula **neutra** SO_4H_2 pode dar lugar aos iões SO_4H^- e H^+ . Portanto o ião SO_4H^- já tem uma certa carga negativa, igual em valor absoluto à carga do ião H^+ . Se SO_4H^- sofrer uma **nova** ionização, SO_4^{--} ficará com uma carga dupla. Isto está de acôrdo com o que se passa quando uma molécula **neutra** SO_4H_2 se divide nas duas partes SO_4^{--} e 2H^+ . Se H^+ tem uma certa carga, 2H^+ tem uma carga dupla: ++.

sulfúrico pode gerar dois e só dois hidrogeniões; por isso, o ácido sulfúrico é um **diácido**. Pela mesma razão, o ácido fosforoso, PO_3H_3 , é apenas diácido, apesar de a sua molécula conter três átomos de hidrogénio.

Uma molécula de hidróxido de sódio só pode gerar um hidroxidião OH^- ; a soda cáustica é pois uma **monobase**.

Os hidróxidos de bário, estrôncio e cálcio são **dibases**, pois **cada molécula de cada uma destas substâncias pode gerar dois, e só dois, hidroxidiões**.

Diremos, de um modo geral, que a **acidicidade** ⁽¹⁾ de um ácido é dada pelo *número máximo de hidrogeniões (H^+) que uma molécula desse ácido pode gerar*; a **basicidade** de uma base é dada pelo *número máximo de hidroxidiões (OH^-) que uma molécula dessa base pode gerar*.

18 — O fenómeno de neutralização visto à luz da teoria iónica. — Já tivemos ocasião de dizer, por um lado, que o gás clorídrico sêco e o gás clorídrico em solução aquosa têm propriedades muito diferentes; a condutibilidade eléctrica, a acção sobre o tornesol, a facilidade de entrar em reacção química com outras substâncias em certas condições, etc., são bem diferentes nos dois casos.

Sabemos, por outro lado, que ácidos (quando não dissolvidos) tão diferentes por certos aspectos do seu comportamento químico e por outras propriedades, têm, quando dissolvidos, comportamento semelhante e um conjunto de propriedades comuns.

Ora isto só pode explicar-se pela existência de *qualquer coisa de comum* que exista nos solutos dos ácidos, e que falte nos mesmos ácidos não dissolvidos.

(1) A noção de maior ou menor acididade, tal como a definimos, nada tem que ver com a noção de maior ou menor acidez no sentido de um ácido ser mais ou menos forte.

Os ácidos nítrico e acético têm a mesma acididade, mas o ácido nítrico é o ácido mais forte que se conhece e o ácido acético é um ácido fraco.

O que há de comum nos solutos aquosos ⁽¹⁾ dos ácidos é a existência de hidrogeniões H^+ .

Vejamos, pois, quais as características que possui o hidrogenião.

O hidrogenião é incolor, tem sabor acidulo, avermelha a tintura azul de tornesol, descora os solutos alcoólicos da fenolftaleína alcalinizada, comunica condutibilidade eléctrica às soluções em que se encontra, combina-se com o ião negativo OH^- (hidroxidião) para formar uma molécula neutra de água, combina-se com os iões negativos dos sais para formar ácidos, etc. O hidrogenião existe na água e em certos outros dissolventes, e o seu aparecimento ou desaparecimento é sempre concomitante com o aparecimento ou desaparecimento de outro ião negativo.

É costume chamar ácidos ao gás ácido clorídrico, ao ácido sulfúrico puro, ao ácido acético puro e a várias outras substâncias, mas a verdade é que, só depois de dissolvidos na água (ou noutros solventes ionizantes), apresentam aquêlê conjunto de propriedades que verdadeiramente caracterizam os ácidos.

Segundo êste modo de ver, **só os solutos das substâncias, vulgarmente chamadas ácidos, são verdadeiros ácidos ⁽²⁾.**

No soluto de um ácido nem tôdas as moléculas do ácido estão dissociadas ⁽³⁾.

(1) E também em certos solutos não aquosos.

(2) Por outro lado, há substâncias que, embora se não chamem ácidos, o são tanto como outras que têm êsse nome: por exemplo, a fenolftaleína, que em solução gera hidrogeniões, embora em pequeníssima quantidade. Êste caso é estudado adiante no capítulo VII.

(3) Recordemos (n.º 8, pág. 24), que dissolvendo o mesmo número de moléculas de várias substâncias na mesma quantidade de dissolvente e nas mesmas condições de temperatura, nem todos os solutos apresentam a mesma pressão osmótica, nem a mesma depressão do ponto de congelação,

Quando o número de hidrogeniões por unidade de volume do soluto é elevado, por ser grande a percentagem de moléculas dissociadas, dizemos que o ácido é um **ácido forte**; no caso contrário, isto é, se o ácido ao dissolver-se, em igualdade de circunstâncias, gera um pequeno número de hidrogeniões por ser pequena a percentagem de moléculas dissociadas, dizemos que o ácido é um **ácido fraco**.

Os vários ácidos apresentam grandes diferenças na sua **actividade química**, pois esta depende da concentração dos hidrogeniões nos respectivos solutos.

Considerando alguns ácidos mais vulgares e por ordem de actividade decrescente, vêm em 1.º lugar os ácidos nítrico e clorídrico; depois, os ácidos sulfúrico e fosfórico, que ainda se podem chamar ácidos fortes; a seguir, o ácido acético que é já um ácido fraco; os ácidos carbónico e bórico são ácidos muito fracos.

— Poderíamos fazer, para as bases, considerações paralelas às que fizemos para os ácidos.

O que há de comum nos solutos aquosos das bases é a existência de hidroxidiões (OH^-).

O hidroxidião tem propriedades características.

O hidroxidião é incolor, tem sabor saponáceo ou a lixívia de cinzas, restitue a côr azul à tintura de tornesol avermelhada pelos ácidos, comunica uma côr avermelhada (rósea-violácea) aos solutos alcoólicos de fenolftaleína que são incolores, dá condutibilidade eléctrica aos solutos que o contêm, combina-se com o hidrogenião (para formar uma molécula neutra de água) e com outros iões positivos (para formar bases), etc.

nem a mesma elevação do ponto de ebulição, coisas estas que estão estreitamente relacionadas com o número de partículas existentes no soluto (provenientes da substância dissolvida) e portanto com o número de moléculas dissociadas.

O hidroxidião existe na água e em certos outros dissolventes, e o seu aparecimento ou desaparecimento é sempre concomitante com o de outro ião positivo.

Só os solutos das substâncias vulgarmente chamadas bases são verdadeiras bases, pois só êles apresentam aquêl conjunto de propriedades que verdadeiramente caracterizam as bases.

Na dissolução de uma base, nem tôdas as moléculas ficam dissociadas (1): *se a concentração dos hidroxidiões produzidos é elevada, por ser grande a percentagem de moléculas dissociadas*, a base é uma **base forte**; se, em igualdade de circunstâncias, a concentração dos hidroxidiões produzidos é pequena, a base é uma **base fraca**.

A actividade química das bases depende da concentração dos hidroxidiões nos respectivos solutos.

Os hidróxidos de potássio e de sódio são bases fortes, e ainda o hidróxido de bário (2), embora bastante menos forte. O hidróxido de amónio é uma base fraca.

— Abordemos agora o fenómeno da neutralização do ácido clorídrico pela soda cáustica, que já examinámos no n.º 14 (pág. 32).

As propriedades ácidas (designadamente a acção sôbre o papel azul de tornesol) do soluto clorídrico são devidas à presença do ião positivo H^+ (hidrogenião); as propriedades básicas (designadamente a acção sôbre o papel vermelho de tornesol) do soluto de soda cáustica são devidas à presença do ião negativo OH^- (hidroxidião).

Misturemos volumes iguais de solutos normais (ou de um

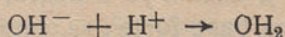
(1) Veja-se a nota 3 da pág. 43.

(2) Uma base pode ser ao mesmo tempo muito ionizável e pouco solúvel. Num soluto saturado de hidróxido de cálcio, o número de moléculas dissolvidas por unidade de volume é pequeno, mas a percentagem de moléculas dissociadas é grande.

modo geral, de solutos do mesmo título). No soluto resultante encontram-se as seguintes qualidades de iões :



Um hidrogenião une-se a um hidroxidião, neutralizando-se as respectivas cargas eléctricas (iguais e de sinais contrários) e formando-se uma molécula (elèctricamente neutra) de água :

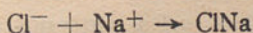


Como a acção dos solutos primitivos sôbre o tornesol era devida à existência *separada* dos iões H^+ e OH^- , e como estes desapareceram completamente ⁽¹⁾ *aos pares*, succede que o soluto resultante deixa de ter qualquer acção sôbre o tornesol: nem azula o papel vermelho nem avermelha o papel azul. Embora, no princípio, nem tôdas as moléculas do ácido clorídrico e da soda cáustica estejam dissociadas nos respectivos iões, acabam por se dissociar integralmente, pois vão-se dissociando à medida que os (muitos ou poucos) iões H^+ e OH^- existentes no soluto vão sendo removidos, por combinação. Esta sucessão de fases é aliás muito rápida.

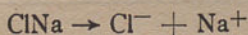
Conjuntamente com o fenómeno descrito (acção entre hidro-

(1) *Praticamente* o desaparecimento é completo; em rigor não é assim, porque a acção é reversível $\text{OH}^- + (\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OH}_2)$; mas o número de moléculas de água dissociadas é praticamente nulo. Note-se que mesmo na água pura (sem qualquer substância dissolvida) há sempre uma porção ínfima de moléculas dissociadas nos iões H^+ e OH^- ; mas o número de moléculas dissociadas é tão diminuto que não é praticamente de considerar. De resto, a côr do tornesol não é afectada pela presença dos iões H^+ e OH^- contanto que o número de hidrogeniões seja igual ao número de hidroxidiões. Só um excesso de uns sôbre os outros pode influir na côr do tornesol.

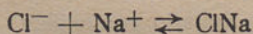
geniões e hidroxidiões) dá-se uma outra acção entre os iões Cl^- e Na^+ :



Mas o fenómeno é agora reversível e um certo número de moléculas de cloreto de sódio reconstituídas (elèctricamente neutras) ionizam-se, aparecendo novamente os iões Cl^- e Na^+ :



De comêço, e durante um certo tempo, as velocidades das duas acções, em sentidos contrários, não são iguais, mas por fim é atingida uma situação de equilíbrio móvel (pág. 23) que se representa assim:



No soluto final (resultante da junção do soluto básico com o soluto ácido nas condições de uma experiência já descrita — pág. 33), ao lado de um certo número de moléculas não dissociadas de cloreto de sódio, ClNa (1), haverá os iões Cl^- e Na^+ , *mas o fenómeno da neutralização está terminado visto não existirem já os iões H^+ e OH^- que verdadeiramente caracterizavam os solutos ácido e básico primitivos.* Se começássemos a vaporizar a água do soluto, o número de moléculas não dissociadas de cloreto de sódio começaria a aumentar, mas só quando tôda a água tivesse desaparecido se obteria o cloreto de sódio totalmente não dissociado.

Por tudo quanto acabámos de expor, se vê claramente que

(1) Êste número de moléculas não dissociadas manter-se-á constante bem como o número de iões, enquanto não se alterarem as condições do soluto (mudança de temperatura, adição de água, etc.).

uma neutralização consiste essencialmente na formação da água à custa dos iões H^+ e OH^- e não, como poderia supor-se, na formação do sal a partir dos iões respectivos.

Pode a neutralização estar terminada sem que a formação do sal seja completa.

ALCALIMETRIA E ACIDIMETRIA

19 — Um problema acidimétrico ou alcalimétrico consiste essencialmente em determinar a quantidade de ácido ou de base existente numa dada porção de soluto ácido ou básico por meio de um soluto neutralizante apropriado, de concentração conhecida. Para êsse efeito toma-se um pequeno volume, rigorosamente medido, do soluto ácido ou básico, e determina-se com precisão o volume de um soluto titulado conveniente (*soluto padrão*) que neutralize completamente a porção de soluto previamente medida.

O momento da neutralização ⁽¹⁾ é denunciado pela coloração, descoloração ou mudança de côr de certas substâncias especiais chamadas **indicadores**. Os indicadores mais vulgarmente usados são o *tornesol* (em soluto aquoso) e a *fenolftaleína* (em soluto alcoólico).

Em vez do soluto aquoso de tornesol, ou tintura de tornesol, emprega-se muitas vezes o papel de filtro embebido em tintura de tornesol (papel de tornesol).

(1) Em rigor deveríamos dizer: o momento da neutralização ou o momento imediatamente seguinte ao da neutralização. Quando se emprega a tintura de tornesol, o momento da neutralização é indicado pela côr vinosa da tintura; neste momento, uma gota a mais de soluto alcalino ou de soluto ácido transforma a côr vinosa respectivamente em côr azul ou em côr vermelha. Quando à fenolftaleína em meio ácido juntamos um soluto básico, o momento em que aparece a côr rósea-violácea não é em rigor o momento da neutralização, mas o momento seguinte ao da neutralização.

A tintura de tornesol, que é azul em meio alcalino, torna-se vermelha em meio ácido; em meio neutro tem côr vinosa-rôxa. O soluto alcoólico de fenolftaleína é incolor e mantém-se incolor em meio ácido; em meio alcalino toma uma côr rósea-violácea (1).

20 — Já vimos que o *factor de normalidade de uma solução* representa o número de equivalentes-gramas da substância dissolvida existentes em 1 litro dessa solução (pág. 40). Designando por f o factor de normalidade de uma dada solução, e por v o volume da mesma solução, *expresso em litros*, é evidente que **o número de equivalentes-gramas da substância dissolvida existentes nesse volume é dado pelo produto $f \times v$** . Assim, por exemplo, em 3 litros de *qualquer* solução heminormal, haverá $f \times v = \frac{1}{2} \times 3 = 1,5$ equivalentes-gramas de substância dissolvida.

Se designarmos por «e» o equivalente-grama de uma certa substância dissolvida, o pêso p (expresso em gramas) dessa substância existente no volume v (expresso em litros) da solução, será dado pela fórmula:

$$p = f \times v \times e$$

Suponhamos que a substância dissolvida é o ácido sulfúrico, cujo equivalente-grama é, como sabemos, 49 gramas ($\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{2}$); o pêso de ácido sulfúrico existente em 300^{c.c.} de uma solução semidecinormal será:

$$p = f \times v \times e = \frac{0,1}{2} \times 0,3 \times 49 = 0^g,735$$

(1) É freqüente dizer-se, por comodidade de expressão, «as bases avermelham a fenolftaleína», em vez de «as bases em solução dão ao soluto alcoólico de fenolftaleína uma côr rósea-violácea».

— Para que um volume v de uma solução ácida, cujo factor de normalidade é f , neutralize um volume v' de uma solução básica, cujo factor de normalidade é f' , é necessário que seja :

$$\begin{array}{cc} \text{(Ácido)} & \text{(Base)} \\ f \times v & = f' \times v' \end{array}$$

visto que, como vimos (parte final do n.º 15 — pág. 37), **o número de equivalentes-gramas de ácido ($f \times v$) e o número de equivalentes-gramas de base ($f' \times v'$) que se neutralizam devem ser iguais.** Assim, por exemplo, 2 litros de *qualquer solução ácida de normalidade 2,5N* neutralizarão 5 litros de *qualquer solução básica normal*; com efeito :

$$\begin{array}{l} f \times v = f' \times v' \\ 2,5 \times 2 = 1 \times 5 \\ 5 = 5 \end{array}$$

Como os volumes foram expressos em litros, isto significa que 5 equivalentes-gramas de um ácido neutralizam 5 equivalentes-gramas de uma base, como não podia deixar de ser, segundo o princípio da neutralização.

Note-se que o emprêgo da fórmula $f \times v = f' \times v'$ (ao contrário do que sucede com a fórmula $p = f \times v \times e$) não requiere que os volumes sejam expressos em litros. Geralmente é mais cómodo exprimir êsses volumes em centímetros cúbicos porque, nos ensaios de neutralização, se empregam, de ordinário, volumes pequenos. Assim, para neutralizarmos 20^{c.c.} da solução ácida 2,5N serão necessários 50^{c.c.} da solução básica 1N; com efeito :

$$\begin{array}{l} f \times v = f' \times v' \\ 2,5 \times 20 = 1 \times 50 \\ 50 = 50 \end{array}$$

Observemos que, neste caso, como os volumes não são expressos em litros, os dois membros da equação $f v = f' v'$ não representam os números de equivalentes-gramas do ácido e da base.

— **Problemas** — Como exemplificação prática do que acabámos de expor e para melhor compreensão do assunto, vamos considerar casos de acidimetria e alcalimetria (1), resolvendo alguns problemas concretos.

1.º Problema (problema de acidimetria). — **Determinar o título de um dado soluto de ácido clorídrico.**

Experiência n.º 4: — *Lancemos num copo de vidro, medindo-os com rigor por meio de uma pipeta marcada, 30 centímetros cúbicos, por exemplo (2), do soluto de ácido clorídrico de título desconhecido, e juntemos-lhes umas gotas de fenolftaleína; o soluto do copo está pois incolor.*

Coloquemos uma bureta com torneira, bem limpa, no respectivo suporte (fig. 6), e enchamo-la de um soluto normal (3) de soda cáustica. Por baixo da bureta coloquemos o copo, e sobre este deixemos cair da mesma, pouco a pouco, e por fim, gota a gota, o soluto básico,

(1) Trata-se aqui de alcalimetria e acidimetria volumétrica. Há também processos gravimétricos, muito menos práticos e cómodos, que por isso são pouco empregados.

(2) Habitualmente mede-se uma porção de soluto com uma pipeta marcada cuja capacidade seja aproximadamente a do volume do soluto que desejamos empregar na análise. As capacidades das pipetas são muito variadas, havendo-as, por exemplo, de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 75, 100 centímetros cúbicos.

(3) Na prática corrente, o título do soluto empregado não deve, em geral, diferir muito do da solução a analisar, podendo fazer-se um ensaio prévio em tubos de ensaio. Razões especiais de ordem pedagógica e didáctica levaram-nos neste caso a afastar-nos dessa regra.

tendo o cuidado de ir agitando sempre, com uma vareta de vidro, o líquido do copo, para verificarmos se este permanece incolor. Se não o agitássemos, poderíamos erradamente supor que era permanente a coloração rósea que se nota junto do ponto onde caem as gotas do soluto titulado.

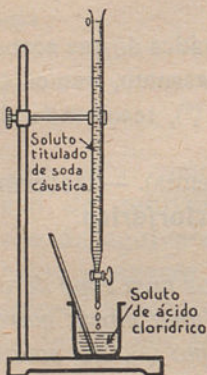


Fig. 6

Chega finalmente um momento em que a adição de uma só gota do soluto básico faz com que todo o líquido do copo tome uma côr rósea permanente, que não desaparece com a agitação.

Tomemos nota da quantidade de soluto normal gasta até esse momento, que é o momento em que todo o ácido clorídrico do copo fica neutralizado pela soda cáustica caída da bureta. Gastaram-se, por exemplo, 15^{cc.} de soluto normal de soda.

O título desconhecido do soluto ácido determina-se agora por um cálculo muito simples: $f \times 30 = 1 \times 15$, donde $f = \frac{15}{30} = \frac{1}{2}$ (1).

Portanto, o factor de normalidade do soluto clorídrico ana-

(1) Com efelto:

(Ácido) (Base)

$$f \times v = f' \times v'$$

portanto:

$$f \times 30 = 1 \times 15$$

$$f = \frac{1}{2}$$

lisado é $\frac{1}{2}$ ou, por outras palavras, o soluto ácido, cujo título queríamos determinar, é **heminormal**. Há pois $\frac{36\text{g},5}{2} = 18\text{g},25$ de ácido clorídrico por litro de soluto.

2.º *Problema* (problema de alcalimetria). — **Determinar o título de uma dada solução de soda cáustica:**

Experiência n.º 5: — *Lancemos num copo, medidos com rigor, 20^{c.c.} da solução dada, e juntemos a esta porção de solução umas gotas de tinctura de tornesol, que lhe dá a côr azul.*

Coloquemos uma bureta bem limpa no respectivo suporte (fig. 7), e enchamo-la de uma solução de ácido clorídrico, de título conhecido, que supomos não ser muito diferente do da solução de soda.

*Deixemos cair da bureta, pouco a pouco, e por fim, gota a gota, a solução ácida sôbre a solução básica contida no copo, tendo o cuidado de ir agitando sempre a mistura com o auxilio de uma vareta de vidro. Note-mos que, passado algum tempo, junto do ponto onde caem as gotas de ácido, se forma uma côr avermelhada que desaparece com a agitação. Chega, finalmente, um momento em que a adição de uma só gota de soluto ácido faz com que todo o líquido do copo tome uma **côr vinosa** permanente, que não desaparece com a agitação.*

*Tomemos nota do volume da solução clorídrica normal gasta até êsse momento (que é o momento em que se completa a neutralização, — o que é pôsto em evidência pela mudança de côr ou **viragem** do indicador).*

Gastaram-se, por exemplo, 17^{c.c.},6 de solução ácida.



Fig. 7

O factor de normalidade da solução básica determina-se agora por um cálculo muito simples, atendendo ao princípio da neutralização :

$$\begin{array}{rcl} \text{(Ácido)} & & \text{(Base)} \\ f \times v & = & f' \times v' \\ i \times 17,6 & = & f' \times 20 \end{array}$$

Desta equação tira-se o valor de $f' = \frac{17,6}{20} = 0,88$ que é o factor de normalidade do soluto básico cujo título queríamos determinar.

Ora, tratando-se de uma solução 0,88 vezes normal de soda cáustica (0,88 N), é evidente que esta solução **contém, por litro, 0,88 equivalentes-gramas de soda cáustica pura,**

ou sejam : $0,88 \times \frac{\text{OHNa}}{1} = 0,88 \times 40\text{g} = 35\text{g},2$.

Portanto a solução dada contém, por litro, 35g,2 de soda cáustica pura.

3.º Problema (problema alcalimétrico). — **Quantos miligramas de soda cáustica haverá numa dada pequena porção de soluto desta substância?** (*Neste problema supomos que não foi medido o volume da solução básica que pretendemos analisar*).

Segundo o método anteriormente indicado, neutralizemos o soluto básico (que lançaremos agora no copo) com um soluto decinormal de ácido sulfúrico com o qual previamente devíamos ter enchido a bureta (fig. 7).

Se quisermos empregar como indicador a fenolftaleína, o momento da neutralização será dado, neste caso, pelo completo desaparecimento da côr rósea do soluto do copo, o qual ficará incolor.

Suponhamos ter gasto, na neutralização do soluto básico, 55^{c.c.},5 do soluto titulado.

O **pêso de soda, existente no soluto dado**, é fácil de calcular: $p' = 0,1 \times 0,0555 \times 40 = 0\text{g},222 = 222\text{mg}$ (1).

Portanto na porção de soluto examinada havia 222 miligramas de soda cáustica dissolvida.

4.º *Problema* (problema acidimétrico). — **Determinar a acidez (2) de um vinagre.**

Experiência n.º 6: — *Deitemos, por meio de uma pipeta, 10^{c.c.} de vinagre de vinho branco (3), por exemplo, em um copo de vidro, e juntemos umas gotas de tintura de tornesol; o líquido do copo está portanto corado de*

(1) Com efeito, exprimindo o **pêso em gramas** e o **volume em litros**, e recordando que o equivalente-grama da soda cáustica é 40 g, $\left[\frac{\text{OHNa}}{1} \right]$, podemos calcular o **pêso de soda existente no soluto**, aplicando a fórmula já conhecida:

$$\begin{aligned} p' &= (f' \times v') \times e' \\ &= (f \times v) \times e' \\ &= 0,1 \times 0,0555 \times 40 \\ &= 0,222 = 222\text{mg}. \end{aligned}$$

(2) Não confundamos esta acidez, que é uma acidez de titulação, com acidez ou com acidez iónica. O facto de um vinagre ter, por exemplo, pequena acidez, nada tem que ver com o facto de ser fraco o ácido que dá a acidez ao vinagre (praticamente, o ácido acético). A-pesar-de o ácido acético ser um ácido fraco (pouco ionizável) pode um vinagre ter grande acidez, isto é, grande percentagem de ácido acético *dissolvido*. Para a mesma quantidade de solvente, a *acidez de titulação* depende da quantidade de ácido *dissolvido*; a *acidez iónica* depende da quantidade de ácido *ionizado*.

(3) Se o vinagre não fôsse branco, deveríamos descorá-lo antes de procedermos à determinação da sua acidez, no caso de querermos empregar, como indicador, a tintura de tornesol. Poderíamos também, sem descorar o vinagre, empregar o processo do **toque**, que consiste em tocar com uma vareta de vidro, molhada no vinagre, um papel vermelho de tornesol muito sensível.

vermelho. Seguindo as instruções já indicadas no caso do primeiro problema, deixemos cair, pouco a pouco, sobre o vinagre, um soluto decinormal de soda cáustica até à viragem de côr do soluto que está no copo, isto é, até a tintura tomar a **côr vinosa** indicadora do momento em que se produziu a neutralização. Neste momento, uma gota a mais do soluto básico daria ao líquido do copo a côr azul.

Na neutralização do vinagre, gastaram-se por exemplo 99^{c.c.},5 do soluto titulado.

Como no vinagre o ácido predominante é o ácido acético, podemos praticamente exprimir a sua acidez apenas em ácido acético: $p = 0,1 \times 0,0995 \times 60 = 0,597$ (1).

Nos 10^{c.c.} de vinagre havia pois 0^g,597 de ácido acético. Em 100^{c.c.} haveria 5^g,97. Êste resultado equivale, em linguagem comercial corrente, a cerca de **6 graus de acidez**.

— Preparação de solutos titulados.

1.º — **Preparação de um soluto decinormal de ácido clorídrico de normalidade igual a 1,5N, a partir de uma solução binormal (2N).**

Suponhamos que pretendemos preparar meio litro do soluto

(1) Recordando que o equivalente-grama do ácido acético é 60^g, $\left[\frac{C_2H_3O_2H}{1} \right]$, e reduzindo o volume a litros, podemos aplicar a fórmula:

$$\begin{aligned} p &= (f \times v) \times e \\ &= (f' \times v') \times e \\ &= 0,1 \times 0,0995 \times 60 = 0,597. \end{aligned}$$

1,5N. Para êste efeito tem que empregar-se, da solução binormal, um volume v dado pela equação :

$$\begin{aligned} f \times v &= f_1 \times v_1 \\ 2 \times v &= 1,5 \times 500 \end{aligned}$$

donde $v = \frac{1,5 \times 500}{2} = 375^{\text{c.c.}}$

Portanto, bastará medir com rigor 375^{c.c.} da solução binormal e diluir êste volume em água destilada até prefazer 500^{c.c.} (por exemplo, em um balão marcado de meio litro).

2.º — Preparação de um soluto normal de soda cáustica.

Se pudéssemos pesar com rigor um equivalente-grama de soda cáustica *pura* (40^g), teríamos apenas que dissolver êste pêso de soda em água destilada até *prefazer* o volume de 1000^{c.c.}

Na realidade, o caso é mais complicado, porque a soda cáustica, por ser muito higroscópica, nunca é absolutamente pura: contém sempre uma quantidade maior ou menor de água (não falando de outras impurezas). Nestas condições, para obtermos um soluto normal de soda cáustica, procederemos do seguinte modo:

Pesemos 50 gramas de soda cáustica (não importando que contenha alguma porção de água) e dissolvamo-los em água destilada até prefazer 1000^{c.c.}

Empregando um soluto ácido normal, rigorosamente titulado (1), determinemos praticamente pelo processo já estudado (pág. 53, 2.º problema) o factor de normalidade do soluto básico anteriormente preparado. Suponhamos ter encontrado o factor 1,11.

(1) Não se requerendo grande rigor, pode usar-se um soluto normal de ácido oxálico, obtido como adiante vai indicado.

Para obtermos agora um soluto normal de soda cáustica a partir da solução cujo factor de normalidade é 1,11, teremos de empregar, desta solução, um volume v' dado pela equação:

$$\begin{aligned} f' \times v' &= f'_1 \times v'_1 \\ 1,11 \times v' &= 1 \times 1000 \end{aligned}$$

donde $v' = \frac{1000}{1,11} = 900\text{c.c.},9$. Portanto bastará medirmos com rigor 900c.c.,9 da solução básica dada, e diluirmos êste volume em água destilada até prefazer 1000c.c. (por exemplo, em um balão marcado de 1 litro).

3.º — Preparação de um soluto normal de ácido oxálico.

Pesemos com rigor 63 gramas de ácido oxálico cristalizado (1) reduzido a pó e exsicado apenas por compressão entre fôlhas de papel de filtro (2). Depois de os lançarmos em um balão marcado de 1 litro, enchamos êste de água destilada até ao traço de referência, rolhemo-lo e invertamo-lo várias vezes até que todo o ácido se dissolva e o soluto fique homogêneo (3).

4.º — Os exemplos anteriores elucidam-nos sôbre o modo de preparar quaisquer solutos titulados de outros ácidos e bases a partir de solutos titulados conhecidos.

(1) Equivalente do ácido oxálico cristalizado = $\frac{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2}{2} = 63$.

(2) Não convém exsicá-lo em estufa para não perder uma parte da água de cristalização.

(3) A preparação de um soluto rigorosamente titulado de ácido oxálico tem outras exigências que seria descabido referir num livro elementar.

III

LEIS DAS COMBINAÇÕES (PONDERAIS E VOLUMÉTRICAS) APRESENTADAS COMO RESULTADO DA ANÁLISE. NÚMEROS PROPORCIONAIS. FÓRMULAS E EQUAÇÕES QUÍMICAS

21 — Já no primeiro ciclo aprendemos a distinguir rudimentarmente um fenómeno físico de um fenómeno químico.

Vimos como a *alteração de propriedades físicas características* das substâncias dava lugar ao aparecimento de substâncias novas. E essa alteração não se produzia gradualmente mas sim de uma maneira *abrupta*; e também não mudavam primeiramente umas propriedades e depois outras: para as propriedades que mudavam, a mudança era *simultânea* para tôdas elas.

Muitos fenómenos químicos eram acompanhados de *desenvolvimento de calor e luz*; outros, pelo contrário, só se produziã *sob a acção da luz ou absorvendo calor*.

Já estudámos como obedeciam à *Lei de Lavoisier*, e também vimos como a *Lei de Proust* se verificava nos fenómenos de combinação dos elementos uns com os outros. Mas muitos fenómenos químicos ou, de um modo mais preciso, os fenómenos das combinações químicas, são regidos por outras leis importantíssimas que ainda não foram estudadas. É destas últimas que temos de nos ocupar particularmente no terceiro ciclo.

Mas antes, faremos ainda algumas considerações a respeito

das leis de Lavoisier e Proust que, num ano de síntese como o do último ciclo, merecem que o seu anunciado se amplie no sentido de uma maior generalização (1).

LEI DE LAVOISIER OU LEI DA CONSERVAÇÃO DA MASSA
--

22 — Se quiséssemos considerar apenas o caso da combinação de dois ou mais elementos para formarem um composto, poderíamos contentar-nos com o enunciado que diz ser o *pêso de um composto igual à soma dos pesos dos elementos que o constituem*.

Mas nada nos impede de estendermos a lei de Lavoisier ao caso de qualquer reacção química em que se pode verificar que **o pêso total dos produtos duma reacção é sempre igual ao pêso total dos factores da mesma reacção**.

Tomamos aqui a palavra reacção no seu sentido mais amplo, podendo, pois, applicá-la inclusivamente ao caso de uma transformação alotrópica (2).

(1) Neste assunto concordamos inteiramente com o modo de pensar do ilustre professor Dr. Riley da Mota cujas sugestões, expendidas na *Labor*, procuramos efectivar neste compêndio.

(2) Se a ampliação do sentido da palavra «reacção» pode provocar algum reparo de natureza filológica, enunciaremos a lei de Lavoisier sob a forma apresentada no nosso livro *Lições de Química* para o segundo ciclo: **em qualquer fenómeno químico conserva-se inalterável a massa total das substâncias que nêle tomam parte**. No estado actual da Ciência, este enunciado tem apenas um valor aproximado: a invariabilidade da massa é aparente e não real. Mas a diferença de massa, antes e depois do fenómeno químico, é de tal modo insignificante que não só escapava aos mais rigorosos meios de verificação que até há pouco tempo tínhamos ao nosso dispor, mas nenhuma importância apresenta sob o ponto de vista didáctico elementar.

LEI DE PROUST OU LEI DAS PROPORÇÕES DEFINIDAS
--

23 — Conhecemos desde o quarto ano o seguinte enunciado da lei de Proust: *num dado composto são sempre constantes as proporções ponderais dos elementos que o formam, qualquer que seja a porção do composto considerada.*

Se a lei das proporções definidas se verifica sob o aspecto ponderal, **verifica-se também sob o aspecto volumétrico, quando êste é de considerar**, isto é, *quando são gases os elementos que se combinam e constantes as condições de pressão e temperatura.* Assim, na formação do gás amoníaco a partir do azote e do hidrogénio, a proporção volumétrica de combinação é sempre a de 1 volume de azote para 3 volumes de hidrogénio, produzindo-se sempre 2 volumes de gás amoníaco.

Mas, se a combinação dos elementos entre si obedece à lei das proporções definidas, o mesmo se verifica **nas reacções das substâncias, embora compostas, umas com as outras.** Assim, na reacção do nitrato de prata com o cloreto de sódio, em que se forma o cloreto de prata e o nitrato de sódio ($\text{NO}_3\text{Ag} + \text{ClNa} \rightarrow \text{ClAg} + \text{NO}_3\text{Na}$), a primeira daquelas substâncias reage com a segunda sempre na proporção de 340 para 117 partes (em pêso), e as substâncias sólidas obtidas estão sempre na proporção de 287 para 170 partes.

Podemos pois dar à lei das proporções definidas o seguinte enunciado: **num dado fenómeno químico, são constantes as proporções ponderais das substâncias que nêle tomam parte.**

Julgamos desnecessário salientar a *importância que a lei de Proust tem na Química*, e de um modo especial o papel que o seu conhecimento desempenha constantemente na resolução de numerosíssimos problemas de tôda a ordem, não esquecendo os da análise química quantitativa.

**LEI DE DALTON OU LEI DAS
PROPORÇÕES MÚLTIPLAS**

24 — Consideremos dois compostos diferentes, o anidrido sulfuroso e o anidrido sulfúrico. Os *resultados da análise ponderal* dos dois compostos encontram-se no quadro seguinte (composições centesimais):

	Enxôfre	Oxigénio
Anidrido sulfuroso	50 0/0	50 0/0
Anidrido sulfúrico	40 0/0	60 0/0

Calculemos, para cada composto, o pêso de um elemento que está combinado com um pêso fixo do outro, por exemplo, com o pêso fixo 32 de enxôfre:

	Enxôfre	Oxigénio
Anidrido sulfuroso.	32	32
Anidrido sulfúrico	32	48

Notaremos que os pesos de oxigénio 32 e 48 estão entre si na proporção de dois números inteiros pequenos: 2 e 3

$$\frac{32}{48} = \frac{2}{3}$$

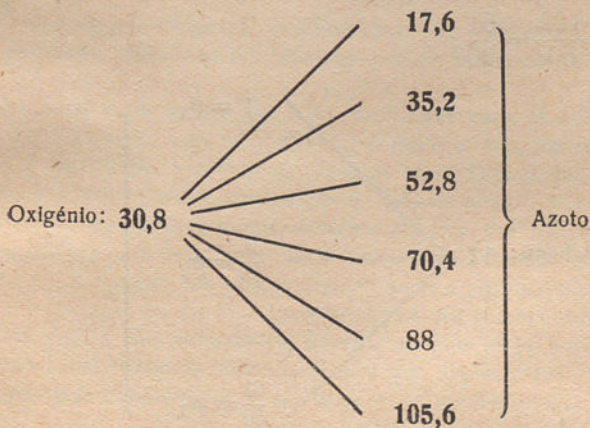
O resultado seria idêntico se escolhêssemos para pêso fixo

do enxôfre, não o pêso 32 mas *qualquer outro pêso*, por exemplo, o pêso 1,37:

	Enxôfre	Oxigénio
Anidrido sulfuroso	1,37	1,37
Anidrido sulfúrico	1,37	2,055

$$\frac{1,37}{2,055} = \frac{2}{3}$$

— Outro exemplo. Conhecemos uma série de compostos oxigenados do azoto cuja *composição ponderal resultante da análise* pode ser expressa pelas fórmulas N_2O , N_2O_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , N_2O_6 , em que N e O têm as significações quantitativas bem conhecidas. Com o pêso 30,8 de azoto estão combinados, em cada um dos compostos citados, respectivamente os seguintes pesos de oxigénio: 17,6; 35,2; 52,8; 70,4; 88; 105,6:

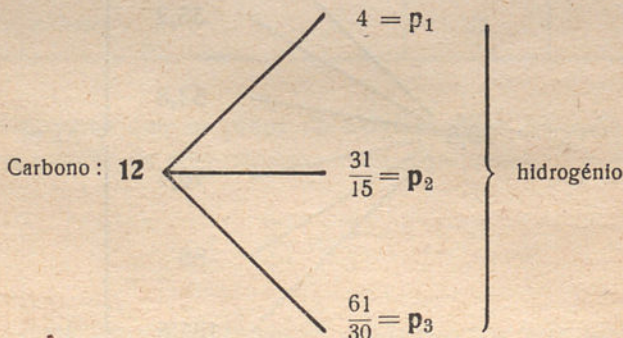


Comparando os seis pesos diferentes — 17,6; 35,2; 52,8; 70,4; 88; 105,6 — dois a dois, encontraremos as razões:

$$\begin{array}{l} \frac{17,6}{35,2} = \frac{1}{2}; \quad \frac{17,6}{52,8} = \frac{1}{3}; \quad \frac{17,6}{70,4} = \frac{1}{4}; \quad \frac{17,6}{88} = \frac{1}{5}; \quad \frac{17,6}{105,6} = \frac{1}{6} \\ \frac{35,2}{52,8} = \frac{2}{3}; \quad \frac{35,2}{70,4} = \frac{1}{2}; \quad \frac{35,2}{88} = \frac{2}{5}; \quad \frac{35,2}{105,6} = \frac{1}{3} \\ \frac{52,8}{70,4} = \frac{3}{4}; \quad \frac{52,8}{88} = \frac{3}{5}; \quad \frac{52,8}{105,6} = \frac{1}{2} \\ \frac{70,4}{88} = \frac{4}{5}; \quad \frac{70,4}{105,6} = \frac{2}{3} \\ \frac{88}{105,6} = \frac{5}{6} \end{array}$$

Concluimos pois que, nesta série de compostos, os pesos diferentes de oxigénio que se combinam com um pêso fixo de azoto estão entre si na razão de números inteiros pequenos.

— Ainda outro exemplo. Nos três compostos CH_4 , $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$, $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$, com o pêso 12 de carbono estão combinados respectivamente os seguintes pesos de hidrogénio: $p_1 = 4$, $p_2 = \frac{62}{30} = \frac{31}{15}$ e $p_3 = \frac{122}{60} = \frac{61}{30}$:



$$\text{Ora: } \frac{p_1}{p_2} = \frac{60}{31}; \quad \frac{p_1}{p_3} = \frac{120}{61}; \quad \frac{p_2}{p_3} = \frac{62}{61}.$$

Estas razões são ainda de números inteiros, *mas estes números já não podem considerar-se pequenos* (1); e poderíamos apresentar casos de razões formadas por *números inteiros muito maiores*. Neste exemplo verificamos, ainda, que *os pesos diferentes de hidrogênio, que se combinam com um pêso fixo de carbono, estão entre si na razão de números inteiros*.

— Poderíamos acumular exemplos sôbre exemplos, que em todos descobriríamos sempre a presença de números inteiros que verificámos nos três exemplos dados. Estes não constituem, na verdade, casos isolados mas sim casos particulares de uma lei geral, conhecida pelo nome de Lei de Dalton ou *lei das proporções múltiplas* (2), que vamos enunciar: **os pesos diferentes de um mesmo elemento, que se combinam com um pêso fixo de outro elemento, estão entre si na razão de números sempre inteiros, e muitas vezes pequenos.**

25 — Quando se trate de combinações de duas substâncias elementares gasosas (é o caso, por exemplo, das combinações

(1) Quando em várias leis da Química se faz referência a números inteiros pequenos, entende-se por números inteiros pequenos os números dígitos.

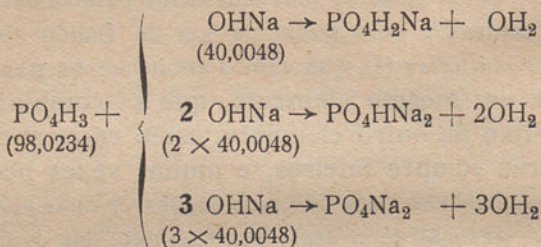
Do mesmo modo se diz que dois pesos estão entre si numa razão simples, quando a razão é de números, não só inteiros, mas dígitos.

(2) A significação profunda da chamada lei de Dalton não é a multiplicidade das proporções de combinação de dois elementos, mas a atomicidade da matéria, isto é, a própria hipótese atômica. Por isso, há quem pense que sintetizar as descobertas de Dalton numa lei de tão restrito sentido imediato, é apoucar tais descobertas, às quais o grande químico dava um alcance diferente do que lhe deram depois alguns sistematizadores das suas ideias. Dalton não reconheceria talvez a sua obra na lei a que deram o seu nome; historicamente parece provar-se que, nas suas memórias, não deixou enunciada nenhuma lei: o que nelas se encontra é a teoria atômica em germe.

do azoto com o oxigénio), a lei das proporções múltiplas é **extensiva aos volumes**: *os volumes diferentes de um mesmo elemento gasoso, que se combinam com um volume fixo de outro elemento também gasoso, estão entre si na razão de números sempre inteiros e pequenos*, supondo-se todos os volumes medidos nas mesmas condições de pressão e temperatura. (Vejam-se, adiante, as Leis de Gay-Lussac).

26 — A lei das proporções múltiplas é também **extensiva às reacções entre compostos**.

Assim, com 98g,0234 de ácido fosfórico podem reagir 40g,0048, ou $2 \times 40g,0048$ ou $3 \times 40g,0048$ de soda cáustica, obtendo-se o fosfato neutro e os dois fosfatos ácidos de sódio:



Ora os três pesos da soda cáustica consumidos estão entre si como **1 : 2 : 3**. Generalizando: *os pesos diferentes de um composto, que reagem com um peso fixo de outro composto, estão entre si na razão de números inteiros*.

LEI DE RICHTER

27 — Sabemos, pela *análise quantitativa do anidrido sulfuroso e da água oxigenada*, que no anidrido sulfuroso o peso 32 de enxôfre está combinado com o peso 32 de oxigénio, e que na água oxigenada (O_2H_2) com o mesmo peso 32 de oxigénio está combinado o peso 2 de hidrogénio. No gás ácido sul-

fidrico, o enxôfre está combinado com o hidrogénio na porporção ponderal de 32 de enxôfre para 2 de hidrogénio; isto é, *os pesos de enxôfre e hidrogénio, que se combinam com um pêso fixo de oxigénio no anidrido sulfuroso e na água oxigenada, representam, êles próprios, as proporções de combinação entre si no gás ácido sulfúrico*, como indica o seguinte esquema :

Anidrido sulfuroso	Água oxigenada
Enxôfre	Oxigénio
32	32
└───┬───┘	└───┬───┘
Ácido sulfúrico	
(32 de enxôfre + 2 de hidrogénio)	

— *Segundo exemplo.*—No amoníaco, 7^g,98 de azote estão combinados com 1^g,71 de hidrogénio; na água o mesmo pêso 1^g,71 de hidrogénio está combinado com 13^g,68 de oxigénio.

As proporções ponderais de combinação do azoto com o oxigénio, em seis compostos nitro-oxigenados, em função dos dois pesos 7^g,98 e 13^g,68, encontram-se no seguinte esquema :

	Amoníaco		Água	
	Azoto	Hidrogénio	Oxigénio	
	7,98	1,71	13,68	
	7,98	no anidrido nitroso (1) 13,68
3 ×	7,98	no anidrido hiponitroso 13,68
	7,98	no anidrido pernitríco 13,68 × 2
3 ×	7,98	no óxido nítrico 13,68 × 2
3 ×	7,98	no peróxido de nitrogénio 13,68 × 4
3 ×	7,98	no anidrido nítrico 13,68 × 5

(1) As proporções ponderais de combinação do azoto com o oxigénio, obtidas pela análise quantitativa dos seis compostos, constam da primeira

Vê-se, neste exemplo, que as proporções ponderais de combinação do azoto com o oxigénio, nos seis compostos nitro-oxigenados, podem ser expressas em função dos próprios pesos 7,98 e 13,68 ou em função de múltiplos destes mesmos pesos. Por outras palavras: *os pesos dos dois elementos, 7,98 de azoto e 13,68 de oxigénio, que se combinam com o pêso fixo, 1,71, de hidrogénio, representam, êles próprios, ou depois de multiplicados por números inteiros pequenos, as proporções de*

parte (linhas chelas) do quadro junto; as igualdades, que se encontram entre as linhas pontuadas do mesmo quadro, mostram que as proporções de combinação dos dois elementos, expressas em função dos valores indicados no texto, são as mesmas que as fornecidas pelas fórmulas vulgares:

	Azoto	Oxigénio	
Anidrido nitroso (N_2O_3)	28	48	$\frac{28}{48} = \frac{1 \times 7,98}{1 \times 13,68}$
Anidrido hiponitroso (N_2O)	28	16	$\frac{28}{16} = \frac{3 \times 7,98}{1 \times 13,68}$
Anidrido pernitríco (NO_3)	14	48	$\frac{14}{48} = \frac{1 \times 7,98}{2 \times 13,68}$
Óxido nítrico (NO)	14	16	$\frac{14}{16} = \frac{3 \times 7,98}{2 \times 13,68}$
Peróxido de nítrogénio (NO_2)	14	32	$\frac{14}{32} = \frac{3 \times 7,98}{4 \times 13,68}$
Anidrido nítrico (N_2O_5)	28	80	$\frac{28}{80} = \frac{3 \times 7,98}{5 \times 13,68}$

combinação do azoto com o oxigénio nos seis compostos considerados.

— *Terceiro exemplo.*— Os pesos 3 de carbono e 1 de hidrogénio, que se combinam com o pêso fixo 8 de oxigénio, têm de ser multiplicados pelos números inteiros, *mas não pequenos*, 120 e 61, para poderem representar a composição quantitativa do composto orgânico $C_{60}H_{122}$:

Anidrido carbónico	Água
Carbono	Oxigénio
3	8
3	1
3	1
120×3	1×61

— *Quarto exemplo* (1). — Até aqui temos considerado apenas alguns casos de combinação de *dois* elementos entre si em função de determinados pesos. É natural perguntar se não será possível representar de modo análogo as proporções ponderais de **quaisquer** combinações dos elementos entre si, dois a dois, três a três, quatro a quatro, etc., também em função de pesos fixos, um para cada elemento, *quando aquêles elementos, seja qual fôr o seu número, se combinarem com um pêso fixo de outro elemento.* É o que pretendemos esclarecer com um caso concreto em que figurará uma série de elementos em número suficiente que nos permita induzir sem esforço uma generalização que se impõe.

(1) Há autores que dão à lei de Richter um sentido restrito que diz apenas respeito às combinações de *dois* elementos entre si quando êsses dois elementos se combinam com um terceiro.

Segundo êste modo de ver, o quarto exemplo, que vamos apresentar, deverá ser considerado como um exemplo da lei de Richter generalizada.

Partindo da composição quantitativa ponderal da água, do anidrido hipocloroso, do anidrido fosforoso, da cal viva, do gás sulfuroso, do sesquióxido de alumínio, do anidrido hiponitroso e do anidrido carbónico (veja-se o mapa da página seguinte), calculemos, *com rigor, os pesos de hidrogénio, cloro, fósforo, cálcio, enxôfre, alumínio, azoto e carbono*, que estão combinados com o **pêso 8 de oxigénio**. Encontraremos os seguintes pesos :

Hidrogénio	Cloro	Fósforo	Cálcio
1,0078	35,457	10,34	20,04
Enxôfre	Alumínio	Azoto	Carbono
8,015	8,99	14,008	3

Notemos, por exemplo, que para exprimir a composição ponderal do cloreto fosforoso, do cloreto fosfórico, do hidroc. $C_{60}H_{122}$, do ácido cianídrico e do cloreto de acetimina, temos apenas que tomar, de cada elemento, um ou mais pesos da lista; assim:

cloreto fosforoso:	1	pêso de cloro	e	1	pêso de fósforo		
cloreto fosfórico:	5	pesos » » »	3	pesos » »			
hidrocarboneto $C_{60}H_{122}$:	120	» » »	61	» » »	hidrogénio		
Ácido cianídrico:	4	» » »	1	pêso »	hidrogénio,		
	1	pêso »			azoto		
Cloreto de acetimina (1):	8	pesos »	carbono,	4	pesos »	hidrogénio	
	1	pêso »	azoto	»	1	pêso »	cloro.

(1) Vejam-se os mapas das págs. 73 e 74; fórmula do cloreto de acetimina: C_2H_4NCl ou $CH_3\overset{\cdot}{C}:NH$

**Composição ponderal rigorosa dos oito compostos citados, referida
ao peso 8 de oxigênio**

O = 16 ; Ca = 40,08 ; Al = 26,97 C = 12 ; S = 32,06 ; P = 31,02	Oxigênio	Hidrog.	Cloro	Fósforo	Cálcio	Enxófre	Alumínio	Azoto	Carbono
Água (OH ₂)	8	1,0078							
Anidrido hipocloroso (Cl ₂ O) . .	8		35,457						
Anidrido fosforoso (P ₂ O ₃) . . .	8			10,34					
Óxido de cálcio (OCa)	8				20,04				
Anidrido sulfuroso (SO ₂) . . .	8					8,015			
Sesquióxido de alumínio (O ₃ Al ₂) .	8						8,99		
Anidrido hiponitroso (N ₂ O) . .	8							14,008	
Anidrido carbónico (CO ₂) . . .	8								3

Escolhemos cinco exemplos, mas podíamos mencionar muitos mais (vejam-se os mapas das páginas 73 e 74), *não havendo nenhum composto, absolutamente nenhum, formado por dois ou mais elementos da lista, cuja composição ponderal não possa exprimir-se em função dos pesos respectivos da mesma lista, tomando, de cada elemento, um ou mais desses pesos. O número de pesos necessários é sempre inteiro, não havendo nunca necessidade de tomar uma fracção de qualquer dos pesos.*

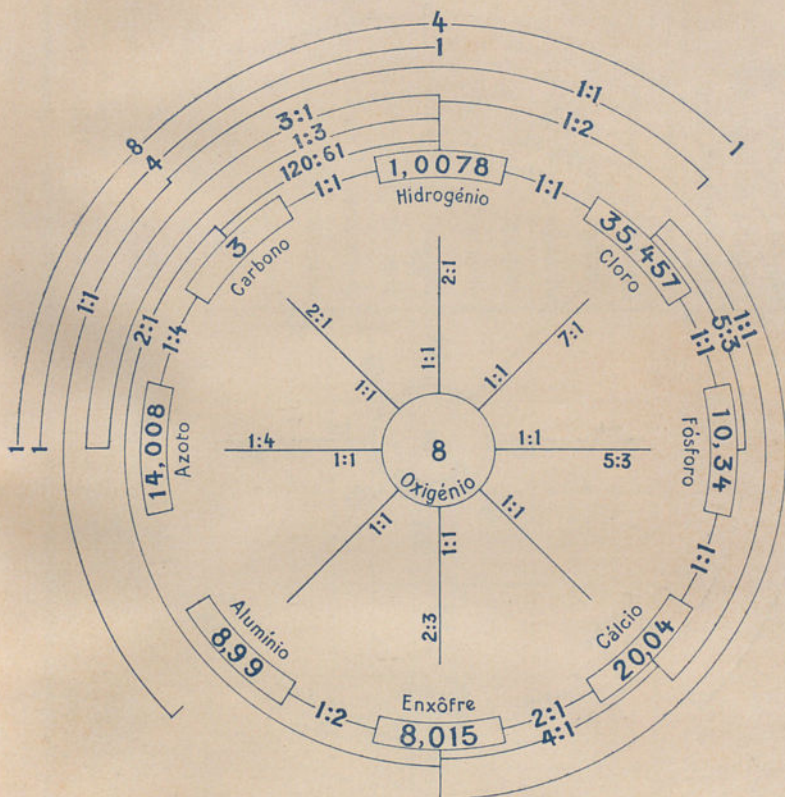
28 — Podemos agora dar um enunciado geral ⁽¹⁾ da lei de Richter: os pesos de elementos diferentes que se combinam com um pêso fixo de outro elemento, representam, êles próprios, ou depois de multiplicados por números sempre inteiros e muitas vezes pequenos, as proporções ponderais de combinação daqueles elementos uns com os outros, dois a dois, três a três, quatro a quatro, etc.

O diagrama I (a seguir a esta página), que está muitíssimo longe de ser completo, dá, numa vista de conjunto, uma pequena ideia da diversidade de compostos formados com os oito elementos escolhidos, e indica, por meio de números inteiros, aos pares, ou em grupos de três e quatro, as proporções ponderais das diversas combinações em função dos pesos que figuram na lista.

Entrando, nos quadros das páginas 73 e 74, com os pares de coeficientes inteiros que se acham inscritos no diagrama, fãcilmente se encontram os nomes e as fórmulas dos compostos a que êsses coeficientes dizem respeito.

(1) Êste enunciado corresponde, como já dissemos, a uma generalização da lei Richter, visto que se toma às vezes esta lei num sentido restrito que diz respeito apenas às diversas combinações de *dois* elementos diferentes quando estes se combinam com um terceiro elemento.

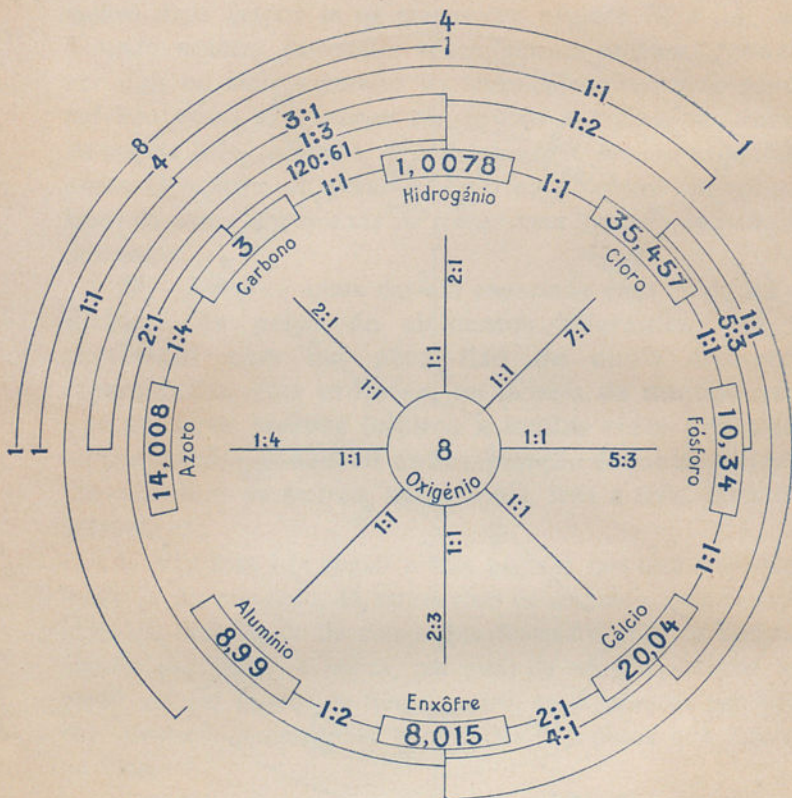
DIAGRAMA-1



REPRODUÇÃO PROIBIDA

Nas extremidades dos raios encontram-se os pesos de alguns elementos que se combinam com o peso 8 de oxigênio; entre aqueles pesos, e de um e outro lado dos raios, encontram-se vários pares de números inteiros que são os factores pelos quais se têm de multiplicar os pesos dos elementos, para que fiquem representadas as proporções ponderais de combinação dos elementos uns com os outros, referentes a uma série de compostos mencionados nos mapas das páginas seguintes. Nos dois arcos mais afastados do centro e na direcção dos raios, encontram-se respectivamente três e quatro factores inteiros — (1-4-1) e (1-8-4-1) — correspondentes respectivamente a um composto ternário e outro quaternário, ambos azotados, cujos nomes e fórmulas moleculares se encontram também num dos mapas.

DIAGRAMA-I



REPRODUÇÃO PROIBIDA

Nas extremidades dos raios encontram-se os pesos de alguns elementos que se combinam com o peso 8 de oxigênio; entre aqueles pesos, e de um e outro lado dos raios, encontram-se vários pares de números inteiros que são os factores pelos quais se têm de multiplicar os pesos dos elementos, para que fiquem representadas as proporções ponderais de combinação dos elementos uns com os outros, referentes a uma série de compostos mencionados nos mapas das páginas seguintes. Nos dois arcos mais afastados do centro e na direcção dos raios, encontram-se respectivamente três e quatro factores inteiros — (1-4-1) e (1-8-4-1) — correspondentes respectivamente a um composto ternário e outro quaternário, ambos azotados, cujos nomes e fórmulas moleculares se encontram também num dos mapas.

Oxigénio	Hidrog.	Cloro	Fósforo	Cálcio	Enxófre	Alumínio	Azoto	Carbono	
8	1,0078	35,457	10,34	20,04	8,015	8,99	14,008	3	O = 16 ; Ca = 40,08 ; Al = 26,97 C = 12 ; S = 32,06 ; P = 31,02
1	1								Água (OH ₂)
1		1							Anidrido hipocloroso (Cl ₂ O)
1			1						Anidrido fosforoso (P ₂ O ₃)
1				1					Óxido de cálcio (OCa)
1					1				Anidrido sulfuroso (SO ₂)
1						1			Sesquióxido de alumínio (O ₃ Al ₂)
1							1		Anidrido hiponitroso (N ₂ O)
1								1	Anidrido carbónico (CO ₂)
2	1								Água oxigenada (O ₂ H ₂)
7		1							Anidrido perclórico (Cl ₂ O ₇)
5			3						Anidrido fosfórico (P ₂ O ₅)
3					2				Anidrido sulfúrico (SO ₃)
4							1		Peróxido de azoto (NO ₂)
1								2	Óxido de carbono (CO)
	1	1							Ácido clorídrico (ClH)
		1	1						Cloreto fosforoso (Cl ₃ P)
		5	3						Cloreto fosfórico (Cl ₅ P)

Oxigênio	Hidrog.	Cloro	Fósforo	Cálcio	Enxófre	Alumínio	Azoto	Carbono	
8	1,0079	35,457	10,34	20,04	8,015	8,99	14,008	3	O = 16; Ca = 40,08; Al = 26,97 C = 12; S = 32,06; P = 31,02
				1	2				Monosulfureto de cálcio (SCa)
				1	4				Bisulfureto de cálcio (S ₂ Ca)
					2	1			Sulfureto de alumínio (S ₃ Al ₂)
						1		1	Carboneto de alumínio (C ₃ Al ₄)
							1	4	Cianogênio (C ₂ N ₂)
	3						1		Amoníaco (NH ₃)
	1						3		Ácido azotídrico (N ₃ H)
	1							1	Metano (CH ₄)
	61							120	Hidrocarboneto C ₆₀ H ₁₂₂
		1						1	Tetracloroeto de carbono (CCl ₄)
					2			1	Bisulfureto de carbono (S ₂ C)
	1				2				Ácido sulfídrico (SH ₂)
		1		1					Cloroeto de cálcio (Cl ₂ Ca)
			1	1					Cálcio fosforado (P ₂ Ca ₃)
3	26							57	Oleína (C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆)
	1						1	4	Ácido cianídrico (HCN)
	4	1					1	8	Cloroeto de acetimina (CH ₃ .CCl:NH)

LEI DAS PROPORÇÕES DE COMBINAÇÃO OU LEI DOS PESOS DE COMBINAÇÃO
--

29 — A nossa lista foi organizada, determinando, para cada elemento, o pêso que se combina com o pêso 8 de oxigénio.

E se houvesse elementos que não se combinassem com o oxigénio?

Neste caso determinaríamos os pesos dêsses elementos que se combinassem com qualquer dos pesos que se combinam com o pêso 8 de oxigénio; por exemplo, com o pêso 1,0078 de hidrogénio, com o pêso 35,457 de cloro, etc.

Organizaríamos assim uma nova lista em que figurariam todos os elementos conhecidos com raríssimas excepções (há elementos que não se combinam com nenhum outro elemento) depois de termos determinado, do modo já exposto, um pêso fixo para cada elemento.

E — facto extraordinário — **das centenas de milhares de compostos conhecidos até hoje, não haveria um só cuja composição ponderal não pudesse ser expressa em função dêsses pesos, ou de múltiplos dos mesmos pesos.** Surge-nos então a possibilidade de uma grandiosa generalização que engloba de facto, implícita ou explicitamente, as leis de Proust, Dalton e Richter, e que diz respeito não só aos elementos até aqui citados ou às combinações até agora consideradas, mas à *quási totalidade* ⁽¹⁾ dos elementos conhecidos e a *tôdas as combinações possíveis dos elementos uns com os outros*. A lei que rege a formação de compostos com qualquer qualidade e qualquer número de elementos tem o nome de **lei das propor-**

(1) Dizemos «quási totalidade» e não totalidade, porque há elementos, como os gases nobres, que não se combinam com nenhum elemento.

ções de combinação ou **lei dos pesos de combinação** (1) e pode enunciar-se assim: **as proporções ponderais das combinações dos elementos uns com os outros podem ser expressas por pesos fixos, um para cada elemento, chamados pesos de combinação, ou por múltiplos desses pesos fixos.**

— *Importância da lei dos pesos de combinação na Química.* — Com esta lei, a relação das substâncias e a sua expressão formular ganha tal clareza e simplicidade, que mal podemos conceber o que seria o edifício da Química actual sem o seu conhecimento.

Ela está na base da possibilidade de ordenação de grande parte dos nossos conhecimentos actuais da Química, e sem ela a memória e as faculdades de sistematização do homem esbarriam contra obstáculos irremovíveis na retenção das fórmulas — que formariam um amontoado de coisas desconexas — e no estudo comparativo da composição ponderal de milhares e milhares de compostos que se apresentariam, sob êste aspecto, como entidades que nenhuma relação teriam entre si.

A lei dos pesos de combinação é uma consequência da própria estrutura atômica e molecular da matéria; para vermos isto com certa clareza, vamos servir-nos de uma comparação feita em linguagem que perderá em rigor científico o que pode ganhar em relêvo pela acessibilidade das noções que pretende transmitir.

Podemos considerar as poucas dezenas de átomos diferentes (cêrca de 90) (2) como outras tantas pedras pequeníssimas, tôdas diferentes umas das outras (cada uma com sua qualidade e forma, seu tamanho e pêso próprios), à custa das quais se constroem todos os edifícios moleculares conhecidos.

(1) A descoberta integral da propriedade dos pesos de combinação não cabe em especial a nenhum químico, tendo porém contribuído para ela os trabalhos de Dalton, Richter e outros.

(2) Abstraímos aqui da existência de átomos isótopos.

Se um architecto tivesse à sua disposição apenas cerca de 90 espécies diferentes de blocos (blocos diferentes em peso, dimensões, forma e qualidade), poderia construir com êles (pelo menos em imaginação) não só milhares mas milhões de edificios, todos diferentes uns dos outros, empregando ora uns ora outros blocos, dando-lhes ora êste ora aquêle arranjo, *mas empregando sempre um número inteiro de blocos de cada espécie.*

Assim também, apenas com umas 90 qualidades de pesos de combinação, a Natureza nos oferece milhares — e quem sabe se milhões — de **edifícios moleculares desiguais**, que são *as moléculas desiguais de tôdas as substâncias diferentes conhecidas.* Estas moléculas são tôdas diferentes umas das outras pela qualidade e quantidade dos pesos de combinação empregados, mas tôdas elas são formadas por um número sempre inteiro de pesos de cada qualidade.

A junção de um número maior ou menor — mas sempre enormíssimo — de moléculas de certa espécie, daria o que nós chamamos uma porção visível, maior ou menor, de determinada substância.

Apenas com três qualidades de pesos de combinação (pesos de hidrogénio, carbono e oxigénio, que estão entre si como os números: 1,0078; 12; 16) pode a Natureza — e mais limitadamente o homem, no laboratório — formar uma infinidade de compostos, todos diferentes uns dos outros, tomando mais ou menos pesos de uma ou de outra qualidade, mas sempre um número inteiro dêles.

— Notemos que se os pesos 1,0078 de hidrogénio e 8 de oxigénio se combinam entre si, podemos dizer que **se equivalem para efeitos de combinação**; e o mesmo podemos afirmar dos pesos 3 de carbono e 8 de oxigénio, dos pesos 35,457 de cloro e 8 de oxigénio, etc. Por isso se chamam aos pesos, 1,0078-3-35,457, equivalentes do hidrogénio, do carbono, do cloro. Mas podemos generalizar esta noção de equivalência,

chamando **equivalente de um elemento** ao *pêso dêsse elemento que se combina com, ou que substitue, o pêso 8 de oxigénio ou o pêso 1,0078 de hidrogénio.*

Visto que um determinado elemento pode combinar-se, por exemplo, com o oxigénio, em proporções diferentes, segue-se que o mesmo elemento pode ter vários equivalentes (1).

Quando um equivalente é referido a grammas, designa-se pela expressão : **equivalente-grama.**

NÚMEROS PROPORCIONAIS (DOS ELEMENTOS E DOS COMPOSTOS)

30 — Números proporcionais dos elementos. — Os números fixos, um para cada elemento, correspondentes aos diversos pesos de combinação, visto que *servem para representar as proporções ponderais das combinações dos elementos uns com os outros,* chamam-se, por isso mesmo, **números proporcionais dos elementos.**

Está bem de ver que havendo mais do que um composto oxigenado de um elemento e, de um modo mais geral, podendo dois determinados elementos combinar-se em várias proporções, não podemos esperar que haja um único *sistema de números*

(1) É preciso não confundir os equivalentes, como nós agora os definimos, com os *equivalentes — números proporcionais do sistema equivalente*, também chamado **sistema dos equivalentes**, adoptado pelos químicos durante a maior parte do século XIX. Neste sistema de números proporcionais, por vezes um tanto arbitrários, encontravam-se, ao lado de verdadeiros equivalentes (como os definimos em cima no texto), números que o não eram. Mas embora os equivalentes do sistema equivalente fossem escolhidos, às vezes, um tanto arbitrariamente, nem por isso deixava de corresponder a cada elemento um só equivalente. Pelo contrário, a noção de equivalência, como no texto a definimos, admite que um mesmo elemento possa ter vários equivalentes.

proporcionais. Além disso, o sistema por nós organizado, teve por base o pêso 8 de oxigénio; se, em vez de 8, tomássemos qualquer outro pêso de oxigénio, os números proporcionais seriam diferentes daqueles que encontrámos.

Poderá ainda perguntar-se por que razão se toma, para base da determinação dos números proporcionais, o oxigénio e não qualquer outro elemento, o hidrogénio por exemplo. Veremos imediatamente o motivo da exclusão dêste elemento, se tivermos presente que *a maior parte dos elementos ou não se combinam com o hidrogénio, ou não formam compostos estáveis com êle.*

Pelo contrário, o oxigénio combina-se com um grande número de elementos — *não há outro elemento que se combine com tantos* — e a análise laboratorial quantitativa dos óxidos apresenta facilidades, que não são para desprezar, quando se deseja obter resultados o mais rigorosos possível.

A exactidão dos números proporcionais adoptados está, com efeito, dependente, em última análise, da exactidão com que fôr possível determinar a composição ponderal dos diferentes compostos que no-los podem fornecer.

A incerteza nos resultados da análise ponderal dêstes compostos reflecte-se imediatamente na confiança que possa merecer a exactidão de um sistema de números proporcionais. Nem sempre tem havido concordância nos resultados obtidos por diferentes experimentadores, mas com o rodar dos tempos, em que os métodos de investigação científica se têm aperfeiçoado consideravelmente, as divergências verificadas nos últimos anos ou são nulas ou insignificantes para a maior parte dos elementos.

Sendo, como veremos, o sistema de pesos atômicos um sistema de números proporcionais, as considerações que acabamos de fazer têm também cabimento a respeito dêste sistema. *Fica assim respondido à pergunta formulada na pág. 15 do capítulo I, sôbre a vantagem de referir os pesos atômicos ao oxigénio e não ao hidrogénio.*

Em todo o caso observaremos ainda que, tomando para

base do sistema de pesos atômicos o oxigênio, grande parte dos pesos atômicos aproximam-se tanto de números inteiros que não se comete grande erro tomando os números inteiros mais próximos, para pesos atômicos dos respectivos elementos (1).

Já dissemos que podemos organizar *muitos sistemas de números proporcionais*. Por outro lado, sendo óbvia a vantagem de usar-se na Química um único sistema, surge o problema: Qual o sistema de números proporcionais que deve preferir-se?

Digamos desde já, mesmo antes de apontarmos as razões de preferência, que o **sistema de números proporcionais preferido** é o chamado **sistema dos pesos atômicos**. *Sempre que não dissermos expressamente o contrário, os números proporcionais por nós empregados serão os pesos atômicos*, hoje universalmente adoptados.

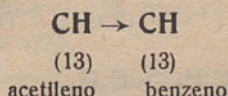
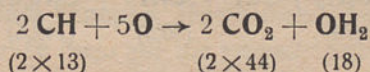
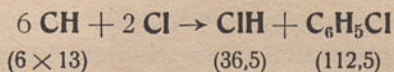
31 — Números proporcionais dos compostos. — Assim como é possível organizar vários sistemas de números proporcionais para os elementos, embora se prefira um que é o sistema dos pesos atômicos, também, depois de fixarmos um sistema de números proporcionais para os elementos, poderíamos organizar *vários sistemas de números proporcionais para os compostos*, embora se prefira, entre êles, um, que é o sistema dos pesos moleculares.

Se adoptarmos para os elementos o sistema dos pesos atômicos, um número proporcional da *água* será **18** ($\text{OH}_2 \rightarrow 1 \times 16 + 2 \times 1 = 18$), do *anidrido carbónico* será **44** ($\text{CO}_2 \rightarrow 1 \times 12 + 2 \times 16 = 44$), do *clorobenzeno* será **112,5** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow 6 \times 12 + 5 \times 1 + 1 \times 35,5 = 112,5$), do *ácido clorídrico* será **36,5** ($\text{ClH} \rightarrow 35,5 + 1 = 36,5$), do *acetileno* e do *benzêno* será **13** ($\text{CH}^{(2)} \rightarrow 12 + 1 = 13$), e assim por diante para todos os compostos conhecidos.

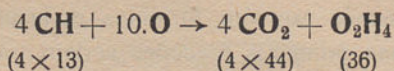
(1) Veremos a propósito da isotopia e estrutura do átomo que o facto tem uma explicação.

(2) CH é a fórmula empírica, tanto do acetileno como do benzeno.

Com tais números, ou com múltiplos dêles, poderíamos representar ponderalmente tôdas — absolutamente tôdas — as reacções em que êsses compostos entrassem. Por exemplo, a reacção do cloro sôbre o benzeno, a reacção da combustão do acetileno no seio do oxigénio, a transformação do acetileno em benzeno :



A segunda reacção, se adoptássemos, para número proporcional da água, 36 em vez de 18, mas conservando os restantes números proporcionais citados, escrever-se-ia :

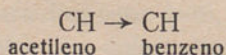
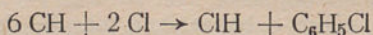


Assim como não adoptámos um sistema arbitrário de números proporcionais para os elementos, também não adoptaremos um sistema arbitrário de números proporcionais para os compostos.

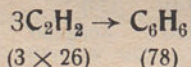
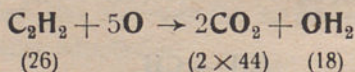
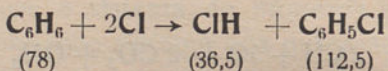
O sistema de números proporcionais preferidos para os compostos é o dos pesos moleculares, cujas vantagens teremos ocasião de considerar.

Se adoptarmos, como números proporcionais dos compostos,

os pesos moleculares (e conseqüentemente as fórmulas moleculares que os traduzem), as equações :

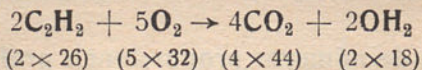
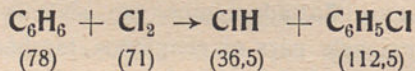


escrever-se-ão :



Notemos que nas três reacções indicadas, por terem variado os números proporcionais adoptados — e portanto as fórmulas dos compostos — nem por isso variaram as quantidades de reagentes empregados e as quantidades de produtos obtidos.

Se adoptássemos também fórmulas moleculares para os elementos, as duas primeiras reacções seriam traduzidas pelas seguintes equações químicas :



Mas, frisemos bem isto, *quaisquer que sejam os números proporcionais adoptados* para os factores e para os produtos

das reacções, as *proporções* de tôdas as substâncias que intervêm no respectivo fenómeno químico, *conservam-se as mesmas*.

Assim como adoptando um sistema qualquer de números proporcionais para os elementos (e portanto o sistema dos pesos atômicos) não há nenhum, das centenas de milhares de compostos conhecidos, cuja composição não possa exprimir-se em função de múltiplos dêsses números proporcionais, também adoptando um sistema qualquer de números proporcionais para os compostos — e portanto o sistema dos pesos moleculares — **não há nenhuma reacção, absolutamente nenhuma, que não possa traduzir-se** (*pelo que diz respeito às proporções ponderais em que as diversas substâncias intervêm nos variadissimos fenómenos químicos*) **em função de múltiplos dêsses números proporcionais.**

— Para os compostos, salvo declaração em contrário, as fórmulas por r.ós empregadas serão sempre fórmulas moleculares, as quais, como teremos ocasião de ver, exprimem os pesos moleculares dos respectivos compostos.

O exemplo, acima considerado, da transformação do acetileno em benzeno, mostra bem **uma das vantagens do emprêgo das fórmulas moleculares** sôbre o das fórmulas empíricas.

VALÊNCIA

32 — Na exposição que vamos começar, diremos, num intuito de simplificação, que o pêso 8 de oxigénio se combina com o pêso 1 de hidrogénio, com o pêso 35,5 de cloro, etc., embora fôsem muito mais exactos os números 1,0078-35,457, etc., que utilizámos na exposição das leis de Richter e dos pesos de combinação.

Nestas leis, com efeito, era preciso frisar bem que a natureza inteira dos números, que apareciam como coeficientes dos

pesos de combinação, representava qualquer coisa de rigoroso que não admitia excepções; se os coeficientes tinham que ser necessariamente inteiros, os pesos de combinação, pelo contrário, podiam ser ou não ser números inteiros (e de facto não o são geralmente, quando se exige grande exactidão).

— A **noção de equivalência**, já atrás considerada, abre-nos o caminho para estabelecermos a **noção de valência** a respeito do sistema de pesos atómicos.

Se o pêso 8 de oxigénio e o pêso 1 de hidrogénio se aquivalem para efeitos de combinação, evidentemente o pêso de hidrogénio que, para os mesmos efeitos, «vale tanto» como o pêso 16 de oxigénio, é agora o pêso 2 e não o pêso 1; por outras palavras, o pêso 16 de oxigénio «vale tanto» como *duas vezes* o pêso 1 de hidrogénio.

O pêso 3 de carbono combina-se com o pêso 1 de hidrogénio (no metano); logo o pêso 12 de carbono «equivale» para efeitos de combinação a *quatro vezes* o pêso 1 de hidrogénio.

O pêso 31 de fósforo combina-se com *três vezes* o pêso 1 de hidrogénio (no hidrogénio fosforado).

O pêso 35,5 de cloro combina-se com o pêso 1 de hidrogénio (no gás ácido clorídrico).

Diremos então que, em relação ao hidrogénio (*e no sistema em que os números proporcionais do hidrogénio, do oxigénio, do carbono, do fósforo e do cloro são respectivamente 1-16-12-31-35,5*):

o cloro é **univalente** (ou monovalente)

o oxigénio é **bivalente** (ou divalente)

o fósforo é **trivalente**

o carbono é **quadrivalente** (ou tetravalente)

Surge porém uma dúvida: será possível determinar a valência de um elemento em relação ao hidrogénio quando o elemento não se combina com o hidrogénio?

Nesta altura impõe-se ampliar a noção de equivalência.

Se há uma equivalência para efeitos de combinação, há também uma equivalência para efeitos de substituição.

O pêso 40 de cálcio, por exemplo, substitue o pêso 2 de hidrogénio, quando do ácido sulfúrico se obtém o sulfato de cálcio; isto é, *para efeitos de substituição*, o pêso 40 de cálcio « vale tanto » como *duas vezes* o pêso 1 de hidrogénio. Ainda neste caso se diz que o *cálcio é bivalente*, em relação ao hidrogénio, no sistema de números proporcionais em que $\text{Ca} = 40$.

De um modo geral, *a valência dos metais em relação ao hidrogénio* avalia-se aplicando a noção de *equivalência de substituição*.

Na lista das valências que conhecemos já desde o 2.º ciclo, figura o fósforo como pentavalente (ou quinqüivalente). Como se deverá entender isto, se o fósforo não se combina com o hidrogénio na proporção de 31 de fósforo para $5 = 5 \times 1$ de hidrogénio?

Sabemos que os pesos 35,5 de cloro e 1 de hidrogénio se equivalem para efeitos de combinação e substituição (35,5 de cloro combinam-se com 1 de hidrogénio no ácido clorídrico e substituem 1 de hidrogénio no metano). Mas se o pêso 31 de fósforo não se combina com o pêso $5 = 5 \times 1$ de hidrogénio, combina-se porém com o pêso de cloro $177,5 = 5 \times 35,5$. *A quinqüivalência de combinação do fósforo refere-se portanto ao cloro e não ao hidrogénio* (1).

Deve notar-se porém que a valência de *combinação dos metais* em relação ao *cloro* pode considerar-se como uma

(1) O fósforo é também **quinqüivalente** em relação ao oxigénio no anidrido fosfórico (P_2O_5). O enxofre é bivalente em relação ao hidrogénio (SH_2) mas é **quadrivalente** e **sexivalente** (ou hexavalente) em relação ao oxigénio (SO_2 e SO_3). Em relação ao oxigénio há elementos heptavalentes (ou septivalentes) e octovalentes (em Cl_2O_7 o cloro é **septivalente**; em O_4Ru o ruténio é **octovalente**).

valência de *substituição* em relação ao *hidrogénio*. Com efeito, dizer que o cálcio é bivalente, porque o pêso 40 de cálcio se combina com o pêso $71 = 2 \times 35,5$ de cloro (Cl_2Ca), equivale a dizer que o pêso 40 de cálcio substitue o pêso $2 = 2 \times 1$ de hidrogénio do ácido clorídrico, donde resulta a formação do mesmo cloreto de cálcio ($2\text{ClH} = \text{Cl}_2\text{H}_2$; Cl_2Ca).

Os gases nobres (gases raros) são **avalentes** (valência zero) pois não se combinam com nenhum elemento.

— Temos falado de elementos monovalentes, trivalentes, etc. Não haverá nesta maneira de dizer, alguma coisa que se subentende?

Vejamos. *Se adoptássemos para números proporcionais do hidrogénio, do oxigénio e do cálcio respectivamente os números 1, 8 e 20, as expressões bivalência do oxigénio e bivalência do cálcio perderiam o sentido.* Portanto, quando dizemos que o oxigénio, o cálcio, etc., têm determinadas valências, subentende-se que esta **noção de valência** diz respeito a **determinados números proporcionais**, tais como :

16 para o oxigénio

40 para o cálcio

31 para o fósforo

Etc.

Ora estes números não são números proporcionais de um sistema arbitrário, mas sim de um sistema que aprenderemos a estabelecer, chamado *sistema dos pesos atômicos*. (Salvo declaração em contrário, a significação quantitativa dos símbolos referir-se-á sempre aos pesos atômicos e não a quaisquer outros números proporcionais).

— Do que fica exposto infere-se que **podemos obter o equivalente de um elemento dividindo o pêso atômico pela valência desse elemento.**

— A **noção de valência** que diz respeito aos pesos atômicos, mas não aos equivalentes, revelou-se um instrumento utilíssimo na construção das fórmulas de estrutura que desempenham um papel muito importante, especialmente na química orgânica, e **veio pôr em evidência uma das múltiplas vantagens dos números proporcionais hoje universalmente adoptados.**

33 — Vimos (*Lições de Química*, cap. XII, pág. 169) que a valência de um elemento era medida pelo número de átomos-gramas de hidrogénio que substitúe, ou com que se combina, um átomo-grama dêsse elemento. Visto que um átomo-grama de qualquer elemento é constituído pelo mesmo número de átomos, podemos agora dizer, empregando a linguagem da teoria atômica, que **a valência de um elemento** (em relação ao hidrogénio) **é medida pelo número de átomos de hidrogénio com que se combina (ou pelo número de átomos de hidrogénio que substitue) um átomo daquele elemento.**

*

* *

34 — A noção de valência apareceu, históricamente, na passagem do sistema equivalentar para o sistema dos pesos atômicos.

A noção de equivalência que estava na base da determinação dos chamados «*equivalentes*» do sistema equivalentar (apesar das anomalias e incongruências de certos valores adoptados), como que se transfigurou na noção de valência do sistema dos pesos atômicos. Foram os químicos obrigados a pôr de parte aquêl sistema, mas nem tudo o que nêl havia caiu e se obliterou.

A noção de valência do sistema dos pesos atômicos é, de certo modo, uma sobrevivência da noção de equivalência do

sistema equivalentar, e é também uma homenagem do sistema actual ao que de verdadeiro havia no sistema antigo (1).

FÓRMULAS E EQUAÇÕES QUÍMICAS

35 — A representação escrita de muitas reacções, mesmo das mais simples, tornar-se-ia longa e até confusa, se escrevêssemos, por extenso, os nomes e as quantidades dos elementos e dos compostos que nelas tomam parte. São manifestos os inconvenientes de tal representação, e por isso se adoptou uma maneira simples e cómoda de representar abreviadamente os fenómenos químicos, com as vantagens próprias das expressões sintéticas.

Se as palavras da escrita vulgar se compõem de sinais gráficos elementares — as letras — também na Química se convencionou representar os elementos por *símbolos*, que são formados por uma ou duas letras do alfabeto. A letra ou letras escolhidas para cada símbolo são a primeira, ou a primeira e uma das seguintes, do nome latino ou latinizado de cada elemento; a primeira letra é sempre maiúscula e a outra sempre minúscula.

Se as letras da escrita vulgar se agrupam em palavras, e estas em frases de sentido mais ou menos expressivo, também na Química os símbolos se agrupam de determinada maneira constituindo as *fórmulas*, que por sua vez entram na formação das *equações* químicas que traduzem de certo modo, e até certo ponto, os fenómenos químicos.

(1) Felizmente que nem todo o labor dos que estudam e fazem avançar a Ciência, fica perdido e esquecido, mesmo quando uma renovação se impõe. Na Ciência, como em tudo, progredir não deve, em geral, significar destruir, mas renovar, completar e adicionar. Pôr de parte o que não tem valor ou já fez o seu tempo, mas aproveitar do passado tudo o que pode servir de seguro alicerce para as investigações do futuro, eis um exemplo e uma norma que a História da Ciência nos oferece.

36 — Fórmulas químicas. — Vimos como cada elemento é representado por um símbolo. Uma substância constituída por um ou mais elementos é representada qualitativamente por um ou mais símbolos. Mas não aproveitaríamos as principais vantagens da representação simbólica dos elementos e dos compostos, se os símbolos, reünidos num conjunto, apenas revelassem a composição qualitativa das substâncias.

A existência dos números proporcionais, com as suas propriedades características, permite-nos *atribuir a cada símbolo, num dado sistema, uma significação quantitativa ponderal única, além da significação qualitativa.* Se uma substância é formada por vários elementos combinados em determinadas proporções, e estas são susceptíveis de ser expressas por múltiplos ⁽¹⁾ dos respectivos números proporcionais (de um certo sistema), podemos representar simbolicamente a substância agrupando os símbolos dos elementos, ao lado uns dos outros, e afectando estes símbolos de coeficientes inteiros de tal modo que, multiplicando os coeficientes pelos números proporcionais que os símbolos significam, fiquem indicadas as proporções ponderais em que os elementos estão combinados na substância. Êste conjunto de símbolos e coeficientes, assim formado, tem o nome de **fórmula** química da substância.

Os coeficientes dos símbolos escrevem-se, à direita dos mesmos, em cima — à maneira de expoentes ⁽²⁾ — ou em baixo

(1) Damos a esta palavra um sentido lato; um certo número proporcional pode ser considerado como o primeiro múltiplo do próprio número proporcional.

(2) Embora seja facultativo o emprêgo de coeficientes à maneira de expoentes ou de índices, resolvemos, como regra, escrevê-los à maneira de índices. É freqüente ouvir os alunos dizerem *Cl ao quadrado*, em vez de Cl_2 ; mais grave, porém, é que não só o digam mas o pensem, ou, pelo menos, se equívocuem por distracção, errando cálculos e problemas, por atribuírem a um coeficiente a significação de um verdadeiro expoente.

— à maneira de índices —; quando o coeficiente é 1 não se escreve.

*Multiplicando os números proporcionais correspondentes aos símbolos de uma fórmula pelos respectivos coeficientes, e adicionando os produtos resultantes, obtém-se uma soma que tem o nome de **pêso formular**.*

É evidente que, variando o sistema de números proporcionais, podem variar — e em geral variam — as fórmulas que representam o mesmo composto, bastando, geralmente, para tal, que um símbolo, correspondente a um elemento do composto, tenha significações quantitativas diferentes nos dois sistemas.

Sabemos, por exemplo, que na água estão sempre combinadas 8 partes (em pêso) de oxigénio, com 1 parte (em pêso) de hidrogénio. Se adoptarmos estes dois valores para números proporcionais do oxigénio e do hidrogénio, e se dermos aos símbolos O e H respectivamente as significações quantitativas 8 e 1, a fórmula de água será OH, e o pêso formular respectivo será 9 [8 + 1]. Foi esta a fórmula da água durante muito tempo, enquanto o sistema de números proporcionais em vigor foi o chamado *sistema dos equivalentes*. (Veja-se a nota da pág. 78).

Razões de vária ordem fizeram pôr de parte êste sistema, que foi substituído por outro — o dos pesos atômicos — actualmente adoptado, em que ao símbolo O corresponde o número proporcional 16, e ao símbolo H o número proporcional 1.

No sistema dos pesos atômicos, a fórmula da água é OH_2 , à qual corresponde o pêso formular 18 [16 + 2 × 1]. As proporções representadas por esta fórmula continuam a ser as mesmas, como não podia deixar de ser: se 8 partes de oxigénio se combinam com 1 parte de hidrogénio, 16 partes de oxigénio combinam-se com 2 × 1 partes de hidrogénio.

*Uma fórmula, que representa da maneira mais simples a composição qualitativa e quantitativa de uma substância, tem o nome de **fórmula empírica** da substância.*

A fórmula OH, no sistema equivalentar, e a fórmula OH₂, no sistema dos pesos atômicos, são fórmulas empíricas da água.

Veremos, mais tarde, que OH₂ é também a **fórmula molecular** da água no sistema dos pesos atômicos, à qual corresponde o peso formular 18, chamado peso molecular.

Antes mesmo de dizermos o que se entende por fórmulas moleculares, observemos desde já que as fórmulas empregadas no uso corrente da Química são fórmulas moleculares.

Veremos adiante, quando definirmos o que são tais fórmulas, que também temos de considerar *fórmulas de substâncias elementares*, fórmulas estas que podem coincidir, ou não, com os símbolos dos elementos. Assim, Cl é o símbolo do cloro, mas a fórmula molecular do cloro é Cl₂; a fórmula molecular do hélio coincide com o símbolo do mesmo elemento: é He.

— A noção de valência, que já atrás considerámos, presta grandes serviços quando precisamos escrever as fórmulas de muitos compostos, assunto que já foi exposto sob o ponto de vista prático (*Lições de Química*, capítulo XII).

Como complemento do que já então foi exposto, faremos agora apenas uma referência à **lei da metalepsia**, que diz: «quando, numa reacção, uma molécula saturada (1) se divide em duas partes, estas têm a mesma valência».

Assim o radical NO₃ é monovalente porque a molécula de ácido azótico se pode dividir em duas partes correspondentes a NO₃ e H; o oxidrilo OH é monovalente porque a molécula da água se pode separar nos radicais OH e H; o radical SO₄ é bivalente porque a molécula de ácido sulfúrico se pode cindir nas duas partes SO₄ e 2H; o radical SO₄H é univalente porque a molécula do ácido sulfúrico também se pode cindir nos radi-

(1) No capítulo sobre fórmulas de estrutura, compreenderemos com clareza o sentido desta expressão.

cais SO_4H e H , quando, por exemplo, do ácido sulfúrico se obtêm os sulfatos ácidos.

Como aplicação, escrevamos as fórmulas de alguns compostos :

Sulfato monoácido de sódio. $(\text{SO}_4\text{H})\text{Na}$ ou SO_4HNa

Acetato básico de cobre . . $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{OHCu})$ ou $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{OHCu}$

Fosfato biácido de cálcio. . $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca}$ ou $(\text{PO}_4)_2\text{H}_4\text{Ca}$

— Determinação da fórmula empírica de um composto conhecida a sua composição ponderal. — Como aplicação dos pesos de combinação e tendo presentes as considerações ulteriormente feitas, vamos resolver um problema concreto acompanhando o cálculo dos raciocínios respectivos. Pretendemos determinar a fórmula da alumina supondo que, tendo ao nosso dispor no laboratório exactamente 15^g,291 do referido composto para analisar, conseguimos determinar, com precisão, a composição ponderal dessa porção de alumina :

$$15,291 \text{ de alumina } \left\{ \begin{array}{l} \text{oxigénio} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7,2 \\ \text{alumínio} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8,091 \end{array} \right.$$

Procuramos exprimir os dois pesos 7,2 e 8,091 em função dos respectivos números proporcionais (pesos atómicos); para isso, dividimos cada pêso pelo respectivo número proporcional (16 para o oxigénio; 26,97 para o alumínio):

$$\frac{7,2}{16} = 0,45; \quad \frac{8,091}{26,97} = 0,3$$

$$\text{logo } \left\{ \begin{array}{l} 7,2 = 16 \times 0,45 = \mathbf{O} \times 0,45 \\ 8,091 = 26,97 \times 0,3 = \mathbf{Al} \times 0,3 \end{array} \right\} \text{ donde } \frac{7,2}{8,091} = \frac{\mathbf{O} \times 0,45}{\mathbf{Al} \times 0,3}$$

Portanto, os pesos componentes, 7,2 e 8,091, estão entre

si como $\mathbf{O} \times 0,45$ está para $\mathbf{Al} \times 0,3$ (em que \mathbf{O} e \mathbf{Al} representam os valores 16 e 26,97). Examinemos a igualdade:

$$\frac{7,2}{8,091} = \frac{\mathbf{O} \times 0,45}{\mathbf{Al} \times 0,3}$$

A razão dos pesos componentes, $\frac{7,2}{8,091}$, há-de poder exprimir-se em função de múltiplos dos números proporcionais respectivos (16 representado por \mathbf{O} ; 26,97 representado por \mathbf{Al}).

Portanto, a razão $\frac{0,45}{0,3}$ há-de ser uma **razão de dois números**

inteiros. Para obtermos os dois inteiros que hão-de estar entre si como 0,45 está para 0,3, temos que determinar o máximo divisor comum de 0,45, e 0,3, e dividir estes dois números pelo m. d. c. achado:

$$\text{m. d. c.} = 0,15; \text{ ora } \begin{cases} 0,45 : 0,15 = 3 \\ 0,3 : 0,15 = 2 \end{cases}$$

Portanto, **resumindo**:

$$\frac{7,2}{8,091} = \frac{\mathbf{O} \times 0,45}{\mathbf{Al} \times 0,3} = \frac{\mathbf{O} \times 3 \times 0,15}{\mathbf{Al} \times 2 \times 0,15} = \frac{\mathbf{O} \times 3}{\mathbf{Al} \times 2} = \frac{\mathbf{O}_3}{\mathbf{Al}_2}$$

A fórmula empírica da alumina é pois $\mathbf{O}_3\mathbf{Al}_2$.

Recapitulemos:

1.º — 0,45 e 0,3 são os quocientes dos pesos componentes pelos pesos atômicos respectivos.

2.º — 0,15 é o m. d. c. dos quocientes obtidos.

3.º — Os coeficientes inteiros 3 e 2 são os resultados da divisão daqueles quocientes pelo m. d. c.

Depois do que ficou exposto, podemos indicar um processo pelo qual que consegue, em muitos casos, determinar com faci-

lidade a fórmula empírica de um composto de dois **ou mais** componentes, conhecida a sua composição ponderal:

1.º — Divide-se cada pêso componente (de uma determinada porção de composto) pelo respectivo pêso atómico (obtendo-se tantos quocientes quantos os componentes).

2.º — Determina-se o m. d. c. dos quocientes obtidos (1).

(1) Quando este processo é susceptível de ser aplicado, antes de se determinar o m. d. c. dos quocientes, é geralmente necessário prepará-los convenientemente, arredondando certos valores, como vai exemplificar-se:

α) Composição centesimal do ácido sulfúrico $\left\{ \begin{array}{l} \text{Enxôfre} \dots 32,653 \text{ 0/0} \\ \text{Oxigénio} \dots 65,306 \text{ 0/0} \\ \text{Hidrogénio} \dots 2,041 \text{ 0/0} \end{array} \right.$

$$\left. \begin{array}{l} \text{S} \dots \frac{32,653}{32} = 1,020; \text{ valor arredondado} \dots 1 \\ \text{O} \dots \frac{65,306}{16} = 4,082; \text{ » } \text{ » } \dots 4 \\ \text{H} \dots \frac{2,041}{1} = 2,041; \text{ » } \text{ » } \dots 2 \end{array} \right\} \text{ m. d. c.} = 1$$

Os coeficientes de S, O e H na fórmula empírica são portanto respectivamente 1, 4 e 2; logo: $\text{S}_1\text{O}_4\text{H}_2$ ou SO_4H_2 .

β) Composição centesimal do nitrato de potássio $\left\{ \begin{array}{l} \text{Azoto} \dots 13,848 \text{ 0/0} \\ \text{Oxigénio} \dots 47,478 \text{ 0/0} \\ \text{Potássio} \dots 38,674 \text{ 0/0} \end{array} \right.$

$$\left. \begin{array}{l} \text{N} \dots \frac{13,848}{14} = 0,917; \dots 1 \\ \text{O} \dots \frac{47,478}{16} = 2,967; \dots 3 \\ \text{K} \dots \frac{38,674}{39} = 0,990; \dots 1 \end{array} \right\} \text{ logo } \text{N}_1\text{O}_3\text{K}_1 \text{ ou } \text{NO}_3\text{K}.$$

Adiante dá-se um exemplo em que não se podem fazer arredondamentos análogos àqueles de que aqui falámos. Em tal caso segue-se um outro caminho, à frente indicado.

3.º — Divide-se cada quociente por êste m. d. c.; os novos quocientes são os coeficientes inteiros que affectam os símbolos da fórmula empírica que se quer determinar.

O processo que acabámos de expor é muito simples e pode applicar-se, em muitos casos, com grande facilidade (releia-se a nota 1 da página anterior). Há casos, porém, que não podem resolver-se com igual facilidade e exigem operações mais morosas, que a seguir indicamos :

1.º — *Divide-se cada pêso componente (de uma dada porção de composto) pelo respectivo pêso atómico (obtendo-se tantos quocientes quantos os componentes).*

2.º — *Dividem-se os quocientes obtidos por um dêles, resultando novos quocientes que podem, ou não, ser números inteiros.*

3.º — *Se êsses quocientes são todos números inteiros (ou que podem arredondar-se para números inteiros), ficam assim immediatamente determinados os coeficientes dos símbolos da fórmula empírica.*

4.º — *Se há quocientes que não são números inteiros (ou que não podem arredondar-se para números inteiros), convertem-se as dízimas (convenientemente corrigidas) em quebrados, cujos têrmos sejam números inteiros. Estes quebrados, assim obtidos, e aquêles quocientes, que são números inteiros, representam os coeficientes (que chamaremos provisórios) dos símbolos.*

5.º — *Para se obterem os coeficientes definitivos (que devem ser todos números inteiros, como é sabido), multiplicam-se os coeficientes provisórios pelo m. m. c. dos denominadores.*

Exemplo (1):

Composição centesimal de certo composto: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Antimónio } 67,778\% \\ \text{Oxigénio } 31,111\% \\ \text{Hidrogénio } 1,111\% \end{array} \right.$

$$\text{Sb} \dots \frac{67,778}{122} = 0,555; \frac{0,555}{0,555} = 1; \dots \dots \dots 1$$

$$\text{O} \dots \frac{31,111}{16} = 1,944; \frac{1,944}{0,555} = 3,503; \text{valor corrigido } 3,5 = \frac{7}{2}$$

$$\text{H} \dots \frac{1,111}{1} = 1,111; \frac{1,111}{0,555} = 2,002; \quad , \quad , \quad 2$$

Portanto: $\text{Sb}_1\text{O}_{\frac{7}{2}}\text{H}_2$ e finalmente **$\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$** .

37—Equações químicas. — Observemos desde já que as equações químicas não são equações algébricas. Conhecidos os factores e os produtos de uma reacção, e também as respectivas fór-

(1) Apenas a título de exercício, determinemos também a fórmula empírica do ácido sulfúrico pelo processo que acabámos de indicar (no caso do ácido sulfúrico já vimos que pode seguir-se um outro processo mais simples):

Composição centesimal do ácido sulfúrico $\left\{ \begin{array}{l} \text{Enxôfre } 32,653\% \\ \text{Oxigénio } 65,306\% \\ \text{Hidrogénio } 2,041\% \end{array} \right.$

$$\text{S} \dots \frac{32,653}{32} = 1,020; \frac{1,020}{2,041} = 0,499; \text{valor corrigido } 0,5 = \frac{1}{2}$$

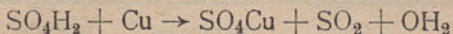
$$\text{O} \dots \frac{65,306}{16} = 4,082; \frac{4,082}{2,041} = 2; \dots \dots \dots 2$$

$$\text{H} \dots \frac{2,041}{1} = 2,041; \frac{2,041}{2,041} = 1; \dots \dots \dots 1$$

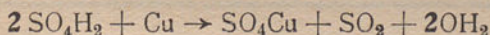
Portanto: $\text{S}_1\text{O}_{\frac{1}{2}}\text{H}_1$ e finalmente **SO_4H_2** .

mulas, estamos habilitados a representar abreviadamente essa reacção sob certos aspectos, por meio de uma equação química.

Numa equação química há dois membros separados por uma seta (\rightarrow) ou pelo sinal de igualdade ($=$). No primeiro membro escrevem-se as fórmulas e os símbolos dos reagentes, separados pelo sinal $+$; no segundo membro, as fórmulas e os símbolos dos produtos, separados pelo mesmo sinal. Por exemplo :



Obtemos assim o chamado **esqueleto da equação**. Em seguida *acerta-se a equação*, isto é, procede-se à colocação de coeficientes inteiros antes das fórmulas e dos símbolos, de maneira que se verifique a lei da conservação da massa :



entendendo-se que um coeficiente, colocado antes de uma fórmula, afecta cada um dos seus símbolos.

Assim, $2\text{SO}_4\text{H}_2$ equivale, para efeito de cálculos quantitativos, a $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_4$.

O sinal $=$, que muitos autores empregam para separar os dois membros de uma equação química, significa apenas que *a soma total das massas que figuram no primeiro membro deve ser igual à soma total das que figuram no segundo*.

É escusado dizer que sendo as equações químicas o que acabamos de expor, ficamos muito longe de exprimir, por seu intermédio, os vários aspectos de uma dada reacção. Para não citarmos senão um, em geral muito importante, notemos que elas nada nos dizem sôbre as condições de temperatura em que um dado fenómeno se realiza.

LEIS DE GAY-LUSSAC

38 — Para induzirmos, de factos já conhecidos, estas leis, examinaremos os quadros seguintes de onde constam os *resultados* (expressos em litros) da *análise volumétrica* do vapor de água, do gás ácido clorídrico e do gás amoníaco, e as razões entre os volumes que queremos comparar :

	Cloro	Hidrogénio	Oxigénio	Azoto
V = 22,4 de vapor de água dão:		$v_1 = 22,4$	$v_2 = 11,2$	
V' = 22,4 de gás ac. clorídrico dão:	$v'_1 = 11,2$	$v'_2 = 11,2$		
V'' = 22,4 de gás amoníaco dão:		$v''_1 = 33,6$		$v''_2 = 11,2$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{22,4}{11,2} = \frac{2}{1}; \quad \frac{V}{v_1} = \frac{22,4}{22,4} = \frac{1}{1}; \quad \frac{V}{v_2} = \frac{22,4}{11,2} = \frac{2}{1}; \quad \frac{V}{v_1 + v_2} = \frac{22,4}{33,6} = \frac{2}{3}$$

$$\frac{v'_1}{v'_2} = \frac{11,2}{11,2} = \frac{1}{1}; \quad \frac{V'}{v'_1} = \frac{22,4}{11,2} = \frac{2}{1}; \quad \frac{V'}{v'_2} = \frac{22,4}{11,2} = \frac{2}{1}; \quad \frac{V'}{v'_1 + v'_2} = \frac{22,4}{22,4} = \frac{1}{1}$$

$$\frac{v''_1}{v''_2} = \frac{33,6}{11,2} = \frac{3}{1}; \quad \frac{V''}{v''_1} = \frac{22,4}{33,6} = \frac{2}{3}; \quad \frac{V''}{v''_2} = \frac{22,4}{11,2} = \frac{2}{1}; \quad \frac{V''}{v''_1 + v''_2} = \frac{22,4}{44,8} = \frac{1}{2}$$

Vemos pois que os **volumes dos gases, que se combinam entre si, estão numa razão simples, isto é, numa razão de números sempre inteiros e pequenos** (1).

(1) Evidentemente, os volumes supõem-se medidos nas mesmas condições de pressão e temperatura.

Estas leis, como em geral aquelas que dizem respeito a volumes dos gases, só se applicariam com rigor a gases perfeitos. O hidrogénio é o gás que mais se aproxima de um gás perfeito.

É também igualmente simples a razão do volume do composto para o volume de cada um dos componentes ou para a soma dos volumes dos componentes.

Para terminar, frisemos que, geralmente, o volume de um composto não é igual à soma dos volumes dos componentes.

IV

PESOS ATÔMICOS E PESOS MOLECULARES: PROCESSOS MAIS GERAIS PARA A SUA DETERMINAÇÃO: LEIS DE DULONG ET PETIT, DE MITSCHERLICH, DE AVOGADRO-AMPERE E DE RAOULT

A HIPÓTESE DE AVOGADRO E A DETERMINAÇÃO DOS PESOS MOLECULARES

39 — A hipótese de Avogadro — também chamada de Avogadro-Ampere (1) — está na base da determinação dos pesos moleculares e atômicos, isto é, da determinação dos *pesos relativos das moléculas e dos átomos* quando se atribue à molécula de hidrogénio o pêso 2 ou, segundo outra convenção, *quando se atribue à molécula de oxigénio o pêso 32* (2). No

(1) Ampere, mais tarde, mas sem ter conhecimento da hipótese de Avogadro e até por raciocínios de natureza diferente, chegou às mesmas conclusões do sábio italiano.

(2) Poderá parecer estranho que se atribua à molécula de oxigénio o pêso 32, quando pareceria muito mais natural que se lhe atribuísse o pêso 1, já que a tomávamos para têrmo de comparação. Veremos adiante que atribuindo à molécula de oxigénio o pêso 32, nenhum átomo, nem o mais leve de todos, o de hidrogénio, fica com um pêso inferior à unidade.

que vai seguir-se, determinaremos os pesos moleculares e atômicos em relação ao oxigénio, *tomando para unidade de pêso a trigésima segunda parte do pêso da molécula de oxigénio, ou o que equivale ao mesmo, a décima sexta parte do pêso do átomo de oxigénio, pois, como veremos, a molécula de oxigénio tem dois átomos.* De resto, uma vez estabelecidos os pesos moleculares e atômicos em relação ao oxigénio, facilmente calcularíamos os pesos moleculares e atômicos em relação ao hidrogénio, logo que conhecêssemos a razão entre os pesos dos átomos de oxigénio e hidrogénio (16 para 1,0078).

Se o valor desta razão pode sofrer oscilações sob o ponto de vista experimental, a operação mental de transformar um sistema noutro nem por isso muda de natureza, quando, por qualquer circunstância, o valor daquela razão variar.

Mais útil e importante nos parece frisar que a exactidão, ou mesmo *a verdade*, que os pesos moleculares e atômicos encerram, vale o que valer a hipótese que lhes serve de alicerce. Se a hipótese fôsse falsa, muitas noções, que temos como assentes, ficariam abaladas nos seus fundamentos.

Felizmente, à hipótese de Avogadro mal lhe cabe hoje o nome de «hipótese» que a tradição fêz entrar nos hábitos da linguagem química. Julgamos, com efeito, não ser temeridade afirmar que ela traduz, mais que uma hipótese, uma fecundíssima realidade de transcendente importância. De resto, esta hipótese não surgiu na mente do grande sábio, por acaso, mas por imposição de certas leis, experimentalmente bem averiguadas, e de teorias que já tinham dado as suas provas, facto êste que em nada diminue o valor da genial intuição de Avogadro.

O grande químico italiano, depois de formular e apresentar em público a sua hipótese, ficou durante muito tempo incompreendido pelos próprios sábios do seu tempo, e só mais tarde, Ampere, notabilíssimo físico francês, com argumentos de natureza diferente dos aduzidos por Avogadro, conseguiu fazer aceitar a célebre hipótese.

As conseqüências da hipótese de Avogadro são de tal modo consideráveis e encadeiam-se com tal lógica umas nas outras, que ela não pode deixar de corresponder a alguma propriedade fundamental da matéria.

*

* *

40 — Pretendemos demonstrar que, *se a hipótese de Avogadro é verdadeira*, o pêso molecular de uma substância gasosa ou gasificável (1) se pode calcular multiplicando a densidade do gás ou vapor, em relação ao ar, por 28,96:

Pêso molecular = 28,96 × densidade do gás ou vapor.

Para chegarmos a esta conclusão precisamos primeiramente de estabelecer os seguintes pontos:

1.º — Pêso molecular de uma substância é, *por definição*, a razão entre o pêso da molécula dessa substância e a trigésima segunda parte do pêso da molécula de oxigénio. (*Esta definição é inteiramente equivalente a esta outra: pêso molecular de uma substância é a razão entre o pêso da molécula dessa substância e a décima sexta parte do pêso do átomo de oxigénio; veremos adiante, com efeito, que a molécula de oxigénio tem dois átomos*).

2.º — Os pesos das moléculas de dois gases, ou vapores, estão entre si como as densidades desses gases ou vapores.

Começemos por enunciar a **hipótese de Avogadro**: *em*

(1) Supomos que a substância, ao gasificar-se, não se decompõe nem se altera quimicamente. Suporemos também sempre, salvo declaração em contrário, que os gases e vapores são medidos nas condições normais de pressão e temperatura, isto é, à pressão de 760^{mm} de mercúrio e à temperatura de 0º centígrados.

volumes iguais de quaisquer substâncias no estado gasoso (gases e vapores), e nas mesmas condições de pressão e temperatura, há o mesmo número de moléculas (1). Apoiando-nos nela, demonstraremos que:

Os pesos das moléculas de dois gases, ou vapores, estão entre si como as densidades desses gases ou vapores; ou seja:

$$\frac{m}{m'} = \frac{d}{d'}$$

Seja P o pêso de um certo volume de um gás, e P' o pêso de um volume igual de outro gás. Segundo a hipótese de Avogadro, cada um dos dois volumes tem o mesmo número n de moléculas. Designando por m e m' os pesos das moléculas dos dois gases, teremos:

$$\left. \begin{array}{l} P = n \times m \\ P' = n \times m' \end{array} \right\} \text{ donde } \frac{P}{P'} = \frac{n \times m}{n \times m'} = \frac{m}{m'}$$

ou:

$$\frac{P}{P'} = \frac{m}{m'}$$

Ora sabemos da Física — e é quási intuitivo — que os pesos

(1) Citamos o próprio texto de Avogadro: « O Sr. Gay-Lussac fêz ver, numa memória interessante, que as combinações dos gases entre si se fazem sempre segundo relações muito simples em volumes... Mas as relações das quantidades de substâncias nas combinações não parecem depender senão do número relativo das moléculas que se combinam e do número de moléculas compostas que daí resultam. É necessário pois admitir que há também relações muito simples entre os volumes das substâncias gasosas e o número de moléculas... que os formam. A primeira hipótese que se apresenta a êste respeito, e que parece mesmo a única admissível, é supor que o número das moléculas em quaisquer gases é sempre o mesmo em igualdade de volumes, ou, é sempre proporcional aos volumes ».

de dois gases diferentes, que ocupam volumes iguais, estão entre si como as respectivas densidades; portanto:

$$\frac{P}{P'} = \frac{d}{d'}$$

Da comparação das duas últimas igualdades resulta, como queríamos demonstrar,

$$\frac{m}{m'} = \frac{d}{d'}$$

É fácil agora, partindo da definição de pêsso molecular e tendo presente o resultado a que acabámos de chegar, deduzir a fórmula $M = 28,96 \times d$, designando por m e d respectivamente o pêsso da molécula e a densidade da substância no estado gasoso, e por m' e d' o pêsso da molécula e a densidade do oxigénio:

$$\begin{aligned} M = \text{Pêsso molecular} \\ \text{duma substância} &= \frac{\text{pêsso da molécula da substância}}{\frac{1}{32} \text{ do pêsso da molécula de oxigénio}} \\ &= 32 \times \frac{\text{pêsso da molécula da substância}}{\text{pêsso da molécula de oxigénio}} \\ &= 32 \times \frac{m}{m'} = 32 \times \frac{d}{d'} = \frac{32}{1,105} \times d = 28,96 \times d \end{aligned}$$

portanto:

$$M = 28,96 \times d$$

41 — A molécula de oxigénio tem dois átomos. — A definição de pêsso molecular de uma substância, dada no 1.º capítulo do livro — razão entre o pêsso da molécula da substância e a décima sexta parte do átomo de oxigénio — é perfeitamente

equivalente à definição do número anterior — razão entre o pêso da molécula da substância e a trigésima segunda parte do pêso da molécula de oxigénio (1). Com efeito, se a hipótese de Avogadro é verdadeira, facilmente demonstraremos que **a molécula de oxigénio tem dois átomos.**

Sabemos, experimentalmente, que **1 litro de oxigénio** se combina com dois litros de hidrogénio, resultando **2 litros de vapor de água.** Segundo a hipótese de Avogadro, se num litro de oxigénio há n moléculas de oxigénio, em dois litros de vapor de água haverá $2n$ moléculas de água. Ora cada uma das $2n$ moléculas de água contém oxigénio; logo, haverá, na água formada, $2n$ *fragmentos* (chamemos-lhes assim) de oxigénio — tantas quantas as moléculas de água produzidas.

Mas se n moléculas de oxigénio deram origem a $2n$ *fragmentos* de oxigénio, **cada molécula** de oxigénio dividiu-se em **dois fragmentos** de oxigénio. Portanto a molécula de oxigénio não pode ser formada por um só átomo, visto que o átomo de um elemento, por definição, é indivisível (2). Mas se a molécula de oxigénio se dividiu em dois *fragmentos*, é formada, pelo menos, por dois átomos. Dizemos **pelo menos**, porque, se cada um dos *fragmentos*, em que se dividiu a molécula de oxigénio, fôsse susceptível de nova divisão, cada um dêsses *fragmentos* deixaria de ser um átomo de oxigénio.

Mas até hoje não appareceu nenhum facto que nos force a admitir que cada um daqueles *fragmentos* é susceptível de nova divisão. Portanto concluïremos que cada um dos *fragmen-*

(1) Se a molécula de oxigénio tem dois átomos, é evidente que:

$$\frac{\text{pêso da molécula}}{32} = \frac{\text{pêso de dois átomos}}{32} = \frac{\text{pêso do átomo}}{16}$$

(2) Indivisível, apenas no sentido de que um átomo de oxigénio, ao decompor-se, deixa de ser oxigénio.

los considerados é um átomo de oxigénio e, conseqüentemente, que a molécula de oxigénio tem dois átomos (1).

42 — Correção dos pesos moleculares dados pela fórmula $M = 28,96 \times d$. — Esta fórmula não dá valores exactos para os pesos moleculares. Além de o factor 28,96 não ser um número exacto (28,96 é um valor aproximado de 28,959 cuja exactidão depende por sua vez da exactidão com que fôr determinada a densidade do oxigénio) mencionaremos algumas causas de êrro: em primeiro lugar, *a medição rigorosa da densidade de um gás é sempre uma operação difficil*; em segundo lugar, *os gases ou os vapores das substâncias não são gases perfectos*. O pêso molecular de uma substância, calculado pela fórmula $M = 28,96 \times d$, dá-nos pois um valor aproximado do valor verdadeiro. Mas nem por isso estamos impossibilitados de calcular êste valor verdadeiro. Examinemos um caso concreto, o do gás ácido clorídrico, por exemplo.

Suponhamos que a fórmula $M = 28,96 \times d$, em que d não foi determinado com grande precisão, nos conduziu a um pêso molecular igual a **36,74**. Êste valor é um **valor aproximado** do valor exacto que vamos determinar, servindo-nos, para isso, do próprio valor aproximado 36,74.

Os pesos de combinação exactos (2) do hidrogénio e do cloro são 1,0078 e 35,457. Um número proporcional do gás clorídrico será pois a soma dêstes dois números visto que representam as proporções de combinação do hidrogénio e do cloro no mesmo gás. Ora $1,0078 + 35,457 = 36,4648$. Portanto o **pêso molecular exacto** do gás clorídrico, que tem

(1) Considerando a combinação do hidrogénio com o cloro, em que 1 litro de hidrogénio se combina com 1 litro de cloro para dar 2 litros de gás ácido clorídrico, concluiríamos, fazendo raciocínios inteiramente análogos, que tanto a molécula de hidrogénio como a molécula de cloro tem também dois átomos.

(2) Tanto quanto é possível a exactidão em tais assuntos.

de conter um número *inteiro* de vezes os números 1,0078 e 35,457, não pode ser 36,74: **ou é 36,4648 ou um dos múltiplos dêste número**; dêstes valores escolheremos o mais próximo do valor 36,74. Portanto o pêso molecular exacto do gás clorídrico é **36,4648 por ser, dos valores possíveis, o que mais se aproxima de 36,74**. Habitualmente tomamos para pêso molecular do gás clorídrico o valor 36,5.

43 — A fórmula $M = 28,96 \times d$ nem sempre é utilizável. — O empêgo da fórmula $M = 28,96 \times d$ não é o único processo de calcular pesos moleculares. Ora sucede às vezes que os valores obtidos pela aplicação desta fórmula se afastam muito de valores de confiança obtidos de outras maneiras.

Evidentemente, o resultado da aplicação da fórmula $M = 28,96 \times d$ só pode merecer confiança se a substância, *depois de vaporizada*, continuar a ser a *mesma substância* que era antes.

Há, porém, substâncias que, **pela acção do calor, deixam de ser total ou parcialmente o que eram**.

Assim, quando se aquece o cloreto de amónio, os vapores resultantes não são constituídos só por cloreto de amónio, mas sim por uma mistura de cloreto de amónio, amoníaco e gás ácido clorídrico, dando-se até a circunstância de a percentagem de cloreto de amónio ser pequeníssima em relação às dos outros constituintes.

Fenómeno análogo se dá com o pentacloreto de fósforo: os vapores produzidos pelo aquecimento do pentacloreto são uma mistura de cloro, tricloreto e pentacloreto de fósforo.

Quando há dissociação, pelo calor, as proporções dos produtos gasosos variam com a temperatura, e portanto *a densidade do vapor resultante (mistura de vapores diferentes) varia também com a temperatura*. Pelo contrário, **se a densidade de um vapor não variar sensivelmente com a elevação da temperatura**, podemos concluir que **a substância não sofreu dissociação nem se alterou**, e portanto pode mere-

cer confiança o valor do pêso molecular dado pela fórmula $M = 28,96 \times d$.

44 — Qualquer das expressões — **pêso molar, molécula-grama** ou **mole** — significa o *pêso molecular expresso em grammas*.

Portanto, sendo 71 - 18 - 36,5 os pesos moleculares do cloro, da água e do gás clorídrico, as respectivas moléculas-grammas são 71g - 18g - 36,5g.

O *pêso molar de uma substância, no estado gasoso, ocupa o volume de 22,4* (1). Assim, cada um dos pesos molares — 2g de hidrogénio, 32g de oxigénio, 36g,5 de gás clorídrico — ocupa o volume de 22,4. Êste volume é designado pelo nome de **volume molar**.

Segundo a hipótese de Avogadro, *o volume molar de qualquer substância deve conter o mesmo número de moléculas*. Êste número é hoje conhecido com relativa exactidão e tem o nome de **Número de Avogadro** (2). Poderá parecer à primeira vista que sendo as moléculas das diversas substâncias, diferentes em tamanho, o mesmo número de moléculas — umas vezes moléculas grandes, outras vezes moléculas pequenas — deveria ocupar ora volumes maiores ora volumes menores, e não volumes sensivelmente iguais.

Ê preciso considerar, porém, que no estado gasoso e nas

(1) Êste volume é na realidade um **volume médio**. As moléculas-grammas das diversas substâncias no estado gasoso não ocupam na realidade êste volume, mas volumes um pouco diferentes, uma vez maiores, outras menores.

O valor 22,4 corresponde ao valor médio quando se consideram os gases que mais se aproximam dos gases perfeitos. Já dissemos que salvo declaração em contrário, os volumes supõem-se sempre medidos nas condições normais de pressão e temperatura.

(2) As determinações do Número de Avogadro tem conduzido a valores diferentes conforme os métodos seguidos. A média dos valores obtidos por muitos métodos diversos conduzem ao valor médio 606×10^{21} .

condições normais de temperatura e pressão, as moléculas são tão pequenas, comparadas com os espaços inter-moleculares, que o volume propriamente das moléculas, que faz parte do volume molar, é insignificante em relação à parte do volume molar que corresponde aos espaços inter-moleculares.

— Um pêso molecular é um número abstracto; expresso em gramas, representa uma molécula-grama. Mas a molécula-grama de uma substância gasosa ou gasificável tem uma **definição prática** como já vimos: *é o pêso, expresso em gramas, que, no estado gasoso, ocupa o volume de 22^l,4*

Um pêso atômico é um número abstracto; exprimindo-o em gramas, obteremos um átomo-grama. Assim como o átomo de um elemento é, por definição, o menor pêso do elemento que pode entrar numa molécula qualquer, também o **átomo-grama de um elemento** é o *menor pêso dêsse elemento, expresso em gramas, que pode entrar numa molécula-grama qualquer*. À definição prática de molécula-grama de um composto gasoso ou gasificável, corresponde também uma *definição prática de átomo-grama de um elemento: é o menor pêso dêsse elemento, expresso em gramas, que pode entrar em 22^l,4 de qualquer composto no estado gasoso*.

Assim como numa molécula-grama há sempre o mesmo número de moléculas, qualquer que seja a substância considerada, também um átomo-grama é sempre formado pelo mesmo número de átomos, qualquer que seja o elemento considerado.

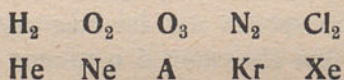
45 — Fórmulas moleculares de compostos e elementos. — A determinação da composição ponderal do benzeno leva-nos a atribuir a êste hidrocarboneto a fórmula empírica CH, à qual corresponde o número proporcional 13 ($CH \rightarrow 1 \times 12 + 1 \times 1 = 13$). Ora a fórmula correntemente usada em química não é CH mas sim C_6H_6 à qual corresponde o número proporcional $78 = 6 \times 13$. Digamos, desde já, que C_6H_6 é a fórmula molecular do benzeno, porque é a fórmula C_6H_6 (e não outra qualquer) que representa o pêso molecular do benzeno, que é 78; êste valor

do pêsso molecular do benzeno podia calcular-se pela aplicação da fórmula $M = 28,96 \times d$. Anàlogamente, é C_2H_2 (e não CH) a fórmula molecular do acetileno, por ser 26 o pêsso molecular do acetileno. Como se vê, o benzeno e o acetileno são representados pela mesma fórmula empírica mas não pela mesma fórmula molecular.

De um modo geral, chama-se **fórmula molecular** de uma substância a *fórmula que representa o pêsso molecular dessa substância*. (Releiam-se os n.ºs 60, 61 e 62, pág. 82 — *Lições de Química*, edição 1938).

— Se há fórmulas moleculares para os compostos, também as há para as substâncias elementares gasosas ou gasificáveis.

A determinação das densidades e, conseqüentemente, dos pesos moleculares do hidrogénio, do oxigénio, do ozono, do azoto, do cloro — respectivamente 2, 32, 48, 28, 71 — e também dos gases raros da atmosfera, conduz-nos às fórmulas moleculares:



o que, em linguagem da teoria atômica, significa que a molécula de hidrogénio é formada por dois átomos de hidrogénio, que a molécula do ozono é formada por 3 átomos de oxigénio, que a molécula de hélio é formada apenas por 1 átomo de hélio, etc.

As fórmulas moleculares dos gases raros da atmosfera coincidem com os símbolos, visto que a determinação das densidades, e conseqüentemente dos pesos moleculares, conduz a pesos moleculares numéricamente iguais aos pesos atômicos.

Elementos sólidos vaporizáveis (metais e metalóides) tais como o mercúrio, o sódio, o zinco, o cádmio, o fósforo, o arsénio, etc., têm fórmulas moleculares que umas vezes coincidem, outras vezes não, com os símbolos:



Visto que $Hg = 200$, a fórmula molecular **Hg** significa que 200g de vapor de mercúrio ocupam o volume molar, isto é, 22^l,4.

Visto que $O = 16$, ficamos sabendo que 22^l,4 de oxigênio (O_2) pesam $2 \times 16 = 32g$ e que o mesmo volume de ozono (O_3) pesa bastante mais: $3 \times 16 = 48g$.

22^l,4 de vapores de benzeno (fórmula empírica CH ; fórmula molecular C_6H_6) pesam 78g, mas 22^l,4 de acetileno (fórmula empírica CH ; fórmula molecular C_2H_2) pesam apenas 26g. Etc.

DETERMINAÇÃO DE PESOS MOLECULARES PELOS MÉTODOS CRIOMÉTRICO E EBULIOMÉTRICO

46 — Verificação experimental das leis da crioscopia. — As leis da crioscopia são grosseira mas facilmente verificáveis no laboratório, como vamos ver.

Não é preciso empregar os termômetros especiais, próprios para trabalhos rigorosos de criometria e ebuliometria, muito sensíveis, cuja escala abrange apenas seis graus centígrados divididos em centésimos de grau; podemos empregar termômetros vulgares que na vizinhança do zero tenham a escala dividida em décimos de grau, bastando, para as experiências adiante indicadas, que marquem até dois graus negativos.

1.^a experiência: — *Preparemos pequenas quantidades de solutos aquosos de sacarose e glucose com as seguintes concentrações (ver nota da pág. 32):*

<i>Sacarose 34g,2 ‰</i>	}	solutos equimoleculares (1)
<i>Glucose 18g,0 ‰</i>		

(1) Molécula-grama de sacarose: 342g; um décimo da molécula-grama: 34g,2. Molécula-grama de glucose: 180g; um décimo da molécula-grama: 18g,0.

Solutos equimoleculares são solutos que contêm igual número

Lancemos num tubo de ensaio o soluto de sacarose, e, noutro tubo, o soluto de glucose. Mergulhemos em cada soluto um termómetro vulgar com as características acima indicadas para esta experiência, e arrefeçamos os solutos metendo os tubos de ensaio numa mistura frigorífica de gelo e sal das cozinhas. Tenhamos o cuidado de agitar estes solutos com os próprios termómetros, para evitarmos fenómenos de sobre-fusão.

Notaremos que congelam ambos à mesma temperatura, que é inferior a 0° (cêrca de $1^{\circ},8$ negativos).

2.^a experiência: — Empreguemos agora dois solutos (1), ambos de glucose, com as seguintes concentrações

1.^o soluto de glucose: $18g \text{ ‰}$

2.^o soluto de glucose: $6g \text{ ‰}$

e arrefeçamo-los nas mesmas condições da experiência anterior. Notaremos que o 1.^o soluto congela a cêrca de $1^{\circ},8$ negativos e o 2.^o soluto a cêrca de $0^{\circ},6$ negativos, isto é, o abaixamento do ponto de congelação no 1.^o soluto é triplo do que se verifica no 2.^o soluto.

3.^a experiência: — Preparemos duas pequenas por-

de moléculas dissolvidas (de substâncias não dissociáveis) no mesmo pêsso de solvente. Dois solutos que contiverem respectivamente uma molécula-grama de sacarose e uma molécula-grama de glucose (ou pesos proporcionais a estas moléculas-gramas) dissolvidas no mesmo pêsso de solvente são portanto solutos equimoleculares.

(1) Tendo feito a 1.^a experiência, bastaria determinarmos agora o abaixamento do ponto de congelação para o 2.^o soluto, pois o abaixamento para o 1.^o soluto ficou já determinado naquela 1.^a experiência.

ções de solutos diferentes de glucose (1), correspondentes às seguintes concentrações:

1.º soluto: 18g de glucose para 100g de água

2.º soluto: 18g » » » 200g » »

O abaixamento do ponto de congelação do 2.º soluto é agora sensivelmente metade do obtido com o 1.º soluto (ponto de congelação do 1.º soluto: cerca de 1º,8 negativos; do 2.º soluto: cerca de 0º,9 negativos).

A verificação das leis da ebulioscopia também não seria difícil.

Conclusões das três experiências:

1.ª — Para o mesmo solvente, solutos equimoleculares apresentam igual abaixamento do ponto de congelação (1.ª experiência).

2.ª — Para uma dada substância dissolvida e para um dado solvente, o abaixamento do ponto de congelação de um soluto é directamente proporcional à concentração, pois é directamente proporcional ao peso dissolvido quando o peso do solvente é o mesmo (2.ª experiência), e é inversamente proporcional ao peso do solvente quando o peso dissolvido é o mesmo (3.ª experiência).

— Enunciemos agora as leis da crioscopia e da ebulioscopia — **leis de Raoult** — em que se fundam os métodos criométrico e ebuliométrico para a determinação dos pesos moleculares:

a) *Para a mesma qualidade de solvente, solutos equimo-*

(1) Ver a nota 1 da página anterior.

leculares apresentam o mesmo abaixamento do ponto de congelação e a mesma elevação do ponto de ebulição (1).

b) O abaixamento do ponto de congelação ou a elevação do ponto de ebulição de um soluto é directamente proporcional à concentração (isto é, directamente proporcional ao pêso da substância dissolvida e inversamente proporcional ao pêso do solvente).

47—Os métodos criométrico e ebuliométrico que se fundam, como dissemos, nas leis empíricas de Raoult, podem prestar serviços, especialmente quando não é possível vaporizar uma substância sem a decompor ou alterar quimicamente. Mas também estão sujeitos a restrições na sua aplicação quando se trate da determinação de pesos moleculares de substâncias que reajam quimicamente com o solvente ou sejam por êle ionizáveis; além disso, para os resultados merecerem confiança, é necessário operar com solutos muito diluídos.

São métodos correntemente usados para se obterem os pesos moleculares de muitas substâncias orgânicas, mas nem a tôdas estas são aplicáveis. Não poderíamos, por exemplo, utilizá-los, dissolvendo o etilóxido de sódio (C_2H_5ONa) na água, porque reage com ela transformando-se em álcool e soda cáustica.

Também não poderíamos utilizá-los no caso de ácidos, bases e sais em soluto aquoso, porque se trata de substâncias que se dissociam no seio da água (releia-se o n.º 8 da pág. 24) (2).

(1) Quando se trata da elevação do ponto de ebulição, supõem-se iguais as condições de pressão atmosférica.

(2) É evidente a inaplicabilidade dos métodos criométrico e ebuliométrico no caso de substâncias dissociáveis pelo solvente, visto que o abaixamento do ponto de congelação e a elevação do ponto de ebulição dependem do número de partículas existentes no seio do solvente provenientes da substância que se dissolveu. Para o efeito que estamos considerando, tanto faz que essas partículas sejam moléculas íntegras, como iões. Ora, para se poder

48 — As operações essenciais dos métodos criométrico e ebuliométrico consistem:

1.º — *Em determinar respectivamente o ponto de congelação e o ponto de ebulição de um solvente.*

2.º — *Em determinar respectivamente o ponto de congelação e o ponto de ebulição de um soluto depois de se ter medido o pêso do solvente e o pêso da substância dissolvida de que se quiere saber o pêso molecular.*

A diferença entre a temperatura verificada no solvente e a verificada no soluto, dar-nos-á o abaixamento do ponto de congelação ou a elevação do ponto de ebulição do soluto.

49 — Vamos ver agora como das leis de Raoult se deduz, no caso da criometria, a respectiva fórmula:

$$M = K \times \frac{p}{\Delta \times P}$$

em que: **M** significa o pêso molecular da substância que se dissolve num dado solvente; **p**, o pêso da substância dissolvida; **P**, o pêso do solvente; Δ o abaixamento do ponto de congelação; e **K**, uma constante de proporcionalidade que depende apenas da natureza do solvente empregado, e tem sempre o mesmo valor, qualquer que seja a substância dissolvida.

Suponhamos ter dissolvido, em 1000^g de solvente, p gramas de uma substância, e que obtivemos um abaixamento do ponto de congelação δ . Se dissolvêssemos *na mesma quantidade de solvente*, não p gramas, mas *uma molécula-grama* da mesma substância (que designaremos por M gramas), obteríamos um

determinar um pêso molecular por qualquer daqueles métodos, é óbvio que, ao dissolver-se a substância, as moléculas devem continuar sendo o que eram, e o número destas não deve ser substituído por um número maior de partículas que funcionam como moléculas.

abaixamento K' , calculável por uma regra de três atendendo à lei de Raoult, que nos diz serem os abaixamentos do ponto de congelação directamente proporcionais aos pesos da substância dissolvida :

$$\left. \begin{array}{l} p \dots\dots \delta \\ M \dots\dots K' \end{array} \right\} \frac{p}{M} = \frac{\delta}{K'}; \quad K' = \frac{M \times \delta}{p}$$

Portanto K' é o abaixamento correspondente a uma molécula-grama dissolvida em 1000g de solvente. Mas, para um dado solvente, êste valor K' é constante qualquer que seja a substância dissolvida (lei de Raoult-a). Ora $\delta = \frac{K' \times p}{M}$

[o valor δ obtém-se da fórmula atrás deduzida: $K' = \frac{M \delta}{p}$]

é, como dissemos, o abaixamento do ponto de congelação do soluto quando se dissolvem p^g da substância em 1000g do solvente. Se considerarmos, não 1000g, mas P gramas de solvente, o abaixamento do ponto de congelação, para o mesmo pêso p de substância dissolvida, terá agora outro valor que designaremos por Δ . Êste valor Δ calcula-se, por uma regra de três, de acôrdo com aquela lei de Raoult, segundo a qual, para a mesma porção de substância dissolvida, os abaixamentos do ponto de congelação são *inversamente* proporcionais aos pesos do solvente :

$$\begin{array}{l} 1000 \dots\dots \delta \\ P \dots\dots \Delta \end{array}$$

$$\frac{1000}{P} = \frac{\Delta}{\delta} \quad \text{ou} \quad \frac{1000}{P} = \frac{\Delta}{\frac{K'p}{M}} \quad \text{donde} \quad \Delta = 1000K' \times \frac{p}{MP} = K' \times \frac{p}{MP}$$

ou

$$M = K' \times \frac{p}{\Delta \times P}$$

O valor M tanto pode ser um número concreto (a molécula-grama) como um número abstracto (o pêso molecular). A constante K é dada por tabelas, mas podemos determiná-la experimentalmente se não a conhecermos.

— *Praticamente*, a constante K , visto ser independente de substância dissolvida calcula-se, para cada solvente, determinando experimentalmente o valor de Δ para uma substância de pêso molecular conhecido, quando se dissolvem p^g dessa substância em P^g de solvente. Na fórmula $M = K \frac{P}{\Delta \times P}$ fica então sendo K a única incógnita. Calculado K para um dado solvente, estamos habilitados a fazer uso da fórmula $M = K \times \frac{P}{\Delta \times P}$ para a determinação de pesos moleculares, depois de termos obtido experimentalmente o valor de Δ com determinados pesos de solvido e solvente.

Constantes crioscópicas para alguns solventes :

1850	para a água
3900	» o ácido acético
5000	» » benzeno
7300	» » fenol

49—Fazendo considerações inteiramente análogas, e mudando apenas «abaixamento do ponto de congelação» para «elevação do ponto de ebulição a uma certa pressão atmosférica», chegaríamos igualmente à fórmula $M = K \times \frac{P}{\Delta \times P}$ em que Δ significa a elevação do ponto de ebulição do soluto a uma dada pressão atmosférica, e K a constante ebulioscópica do solvente a esta mesma pressão (que é diferente da constante crioscópica relativa ao mesmo solvente).

Valor da constante ebulioscópica de alguns solventes (à pressão de uma atmosfera):

520	para a água
3000	» o ácido acético
2550	» » benzeno
3300	» » fenol.

**DETERMINAÇÃO DOS PESOS ATÔMICOS PELO
PROCESSO DO MÁXIMO DIVISOR COMUM**

50 — Êste processo deriva, lógica e imediatamente, da noção de átomo e da definição de pêso atômico, e apoia-se no conhecimento prévio dos pesos moleculares dos compostos.

Calculemos as moléculas-gramas do maior número possível de compostos gasosos ou gasificáveis onde entre o elemento cujo pêso atômico queremos obter, e organizemos um quadro com a composição das diversas moléculas-gramas obtidas por meio da análise quantitativa ponderal dos mesmos compostos.

Visto que uma molécula-grama qualquer, segundo as hipóteses já conhecidas, é formada por um número enorme — **mas sempre o mesmo** — de moléculas iguais entre si, *a composição da molécula-grama revelará a composição da molécula no que diz respeito às proporções ponderais dos seus elementos constituintes*; a comparação das moléculas-gramas dos diversos compostos dar-nos-á os pesos das diferentes moléculas comparados entre si, isto é, os pesos relativos das moléculas.

Tomando, como unidade de pêso, a décima sexta parte do pêso do átomo de oxigénio (ou, o que é o mesmo, atribuindo à molécula de oxigénio o pêso 32 com o qual todos os pesos das outras moléculas se comparam), vamos representar num quadro os pesos relativos das diferentes moléculas (pesos

moleculares) e os *resultados da análise ponderal destas moléculas* (expressos sempre naquela mesma unidade de pêso):

	Pesos moleculares corrigidos	Hidro- gênio	Carbo- no	Azoto	Oxigê- nio	Cloro
Metano	16	4	12			
Amoníaco	17	3		14		
Água	18	2			16	
Gás ácido clorídrico. . .	36,5	1				35,5
Anidrido carbónico . . .	44		12		32	
Cloreto de etilo.	64,5	5	24			35,5
Éter.	74	10	48		16	
Peróxido de azoto (N ₂ O ₄)	92			28	64	
Clorofórmio	119,5	1	12			106,5

Examinando êste quadro, vemos que, em qualquer molécula das substâncias consideradas, o menor pêso de cada elemento, que nela entra, é o que consta da seguinte lista :

Hidrogênio	1
Carbono	12
Azoto	14
Oxigênio	16
Cloro	35,5

Notaremos mais que, em cada coluna, os restantes pesos são, respectivamente, múltiplos de 1, 12, 14, 16, 35,5. Isto é,

1, 12, 14, 16, 35,5 são respectivamente os máximos divisores comuns dos pesos de cada coluna.

Se o nosso quadro fôsse mais extenso e compreendesse tôdas as substâncias conhecidas até hoje, verificaríamos:

1.º — Que não haveria nenhuma molécula hidrogenada em que entrasse um pêso de hidrogénio inferior a 1.

2.º — Que todos os pesos de hidrogénio, que entrassem em qualquer molécula, seriam múltiplos do pêso 1.

3.º — Que constatações inteiramente paralelas se podiam fazer para o pêso 12 de carbono, para o pêso 14 de azoto, para o pêso 16 de oxigénio, para o pêso 35,5 de cloro (e, de uma maneira geral, para outros determinados pesos dos diversos elementos).

Portanto os pesos 1, 12, 14, 16, 35,5 etc. são, respectivamente, os máximos divisores comuns de todos os pesos de hidrogénio, carbono, azoto, oxigénio, cloro, etc., que entram nas moléculas de quaisquer compostos hidrogenados, carbonados, azotados, oxigenados, clorados, etc.

Ora como aquêles valores são, respectivamente, os pesos dos átomos de hidrogénio, carbono, azoto, oxigénio, cloro, etc., quando se toma, para pêso da molécula de oxigénio, o valor 32, (ou, o que é o mesmo, quando se toma, para unidade de pêso, a décima sexta parte do pêso do átomo de oxigénio) segue-se que aquêles máximos divisores comuns são, por definição, os pesos atômicos que queríamos determinar.

De uma maneira geral, **pêso atômico de um elemento é o máximo divisor comum das quantidades dêsse elemento que entram na composição dos pesos moleculares de todos os compostos do elemento considerado.**

— Observemos que se atribuíssemos à molécula de oxigénio, não o pêso 32, mas um pêso inferior — suponhamos o pêso 1 — já vários pesos atômicos seriam representados por números inferiores a 1; por exemplo, os pesos atômicos do hidrogénio, do carbono e do azoto.

Atribuiu-se pois à molécula de oxigénio um pêso tal (32) que nenhum átomo, nem o mais leve de todos (o hidrogénio), fôsse representado ponderalmente por um número inferior à unidade.

— Formulemos agora uma hipótese. Não apareceu até hoje nenhuma molécula-grama de qualquer composto carbonado (e há muitas dezenas de milhares de compostos carbonados) em que o pêso de carbono, revelado pela análise, não fôsse 12^g ou um múltiplo de 12^g. Mas suponhamos que um dia aparecia um composto em cuja molécula-grama entravam **15 gramas de carbono** (hipótese absolutamente improvável por motivos que não podemos expor nesta altura).

Neste caso, embora 12 fôsse **a menor porção** de carbono existente em qualquer molécula de tôdas as substâncias **conhecidas**, já não podíamos tomar êste valor para pêso atômico do carbono, porque 12 deixava de ser o máximo divisor comum de todos os pesos de carbono existentes em qualquer molécula carbonada. O pêso atômico do carbono passaria a ser **3**, por ser êste o m. d. c. de 12 e 15.

E compreende-se a razão. Se a hipótese atômica é verdadeira, 12 não podia representar o pêso do átomo de carbono, que é indivisível ⁽¹⁾ segundo a referida hipótese. Com efeito, o valor 15 só se poderia obter *a partir de 12* adicionando ao pêso 12 uma fracção de 12; $\left[15 = 12 + \frac{12}{4} \right]$. Visto que o átomo, por definição, é indivisível, poderíamos conservar essa indivisibilidade tomando para átomo de carbono a porção 3, *embora não conhecêssemos nenhum composto em que na molécula entrasse o pêso 3 de carbono*. Mas, se não entrava, poderia entrar. Com efeito, a maior porção de carbono, *de que não é necessário admitir a divisibilidade*, para com ela se formarem os pesos 12 e 15, é 3; com qualquer outro valor superior a 3, não se poderiam formar os pesos 12 e 15 **sem o fragmentar**.

(1) Leia-se a nota 2 da pág. 105.

**DETERMINAÇÃO DOS PESOS ATÔMICOS
PELA LEI DE DULONG ET PETIT**

51— Chamando *calor atômico* de um elemento ao *produto do pêso atômico pelo calor específico* do elemento, a **lei de Dulong et Petit** pode enunciar-se assim: *todos os elementos no estado sólido têm sensivelmente o mesmo calor atômico que é igual a 6,4*:

$$A \times C = 6,4$$

Esta lei empírica, que está longe de ser rigorosa, presta, não obstante, valiosos serviços na determinação dos pesos atômicos de muitos elementos sólidos, especialmente metais, sobretudo quando êsses elementos não fazem parte de compostos voláteis.

Há elementos para os quais o calor atômico se afasta muito do valor 6,4 quando o calor específico não é determinado a temperaturas muito próximas do ponto de fusão; e mesmo a estas temperaturas ainda fica bastante distante dêsse valor. Estão, neste caso, o berílio, o boro, o carbono e o silício. O facto, para estes elementos, tem contudo mais importância teórica do que prática, porque os respectivos pesos atômicos podem todos ser obtidos com segurança pelo processo do m. d. c.

— Feita esta observação, procuremos determinar o pêso atômico de um elemento: do ferro, por exemplo. O calor específico do ferro é 0,11; portanto

$$A = \frac{6,4}{C} = \frac{6,4}{0,11} = 58,2.$$

58,2 é pois o pêso atômico do ferro calculado pela lei de Dulong et Petit. Como esta lei não é rigorosa, é necessário corrigir o valor 58,2.

— A análise ponderal do sesquióxido de ferro, que se pode fazer com todo o rigor, diz-nos que, com o pêso 8 de oxigénio, está combinado o pêso 18,66 de ferro.

Portanto o pêso atómico exacto do ferro será o múltiplo de 18,66 que mais se aproximar de 58,2. Ora

$$2 \times 18,66 = 37,32$$

$$3 \times 18,66 = 55,98$$

$$4 \times 18,66 = 74,64$$

Portanto o pêso atómico do ferro é 55,98 ou, aproximadamente, 56.

LEI DE MITSCHERLICH (PARA A DETERMINAÇÃO DE PESOS MOLECULARES E ATÓMICOS)

52 — Já vimos como, applicando o método das densidades de gases ou vapores, se podem determinar os pesos moleculares dos gases, ou dos compostos que se gasifiquem sem se decompor ou alterar quimicamente.

Para as substâncias não gasificáveis, mas solúveis sem ionização ou sem reagirem quimicamente com o solvente, podemos empregar os processos crioscópico ou ebulioscópico.

Quando nenhum dos métodos indicados seja utilizável, podemos lançar mão do processo baseado na lei de Mitscherlich, quando ela fôr applicavel.

Pode enunciar-se assim: — **compostos isomorfos** (1)

(1) **Isomorfismo** é a propriedade que têm certos compostos de poderem concorrer simultaneamente e em proporções variadas para a formação de um cristal único.

Assim, o sesquióxido de ferro e o sesquióxido de alumínio podem constituir um único cristal. Mas, num cristal desta natureza, as quantidades

são quimicamente análogos, devendo ser representados por fórmulas moleculares análogas.

Esta lei permite-nos determinar, conjuntamente, pesos moleculares de compostos e pesos atômicos de elementos.

— Suponhamos que pretendíamos determinar o peso molecular de um certo composto de oxigénio e alumínio e também o peso atômico do alumínio (1), sabendo que aquêle composto é isomorfo do sesquióxido de ferro, O_3Fe_2 .

Segundo a lei de Mitscherlich, aquêle óxido de alumínio deve ser representado por uma fórmula molecular análoga à do sesquióxido de ferro, isto é, pela fórmula O_3Al_2 , em que Al representará o peso atômico do alumínio.

A composição centesimal obtida pela análise laboratorial, é expressa pelos seguintes números:

Oxigénio	47,087
Alumínio	52,913
	100,000

Se a fórmula molecular do composto de alumínio deve ser $O_3Al_2 (3 \times 16 + 2 \times x)$, determinar-se-á, por uma proporção, qual o peso de alumínio que está combinado com o peso $3 \times 16 = 48$ de oxigénio:

$$\frac{47,087}{52,913} = \frac{48}{y}; \quad \text{donde } y = 53,94 \text{ ou, aproximadamente, } 54.$$

de cada um dos óxidos constituintes podem ser muito diferentes das quantidades existentes em outro cristal formado pelos mesmos compostos. São casos que a cristalografia designa pelo nome de «*soluções sólidas*».

Para alguns autores, homeomorfismo é sinónimo de isomorfismo.

(1) Escolhemos êste exemplo por ser um exemplo clássico. É o que se encontra em todos os expositores categorizados por nós consultados, que tratam do assunto.

54 é pois o pêso de alumínio que está combinado com o pêso 48 de oxigénio e portanto deve ser representado por Al_2 na fórmula O_3Al_2 .

Ora se Al_2 representa o pêso 54, Al representa o pêso 27, que é metade de 54.

Portanto **27 é o pêso atómico do alumínio, e 102** ($O_3Al_2 \rightarrow 3 \times 16 + 2 \times 27 = 102$) **é o pêso molecular do óxido de alumínio**, que designaremos com o nome de sesquióxido de alumínio.

**DENSIDADE TEÓRICA DOS GASES E VAPORES;
VOLUME MOLECULAR, ATOMICIDADE
DAS MOLÉCULAS DOS ELEMENTOS;
VOLUME ATÓMICO**

**DENSIDADE TEÓRICA DOS GASES
E VAPORES**

53 — Vimos como da hipótese de Avogadro deduzimos a fórmula $M = 28,96 \times d$. Esta fórmula pode agora servir para calcular a densidade de um gás ou vapor em relação ao ar, se fôr conhecido o pêso molecular dêsse gás ou vapor. Basta dividir o pêso molecular da substância gasosa por 28,96:

$$d = \frac{M}{28,96}$$

Se à molécula-grama de um gás ou vapor corresponde o volume de 22,4, calcularemos o pêso de um litro dêsse gás ou vapor, dividindo a molécula-grama por 22,4:

$$\text{Pêso de um litro de um gás ou vapor} = \frac{\text{Molécula-grama}}{22,4}$$

Conhecida a fórmula molecular de uma substância simples ou composta que exista no estado gasoso, é fácil determinar a densidade, em relação ao ar, do gás ou vapor respectivo (releia-se o n.º 63, pág. 86, *Lições de Química*, edição de 1938).

ATOMICIDADE DAS MOLÉCULAS DOS ELEMENTOS
--

54 — Já demonstrámos no capítulo anterior que a molécula de oxigénio tem dois átomos, e também já dissemos como se podia chegar à conclusão de que tanto a molécula de hidrogénio como a molécula de cloro eram igualmente formadas por dois átomos cada uma.

Se determinarmos os pesos moleculares e os pesos atômicos dos elementos gasosos ou gasificáveis, poderemos notar que o pêso molecular de um elemento umas vezes coincide, outras não, com o pêso atômico do mesmo elemento.

Ora o pêso molecular e o pêso atômico de um elemento são respectivamente o pêso da molécula e o pêso do átomo dêsse elemento referidos a uma certa e mesma unidade de pêso; portanto, se ao aplicarmos a fórmula $M = 28,96 \times d$ encontrarmos, para um elemento, um pêso molecular duplo, triplo, etc., do pêso atômico, concluiremos que a molécula dêsse elemento terá respectivamente dois, três, etc., átomos.

Conforme o molécula de um elemento no estado gasoso fôr formada por um, dois, três, quatro, etc., átomos, assim diremos que o elemento considerado é monoatômico, diatômico, triatômico, tetratômico, etc.

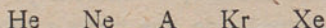
Chama-se **atomicidade de um elemento**, ou, com mais propriedade, *atomicidade da molécula de um elemento no estado gasoso*, ao **quociente do pêso molecular pelo pêso atômico dêsse elemento**.

A **atomicidade** representa pois o **número de átomos que formam a molécula de um elemento no estado gasoso.**

O bromo e os gases simples mais vulgares (hidrogénio, oxigénio, azoto, cloro, flúor) são *diatómicos* e por isso as suas fórmulas moleculares são :



Os gases raros da atmosfera (hélio, néon, árgon, kriptón, xénon) são *monoatómicos* e portanto as suas fórmulas moleculares coincidem com os símbolos :



São também *monoatómicos* os vapores de lítio, cádmio, mercúrio e zinco e portanto as fórmulas moleculares respectivas são :



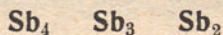
A atomicidade de certos elementos pode variar com a temperatura. Assim, à temperatura de 313° o fósforo é integralmente *tetratómico*, e portanto a fórmula molecular do fósforo no estado de vapor a essa temperatura é :



Acima de 313° , ao lado de *moléculas tetratómicas* há também moléculas diatómicas (P_2).

O arsénio vaporizado é de certeza *tetratómico* (As_4) e possivelmente também diatómico (As_2).

A atomicidade do vapor de antimónio *varia de 4 a 2, conforme a temperatura*, passando pelo valor 3 :



O iodo é *diatômico* abaixo de 600° e *monoatômico* acima de 1200° :



O enxôfre é *octoatômico* abaixo de 500° e é *diatômico* acima de 900° :



Vemos pois que o mesmo elemento pode ter mais que uma fórmula molecular conforme a temperatura a que estiver o seu vapor.

VOLUME MOLECULAR E VOLUME ATÔMICO

55 — O átomo-grama de oxigênio, sendo metade da molécula-grama do mesmo elemento, ocupa o volume de $11,2$.

Este volume é, às vezes (1), adoptado em Química como unidade de volume (n.º 61, pág. 85, *Lições de Química*, edição de 1938).

Se definirmos **volume molecular** (2) de qualquer substância no estado gasoso (gás ou vapor) como sendo a *razão entre o volume ocupado pela molécula-grama da substância no estado gasoso e o volume ocupado pelo átomo-grama de oxigênio*, concluiremos que o volume molecular de qualquer substância no estado gasoso é sempre igual a 2.

(1) Não é de uso corrente referir os volumes à unidade $11,2$. Os volumes são habitualmente expressos em litros ou em centímetros cúbicos.

(2) O volume **molar** expresso em litros é, como dissemos no capítulo anterior, $22,4$ litros. Expresso na unidade $11,2$ litros, o volume molar torna-se então igual a 2. Habitualmente, o volume molar exprime-se em litros ou em centímetros cúbicos.

Volume atómico de uma substância elementar no estado gasoso (gás ou vapor) é a *razão entre o volume ocupado pelo átomo-grama do gás ou vapor e o volume ocupado pelo átomo-grama de oxigénio.*

— No quadro seguinte encontram-se as atomicidades e os volumes *em litros* correspondentes às moléculas-gramas e aos átomos-gramas de vários elementos, considerados no estado gasoso.

A seguir ao mesmo quadro resolvem-se dois problemas respeitantes a gases de diferente atomicidade.

	Atomicidade	Fórmula molecular	Molécula-grama	Volume molar	Átomo-grama	Volume ocupado pelo átomo-grama no estado gasoso
Hidrogénio . . .	2	H ₂	2g (2 × 1g)	22 ^l ,4	1g (H)	11 ^l ,2
Oxigénio . . .	2	O ₂	32g (2 × 16g)	22 ^l ,4	16g (O)	11 ^l ,2
Azoto	2	N ₂	28g (2 × 14g)	22 ^l ,4	14g (N)	11 ^l ,2
Cloro	2	Cl ₂	71g (2 × 35g,5)	22 ^l ,4	35g,5 (Cl)	11 ^l ,2
Ozono	3	O ₃	48g (3 × 16g)	22 ^l ,4	—	—
Hélio	1	He	4g (1 × 4g)	22 ^l ,4	4g (He)	22 ^l ,4
Cádmio	1	Cd	112g,4 (1 × 112g,4)	22 ^l ,4	112g,4 (Cd)	22 ^l ,4
Zinco	1	Zn	65g,4 (1 × 65g,4)	22 ^l ,4	65g,4 (Zn)	22 ^l ,4
Mercúrio . . .	1	Hg	200g,6 (1 × 200g,6)	22 ^l ,4	200g,6 (Hg)	22 ^l ,4
Fósforo	4	P ₄	124g (4 × 31g)	22 ^l ,4	31g (P)	5 ^l ,6

Problemas:

I) Quanto pesam 7 litros de ozono?

$$\text{O}_3 \dots \dots \dots \begin{array}{r} 22,4 \\ 7\text{l} \end{array} \begin{array}{l} \text{-----} \\ \text{-----} \end{array} \begin{array}{l} 48\text{g} \\ \text{xg} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 22,4 \\ 7\text{l} \end{array}} \right\} \frac{22,4}{7} = \frac{48}{\text{x}}; \text{x} = 15\text{g}$$

II) Quanto pesam 7 litros de oxigênio?

$$\text{O}_2 \dots \dots \dots \begin{array}{r} 22,4 \\ 7\text{l} \end{array} \begin{array}{l} \text{-----} \\ \text{-----} \end{array} \begin{array}{l} 32\text{g} \\ \text{xg} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 22,4 \\ 7\text{l} \end{array}} \right\} \frac{22,4}{7} = \frac{32}{\text{x}}; \text{x} = 10\text{g}$$

ou

$$\text{O} \dots \dots \dots \begin{array}{r} 11,2 \\ 7\text{l} \end{array} \begin{array}{l} \text{-----} \\ \text{-----} \end{array} \begin{array}{l} 16\text{g} \\ \text{xg} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 11,2 \\ 7\text{l} \end{array}} \right\} \frac{11,2}{7} = \frac{16}{\text{x}}; \text{x} = 10\text{g}$$

VI

FÓRMULAS DE ESTRUTURA; ISOMERIA E ALOTROPIA

FÓRMULAS DE ESTRUTURA

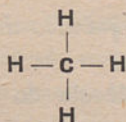
56 — A noção de valência, que tantos serviços presta para podermos escrever com facilidade as fórmulas vulgares de grande número de compostos da Química, presta serviços ainda maiores quando, por meio de fórmulas especiais chamadas fórmulas de estrutura, pretendemos distinguir compostos isómeros e representar resumidamente o comportamento químico de uma substância.

Já dissemos no capítulo III o que se entende por valência de um átomo, e no capítulo IV (pág. 109) o que são fórmulas moleculares. Sabemos, por exemplo, que as fórmulas moleculares do metano, da água e do anidrido carbónico são :

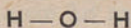


Representemos as *valências* por pequenos traços, ou **ligações**, que imaginaremos *simbolizando forças de atracção entre os diversos átomos, em direcções determinadas*. Visto que

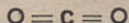
o átomo de carbono é tetravalente em relação ao hidrogénio, escreveremos :



Esta fórmula é a chamada fórmula de estrutura do metano. A fórmula de estrutura da água é:

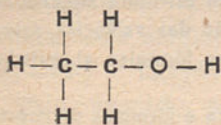


A fórmula de estrutura do anidrido carbónico mostra como as quatro valências do átomo de carbono estão satisfeitas, ou *saturadas*, pelas quatro valências dos dois átomos de oxigénio, cada um dos quais é bivalente :

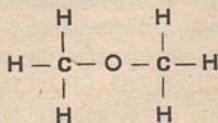


Estas fórmulas de estrutura, sempre úteis, tornam-se porém imprescindíveis na representação de compostos metâmeros, como vamos ver num caso concreto:

— O éter metílico, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, tem por fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Mas $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ é também a fórmula molecular do álcool ordinário. Como **as fórmulas moleculares são iguais**, não será possível distinguir por *novas fórmulas químicas* estes dois compostos? Visto que o átomo de carbono é quadrivalente, que o de oxigénio é bivalente e o de hidrogénio univalente, só há **dois esquemas possíveis** que se prestam a representar o modo de saturação mútua das valências



1.º esquema



2.º esquema

Qual destes dois esquemas devemos escolher para o álcool ordinário?

Só o comportamento químico do álcool e do éter metílico no-lo podem dizer.

Sabemos que na molécula do álcool ordinário, entre os 6 átomos de hidrogénio que nela entram, **há um só** que goza da propriedade de ser substituível por um átomo de sódio; quer dizer, há na molécula do álcool um átomo de hidrogénio, e só um, que tem **uma situação especial** dentro da molécula. Bastava esta consideração (mas há mais que não expusemos) para escolhermos para o álcool ordinário o 1.º esquema, visto que *na molécula do éter metílico não há nenhum átomo de hidrogénio que goze de qualquer propriedade especial em relação aos outros átomos de hidrogénio.*

Diremos então que o 1.º esquema é a **fórmula de estrutura do álcool ordinário**. Por exclusão de partes, o 2.º esquema será a **fórmula de estrutura do éter metílico**.

O álcool ordinário e o éter metílico são substâncias metâmeras que se distinguem pelas **fórmulas de estrutura** também chamadas **fórmulas de constituição** ⁽¹⁾.

Podemos representar abreviadamente as duas fórmulas de estrutura acima mencionadas do seguinte modo:



Como acabamos de ver, a escolha de uma fórmula de

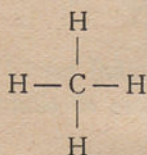
(1) Há autores que chamam fórmulas de estrutura àquelas em que é indicado explicitamente o modo de saturação das valências, reservando o nome de fórmulas de constituição para as fórmulas abreviadas, tais como $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3OCH_3 , etc.

Para outros autores, fórmulas de estrutura e fórmulas de constituição são expressões sinónimas.

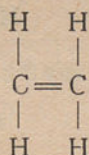
estrutura de uma substância não é feita arbitrariamente: *deve basear-se no comportamento químico dessa substância.*

— Já conhecemos as fórmulas moleculares do metano, do etileno e do acetileno, que são respectivamente CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 .

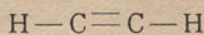
Ora, à primeira vista, parece que as valências dos átomos de carbono não estão saturadas nas duas últimas fórmulas. Mas escrevamos as três fórmulas do seguinte modo:



metano

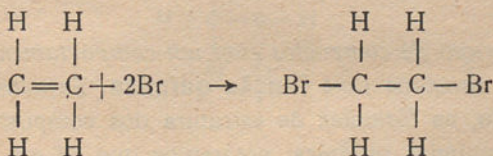


etileno



acetileno

Estes esquemas mostram-nos como as valências do carbono e do hidrogénio se encontram satisfeitas e elucidam-nos, de certo modo, como são possíveis certas transformações que os referidos compostos sofrem; por exemplo, a equação da reacção do bromo com o etileno, $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, pode escrever-se:

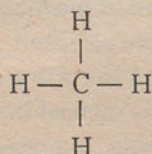


A equação, assim escrita, mostra-nos como é possível adicionar dois átomos de bromo à molécula do etileno fazendo desaparecer a ligação dupla entre os dois átomos de carbono.

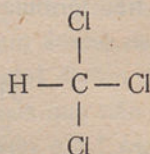
Pelo contrário, a fórmula do metano diz-nos que não há possibilidade de lhe adicionar nenhum átomo, visto que, sendo

o átomo de carbono quadrivalente, tôdas as suas valências estão saturadas pelas dos quatro átomos de hidrogénio.

E, com efeito, o metano não dá, como sabemos, produtos de adição. Só pode dar produtos de substituição; assim, por exemplo:



metano



clorofórmio

As fórmulas que mostram o arranjo dos átomos numa molécula e que resumem o comportamento químico das substâncias, chamam-se **fórmulas de estrutura**.

Os traços ou *ligações* simbolizam, como dissemos, forças de atracção que supomos existirem entre os diversos átomos em direcções determinadas.

57 — Grupos funcionais. — Já vimos no 2.º ciclo o que se entende por funções químicas e como a noção de função é de grande importância na Química, especialmente na Química orgânica.

Um grupo de compostos com um comportamento químico semelhante constitue uma **função química**. Se considerarmos, por exemplo, as fórmulas de estrutura dos compostos de uma função da química orgânica, notaremos que há em tôdas elas um grupo de átomos igualmente dispostos. Esse grupo de átomos, estreitamente relacionado com as propriedades comuns dos compostos de estrutura semelhante, caracteriza a respectiva função química e chama-se, por isso, **grupo funcional**.

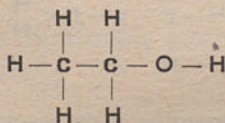
Para melhor compreendermos o que são grupos funcionais e o papel que desempenham nas fórmulas de estrutura, vamos

considerar, relacionando-as entre si, algumas funções estudadas no último ano do 2.º ciclo (1):

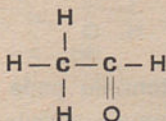
função álcool representada pelo álcool ordinário

» ácido	»	» ácido acético
» aldeído	»	» aldeído acético
» amina	»	pela etilamina
» amida	»	» acetamida
» nitrilo	»	pelo acetonitrilo.

Vimos (págs. 133 e 134) que ao álcool ordinário corresponde a fórmula de estrutura :



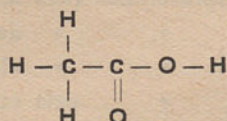
A molécula do aldeído acético pode resultar, como estudámos, da do álcool ordinário pela perda de dois átomos de hidrogénio; a sua fórmula de estrutura é (2)



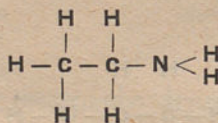
(1) Êste assunto, bem como o que já tratamos nas páginas anteriores dêste capítulo, encontra-se exposto no livro para o 2.º ciclo: *Lições de Química*. A matéria respectiva foi considerada, por despacho ministerial, como não obrigatória no 2.º ciclo. Por isso a trasladamos para êste compêndio, onde, de acôrdo com o programa do 7.º ano, tem pleno cabimento.

(2) Não cabe nos limites dêste curso, fundamentar inteiramente a transformação de $\text{CH}_3.\text{CH}_2\text{OH}$ em $\text{CH}_3.\text{CHO}$ porque, só pelo que atrás fica dito, não estamos autorizados a afirmar que a perda dos 2 átomos de hidro-

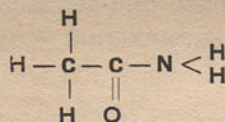
A molécula do ácido acético pode resultar da do álcool ordinário pela substituição de dois átomos de hidrogénio por um átomo de oxigénio; a sua fórmula de estrutura é



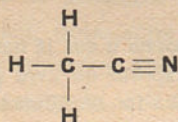
A molécula da etilamina pode resultar da do álcool ordinário pela substituição do oxidrilo pelo aminogénio; a sua fórmula de estrutura é pois:



A molécula da acetamida pode resultar da do ácido acético pela substituição do oxidrilo pelo amidogénio; a sua fórmula de estrutura é pois:

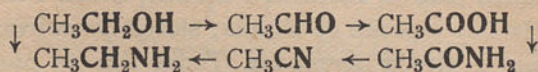


A molécula do acetonitrilo pode resultar da molécula da acetamida pela perda de uma molécula de água; a sua fórmula de estrutura é

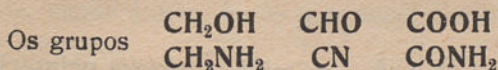


génio se opera no grupo CH_2OH e não no grupo CH_3 . Observações de natureza análoga podíamos fazer sobre a justificação de outras fórmulas de estrutura como a do ácido acético, etc.

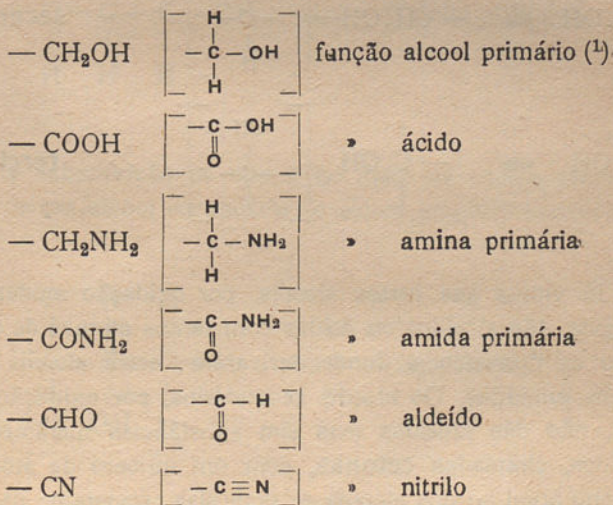
Escrevamos as seis fórmulas precedentes de uma maneira abreviada, indicando, por meio de setas, que se podem obter umas das outras como atrás ficou explicado:



Notamos que as transformações se operaram tôdas sôbre átomos situados em volta do mesmo átomo de carbono, ficando inalterado o grupo CH_3 .



chamam-se **grupos funcionais** porque *caracterizam as respectivas funções*. Assim:

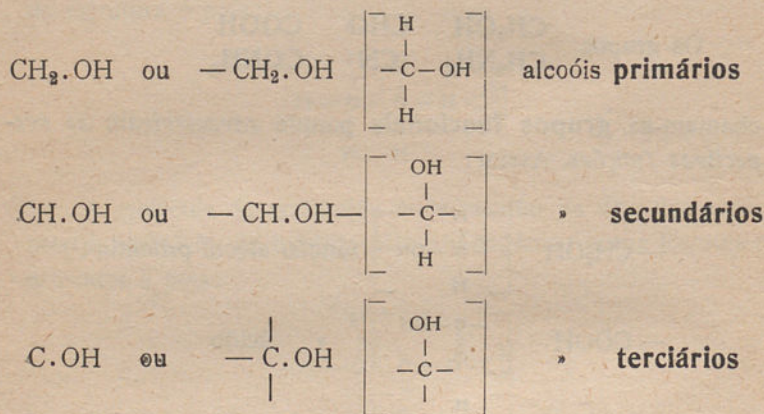


(1) Veremos a seguir por que razão tivemos de acrescentar a palavra primário à palavra álcool.

O exame destes grupos funcionais mostra-nos, por exemplo, que **as aminas estão para os alcoóis assim como as amidas estão para os ácidos.**

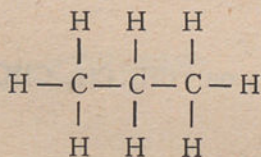
— Alcoóis primários, secundários e terciários; aldeídos e cetonas.

I— Há três espécies de alcoóis: alcoóis *primários*, alcoóis *secundários* e alcoóis *terciários*. Todos têm as propriedades gerais que caracterizam a função álcool, mas distinguem-se por propriedades especiais que não podemos referir pormenorizadamente. Os *grupos funcionais dos 3 grupos de alcoóis* são:

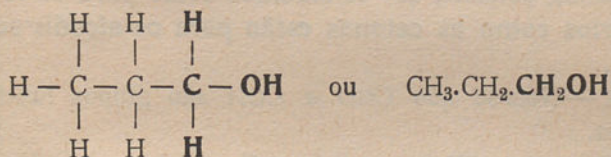


Já vimos que certos alcoóis, por oxidação moderada ou enérgica, dão aldeídos ou ácidos com tantos átomos de carbono como os dos alcoóis donde derivaram: estes alcoóis são os alcoóis primários. Os alcoóis secundários, por oxidação moderada, não dão aldeídos mas sim substâncias metâmeras dos aldeídos, chamadas **cetonas**, com um número de átomos de carbono igual ao dos alcoóis de onde elas provieram; os alcoóis terciários, por oxidação, não dão ácidos nem aldeídos ou cetonas com o mesmo número de átomos de carbono dos alcoóis respectivos.

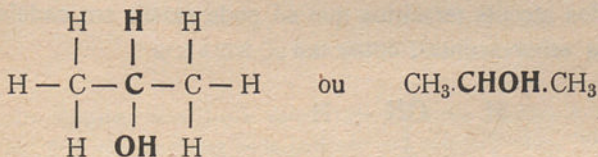
II — Consideremos, por exemplo, a fórmula de estrutura do propano :



Se substituirmos H por OH na extremidade da cadeia carbonada, temos a fórmula de um álcool primário : o álcool propílico primário :

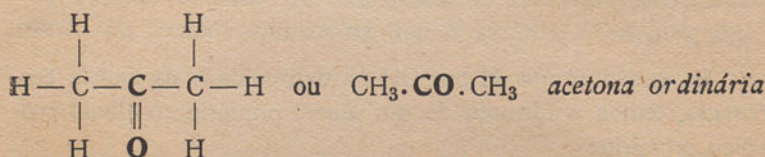
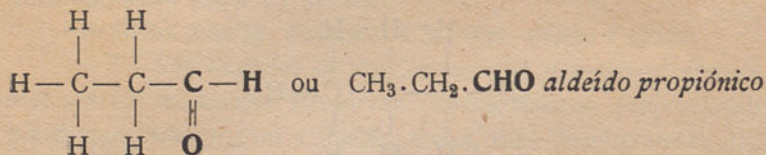


Se a substituição se operar no meio da cadeia, temos a fórmula de um álcool secundário : o álcool propílico secundário :



Suponhamos agora que o grupo funcional dos alcoóis primários ou o grupo funcional dos alcoóis secundários perde 2H : teremos as fórmulas do aldeído propiónico (propanal) e da

acetona ordinária (propanona), com os respectivos grupos funcionais CHO e CO :



Vemos, portanto, que os **aldeídos** estão para os **alcoóis primários** como as **cetonas** estão para os **alcoóis secundários**.

III — Note-se que CHO e COH são grupos funcionais distintos.

CHO ou —CH.O ou ainda — $\begin{array}{c} \text{C}-\text{H} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ é o grupo funcional

dos aldeídos.

COH ou — $\begin{array}{c} | \\ \text{C} \cdot \text{OH} \\ | \end{array}$ ou ainda — $\begin{array}{c} | \\ \text{C}-\text{O}-\text{H} \\ | \end{array}$ é o grupo funcional dos alcoóis terciários que só pode existir em cadeias carbonadas arborescentes, como em :

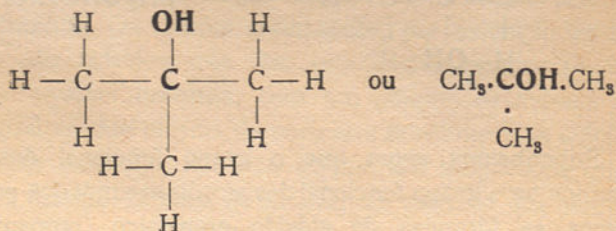
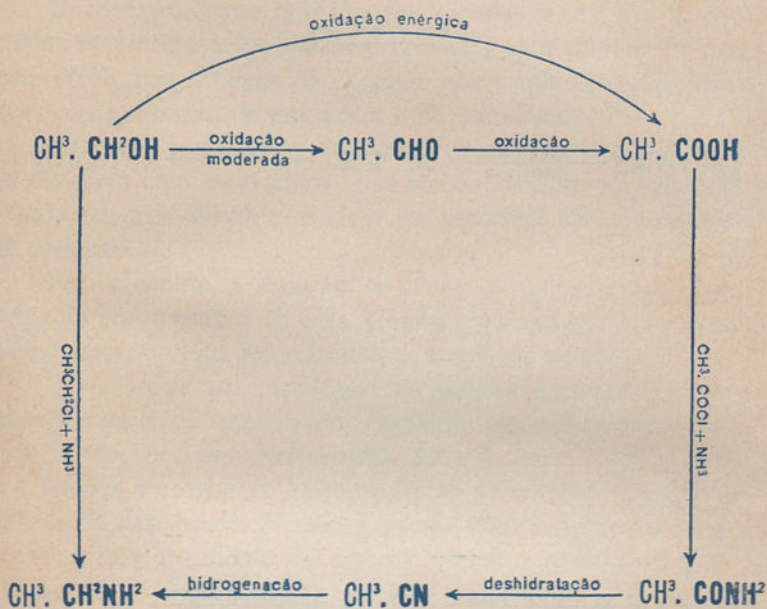


DIAGRAMA-II

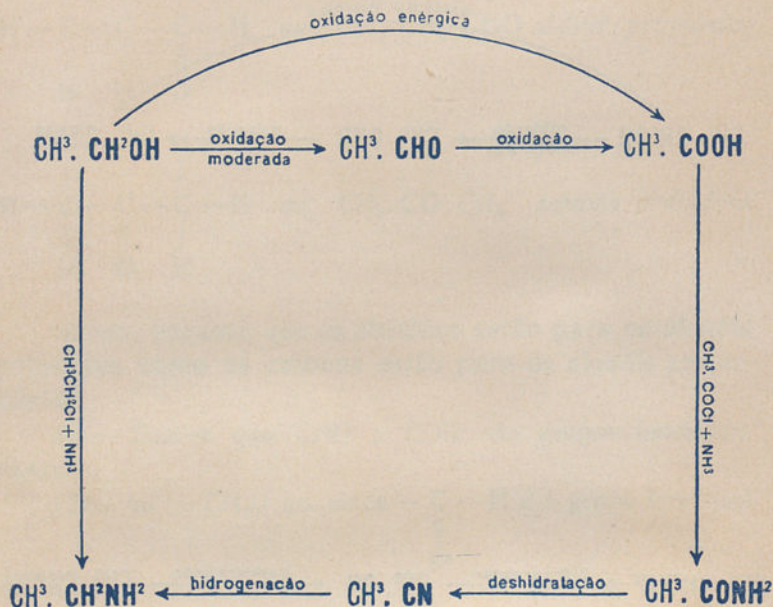


REPRODUÇÃO PROIBIDA

QUADRO SINÓPTICO

Este quadro sinóptico mostra-nos várias relações entre algumas funções da química alifática, representadas cada qual por uma substância-tipo. Dá-nos êle também, resumidamente, uma vista de conjunto da matéria estudada no 6.º ano. O mapa (dado em apêndice no fim do livro) é, de certo modo, um complemento dêste quadro.

DIAGRAMA-II



REPRODUÇÃO PROIBIDA

QUADRO SINÓPTICO

Este quadro sinóptico mostra-nos várias relações entre algumas funções da química alifática, representadas cada qual por uma substância-tipo. Dá-nos ele também, resumidamente, uma vista de conjunto da matéria estudada no 6.º ano. O mapa (dado em apêndice no fim do livro) é, de certo modo, um complemento deste quadro.

No grupo funcional dos aldeídos, o átomo de oxigénio não faz parte de nenhum oxidrilo, enquanto que no dos alcoóis terciários (e nos dos primários e secundários também) faz parte do oxidrilo.

O comportamento químico dos aldeídos e dos alcoóis terciários (e também o dos alcoóis primários e secundários) diz-nos, com efeito, que o átomo de oxigénio não ocupa situações idênticas nas moléculas de um álcool e de um aldeído.

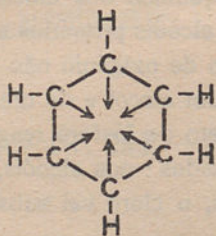
Assim, o pentacloreto de fósforo reage diferentemente com os alcoóis e com os aldeídos: nos alcoóis, o cloro vai substituir o oxidrilo; nos aldeídos, o cloro vai substituir apenas o átomo de oxigénio.

Pelo contrário, a situação do átomo de oxigénio nas moléculas de um aldeído e de uma acetona é semelhante; quer num, quer noutra, o cloro vai substituir o átomo de oxigénio.

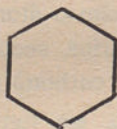
IV — Diz-se que um átomo de carbono é primário, secundário, terciário ou quaternário, conforme, na cadeia carbonada, está ligado, por ligações simples, só a 1, só a 2, só a 3 ou a 4 átomos de carbono. Assim o átomo de carbono dos grupos funcionais dos alcoóis primários, secundários e terciários, é respectivamente um átomo de carbono primário, secundário e terciário.

O quadro sinóptico junto mostra-nos várias relações entre algumas funções da química alifática, representadas cada qual por uma substância-tipo. Dá-nos êle também, resumidamente, uma vista de conjunto da matéria estudada no 6.º ano. O mapa (que inserimos em apêndice por não constituir matéria obrigatória) é, de certo modo, um complemento do quadro.

58 — Fórmula de estrutura do benzeno. — Não podemos dar, num livro elementar, as razões da escolha da seguinte fórmula de estrutura de benzeno (1):



Esta fórmula, que se adapta bem ao comportamento químico do benzeno, representa-se em geral, de uma maneira abreviada, por um simples hexágono:

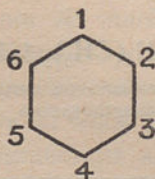


O grupo dos 6 átomos de carbono forma um núcleo muito estável, chamado **núcleo benzénico**, que passa de uns compostos para outros sem se desagregar.

Estes átomos de carbono numeram-se de 1 a 6, a-fim-de

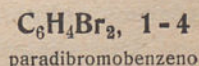
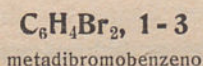
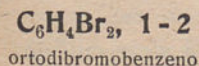
(1) Teve e tem ainda aceitação, em vários autores, a fórmula de Kekulé. Não a damos neste livro por julgarmos preferível a que adoptamos (fórmula de Armstrong) por melhor se adaptar ao comportamento químico do benzeno.

podermos distinguir facilmente certos isómeros por fórmulas de estrutura diferentes :



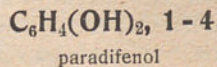
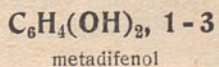
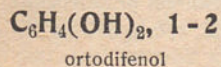
Não é indiferente substituir, por exemplo, dois átomos de hidrogénio do benzeno, por dois átomos de bromo, em quaisquer posições. Assim, substituir dois átomos em duas posições consecutivas, não é o mesmo que substituí-los noutras duas posições relativas diferentes.

Com efeito, conhecem-se 3 dibromobenzenos isómeros que se chamam ortodibromobenzeno, metadibromobenzeno e paradibromobenzeno, aos quais correspondem respectivamente as seguintes fórmulas de constituição :



O que acabamos de dizer sôbre substituições por átomos de bromo, podíamos dizer sôbre substituições por átomos de cloro, por oxidrilos, por grupos nitrados, etc.

Assim, se na fórmula do benzeno substituirmos 2H por dois oxidrilos, teremos a fórmula de um difenol. Conhecem-se 3 difenóis chamados pirocatequina, resorcina e hidroquinona, cujas fórmulas de constituição são respectivamente :



Entre os hidrocarbonetos benzênicos, são notáveis o **tolueno**, cuja fórmula racional é $C_6H_5.CH_3$, e **três xilenos metâmeros**, que se distinguem pelas suas fórmulas de constituição:

$C_6H_4(CH_3)_2, 1-2$	$C_6H_4(CH_3)_2, 1-3$	$C_6H_4(CH_3)_2, 1-4$
ortoxileno ou ortodimetil- benzeno	metaxileno ou meta- dimetilbenzeno	paraxileno ou para- dimetilbenzeno

**ISOMERIA
(METAMERIA E POLIMERIA)**

59 — Chamam-se isómeros os *compostos especificamente diferentes que têm a mesma fórmula empírica*.

O éter metílico e o álcool ordinário que *não só têm a mesma fórmula empírica mas também a mesma fórmula molecular* e que se distinguem pelas fórmulas de estrutura (1) são isómeros **metâmeros**.

O benzeno (C_6H_6) e o acetileno (C_2H_2) que *têm a mesma fórmula empírica mas fórmulas moleculares diferentes*, são isómeros **polímeros**.

São polímeros todos os hidrocarbonetos da série etilénica (olefinas) cuja fórmula geral é C_nH_{2n} ; com efeito, dividindo ambos os coeficientes por n, resulta a fórmula empírica CH_2 para todos os compostos da série.

É fácil explicar a diferença de propriedades dos compostos

(1) Nos cursos universitários se estudará que há compostos metâmeros que não se podem distinguir por fórmulas de estrutura da natureza daquelas que considerámos. Distinguem-se então por fórmulas de estrutura especiais, chamadas **fórmulas estereoquímicas** (fórmulas no espaço). É o que sucede com os ácidos lácticos que a-pesar-de possuírem propriedades diferentes, isto é, a-pesar-de serem compostos diferentes, têm iguais as fórmulas de estrutura vulgares.

polímeros, visto que sendo diferentes os pesos moleculares, são diferentes as moléculas. A molécula do benzeno, por exemplo, tem o triplo dos átomos de carbono e de hidrogénio que entram na molécula do acetileno. *As moléculas são diferentes, pelo menos, no número de átomos.*

As considerações que fizemos a respeito do estabelecimento das fórmulas de estrutura do álcool ordinário e do éter metílico, explicam também suficientemente a diferença de propriedades dos dois compostos *metâmeros*: *embora o número e qualidade dos átomos que formam cada uma das moléculas do álcool ordinário e do éter metílico sejam os mesmos, o arranjo dêesses átomos nas respectivas moléculas é muito diferente num e noutro composto.*

ALOTROPIA

60 — Uma certa massa de **oxigénio** pode transformar-se integralmente numa massa igual de **ozono**; *não há pois alteração de massa, mas o ozono tem propriedades bastante diferentes das do oxigénio*: o ozono tem um cheiro peculiar, é mais denso e é quimicamente mais activo que o oxigénio. A uma transformação dêste género dá-se o nome de **transformação alotrópica**.

O oxigénio e o ozono dizem-se **alótropos**. *A propriedade de um mesmo elemento, num dado estado físico, se apresentar sob formas diferentes, cada qual com um conjunto de propriedades privativas, tem o nome de alotropia.*

As moléculas-gramas do oxigénio e do ozono não têm o mesmo valor visto que 22¹/₄ de oxigénio pesam 32 gramas e 22¹/₄ de ozono pesam 48 gramas. Isto é, as fórmulas moleculares do oxigénio e do ozono são respectivamente O_2 e O_3 . Dizemos que o ozono é **triatómico** e o oxigénio é **diatómico**, ou, por outras palavras, que a molécula do ozono é formada

por 3 átomos e que a molécula do oxigénio é formada por 2 átomos.

O oxigénio e o ozono são **formas, modificações** ou **estados alotrópicos** do mesmo elemento.

No 2.º ciclo estudámos outros casos de alotropia a respeito do fósforo, do carbono e do enxôfre:

- 1) *fósforo ordinário e fósforo vermelho.*
- 2) *diamante, grafite e carbono amorfo.*
- 3) *enxôfre monoclinico e enxôfre ortorrômbico; enxôfre mole e enxôfre duro.*

A alotropia dos elementos poderá explicar-se pelo **arranjo** diferente dos átomos, ou até só pela diferença do **número** de átomos nas moléculas dos alótropos.

Para se explicar o facto de serem diferentes as propriedades do oxigénio e do ozono, basta considerar que é diferente o número de átomos das respectivas moléculas.

VII

EXPOSIÇÃO ELEMENTAR DA TEORIA DA DISSOCIAÇÃO ELECTROLÍTICA. HIDRÓLISE E OUTROS FACTOS ELEMENTARES EXPLICADOS PELA TEORIA DE ARRHENIUS

TEORIA DE ARRHENIUS

61 — O uso consagrou a expressão «dissociação electrolítica» para designar o fenómeno que se passa na ionização dos ácidos bases e sais em solução aquosa, parcialmente estudado no capítulo I a respeito da rubrica do programa: «iões».

É necessário porém que a palavra «*electrolítica*» não dê lugar a confusões: vimos, com efeito, que mesmo na electrólise, **é a água, e não a acção dos eléctrodos, que opera a dissociação** dos ácidos, bases e sais nos respectivos iões (1).

(1) Poderá perguntar-se, porém, como é que a água actuará nessa dissociação. Consideremos o caso do ácido clorídrico. Uma molécula neutra de gás ácido clorídrico seria a união dos dois iões, clorião e hidrogenião, que se manteriam unidos pela atracção das respectivas cargas eléctricas de sinal contrário. Ora sabemos da Electricidade que a água é, entre os líquidos e gases maus condutores da electricidade, uma substância de elevadíssimo poder indutor específico; sabemos ainda da Electricidade que a atracção de

Já dissemos o que se entende por dissociação. Recordemos que *a dissociação não é uma simples decomposição: é uma decomposição reversível*, portanto uma *decomposição limitada pelo fenómeno inverso* (1).

A exposição da teoria da dissociação electrolítica foi feita em grande parte no capítulo I. Resta agora completá-la. A parte já exposta da teoria pode resumir-se assim: *os ácidos, bases e sais em solução aquosa têm um maior ou menor número de moléculas cindidas em certos radicais que possuem cargas eléctricas de sinais contrários.*

A teoria ficará completa se acrescentarmos que *as cargas dos radicais são proporcionais às respectivas valências.*

Como chegar porém experimentalmente a esta última conclusão? É do que vamos tratar, fazendo a experiência adiante indicada.

62 — Verificação experimental da teoria de Arrhenius (última parte).

Experiência n.º 7: — *Coloquemos em série:*

1.º — *Um voltâmetro de hidrogénio (que já aprendemos a utilizar nos trabalhos práticos de Física do 6.º ano) com uma solução aquosa de ácido sulfúrico (concentração: 10 a 20 ‰).*

duas cargas eléctricas no seio de um gás ou líquido varia na razão inversa do respectivo poder indutor específico. Portanto, ao dissolvermos o gás clorídrico na água, poderíamos imaginar que a atracção entre as cargas afrouxaria de tal modo que os iões ficariam livres no seio da água.

Tal explicação dá porém lugar a objecções que não podemos agora discutir.

(1) Além da dissociação electrolítica há outras espécies de dissociação.

Quando se aquece o cloreto de amónio num espaço fechado, dá-se uma **dissociação pelo calor**. A decomposição daquele sal não é completa porque uma parte dos produtos dessa decomposição (ClH e NH₃) se recombina reconstituindo o cloreto de amónio. Tem aqui lugar, como já explicámos (pág. 23), o princípio do equilíbrio móvel,

2.º — Um voltâmetro de cobre com uma solução de sulfato de cobre (concent.: 20 a 30 %) (1).

3.º — Um voltâmetro de prata com uma solução de nitrato de prata (conc.: 15 a 30 %) (2).

4.º — Um copo com uma solução de tetracloreto de estanho (conc.: 10 a 20 %) onde mergulham duas lâminas de estanho que servem de eléctrodos (3).

5.º — Um reóstato de variação contínua, um amperímetro para regular a intensidade, e um gerador eléctrico (6 acumuladores).

Antes de começar a experiência, pesemos tôdas as lâminas que servem de cátodo (levando a pesagem até às décimas de miligrama) e tomemos nota dos respectivos pesos. Fechemos o circuito onde faremos passar uma corrente de intensidade de 0,5 a 1 ampere durante uns 10 minutos, pouco mais ou menos. Interrompida a corrente,

(1) Pode improvisar-se um voltâmetro de cobre como indica a figura junta. Em cada uma das lâminas de cobre praticam-se dois orifícios e introduzem-se nêles duas varetas de vidro como indica a figura. As duas lâminas, suspensas das varetas, metem-se dentro de um copo vulgar onde se lança o soluto.

(2) Pode improvisar-se um voltâmetro de prata análogo ao voltâmetro de cobre representado na fig. 8. Servem duas lâminas finas de prata 6×10 cm.

(3) Dispositivo análogo ao dos voltâmetros de cobre e prata improvisados. O estanho e o cloreto estânico empregados devem ser bem puros. Em geral não se conseguem, com o estanho, resultados tão concludentes como nos casos do hidrogénio, do cobre e da prata; mas como a experiência com o cloreto estânico em nada prejudica os resultados relativos aos outros electrólitos, não há inconveniente em tentá-la.

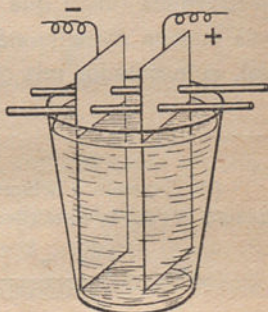


Fig. 8

tomemos nota a respeito do voltâmetro de hidrogénio: do volume v deste gás; da pressão atmosférica, H ; da distância h (medida em centímetros) entre os níveis interior e exterior da água acidulada, e, finalmente, da temperatura t da mesma água acidulada.

A partir do volume, calculemos em miligramas o pêso de hidrogénio obtido ⁽¹⁾ e determinemos também os aumentos de pêso dos três cátodos de cobre, prata e estanho, como aprendemos nos trabalhos práticos de Física a respeito do voltâmetro de cobre. Obteremos, por exemplo, pesos sensivelmente iguais aos do quadro seguinte:

Hidrogénio	3,9 miligramas	
Cobre	125	»
Prata	421	»
Estanho	117	»

Estes pesos, que foram libertados por *quantidades iguais* de electricidade (visto que os solutos foram atravessados em série pela mesma corrente eléctrica), não nos sugerem nada de especial, apresentados tais quais figuram no quadro. Mas dividamó-

(1) Supondo o volume v medido em c.c., reduz-se o volume obtido às condições normais, aplicando a fórmula

$$V_{c.c.} = \frac{v}{1 + 0,00367 t} \times \frac{H - h/12 - 0,9e}{760}$$

em que « e » é dado pela tabela junta (em função da temperatura t), e H é a pressão atmosférica em milímetros de mercúrio. Sabendo que 111,15 de hidrogénio nas condições normais pesam 1 grama, é fácil calcular, em miligramas, o pêso de hidrogénio correspondente ao volume $V_{c.c.}$.

t	e
10	9,2
12	10,5
14	12
16	13,6
18	15,5
20	17,5
22	19,8
24	22,4
26	25,3

-los todos pelo mesmo número 3,9 (pêso de hidrogénio obtido): teremos evidentemente ainda uma série de *pesos libertados, todos, por iguais quantidades de electricidade*:

Hidrogénio	1
Cobre	32
Prata	108
Estanho	30

Notaremos porém agora que estes números, considerados em abstracto, são aproximadamente os quocientes dos pesos atómicos pelas respectivas valências. Dando aos símbolos, H, Cu, Ag, Sn, as significações quantitativas abstractas conhecidas, teremos:

Hidrogénio	1 =	H
Cobre	32 = $\frac{64}{2}$ = $\frac{Cu}{2}$	
Prata	108 =	Ag
Estanho	30 = $\frac{119}{4}$ = $\frac{Sn}{4}$	

Logo as quantidades H, $\frac{Cu}{2}$, Ag, $\frac{Sn}{4}$, concretizadas em miligramas, são libertadas pela mesma quantidade de electricidade; mas isto equivale a dizer que estes pesos possuem todos, *no estado de iões*, cargas eléctricas iguais (1). Designemos quanti-

(1) Para melhor compreendermos êste assunto, consideremos o caso da electrólise do ácido clorídrico. A corrente eléctrica que passa através do electrólito, só passa na medida em que os iões, Cl^- e H^+ , primeiramente transportam, e depois perdem, as cargas eléctricas correspondentes à quan-

tativamente, pelo sinal $+$, essa carga eléctrica que possui cada um dos pesos citados: H, $\frac{\text{Cu}}{2}$, Ag, $\frac{\text{Sn}}{4}$:

	H	+
$\frac{\text{Cu}}{2}$	+
	Ag	+
$\frac{\text{Sn}}{4}$	+

Claro está que se $\frac{\text{Cu}}{2}$ possui a carga $+$, o peso Cu (duplo de $\frac{\text{Cu}}{2}$) possui uma carga dupla: $++$; do mesmo modo, Sn possui uma carga quádrupla da que possui $\frac{\text{Sn}}{4}$, isto

tidade de electricidade empregada na electrólise. O ião H^+ tem uma certa carga positiva; o ião Cl^- tem uma carga igual, mas negativa. O radical Cl dirige-se para o eléctrodo positivo com a sua carga negativa e liberta-se cedendo-lhe essa carga negativa; o radical H dirige-se para o eléctrodo negativo com a sua carga positiva e liberta-se ao ser neutralizada essa carga positiva no eléctrodo. Isto é, *tudo se passa como se houvesse uma corrente eléctrica entre os eléctrodos através do soluto, sendo os iões os transportes da electricidade*. Dizer, portanto, que uma certa quantidade x de electricidade atravessou um electrólito, libertando-se um peso p de um determinado elemento, equivale a dizer que a carga eléctrica total (do mesmo sinal) dos radicais libertados (correspondentes ao peso p libertado) é igual a essa quantidade x.

Assim, se 96500 coulombs libertam 1 g de hidrogénio, esse grama de hidrogénio possuía, *no estado iónico*, dentro do soluto, uma carga eléctrica total igual a 96500 coulombs.

Na teoria electronística, a passagem da corrente explica-se assim: um ião Cl^- leva o seu electrão ao ânodo. Este electrão passa a ser um dos electrões que seguem *pelo circuito exterior* até ao cátodo onde encontra um ião H^+ . Este capta um electrão, ficando neutro, e liberta-se o hidrogénio resultante (primeiramente atómico e depois molecular).

é, Sn possui a carga $+$ $+$ $+$ $+$. Portanto os pesos H, Cu, Ag, Sn, possuem as seguintes cargas :

H	+
Cu	$+$ $+$
Ag	$+$
Sn	$+$ $+$ $+$ $+$

Isto é, cada um dos pesos representados por H, Cu, Ag, Sn, possui uma carga proporcional à valência do respectivo elemento; assim, o átomo de cobre, que é bivalente no sulfato cúprico, tem no estado iónico uma carga dupla da do átomo de hidrogénio que é univalente; e o átomo de estanho, que é quadrivalente no cloreto estânico, possui uma carga quádrupla.

Podemos agora dar um enunciado mais completo da teoria de Arrhenius ⁽¹⁾ :

As moléculas dos ácidos, bases e sais, em solução aquosa, estão, em maior ou menor número, cindidas em certos radicais que possuem cargas eléctricas de sinais contrários, proporcionais às respectivas valências.

Os radicais com as respectivas cargas chamam-se iões.

Os hidrogeniões e os iões correspondentes aos metais das bases e dos sais, têm cargas positivas e chamam-se *catiões*; os iões correspondentes aos restantes radicais têm cargas negativas e chamam-se *aniões* ⁽²⁾.

(1) Grande sábio sueco falecido em 1925. A teoria dos iões data de 1883 e representa uma notabilíssima teoria nos domínios da Química-Física.

(2) Já atrás ficou explicada a razão por que se chamam catiões e aniões: *catiões*, por se dirigirem para o cátodo; *aniões*, por se dirigirem para o ânodo.

Pelo que fica dito, sabemos agora, por exemplo, que o ião SO_4^{--} tem uma carga negativa dupla da que possui o ião OH^- ou o ião NO_3^- .

O número de pontos e plicas, que se encontram no quadro da página 30, pode representar não só as valências dos radicais mas as cargas relativas dos diversos iões.

63 — Electrólise. — Para, numa electrólise, se libertar **1 grama de hidrogénio**, ou, de um modo geral, um equivalente-grama de um elemento ou de um radical, são precisos **96500 coulombs**, quantidade de electricidade esta que é designada muitas vezes pelo nome de **faraday** ⁽¹⁾.

O *pêso de um elemento que, na electrólise, é libertado por um coulomb* (ou ampere-segundo), tem o nome de **equivalente electroquímico** do elemento.

— Os *solutos bons condutores da corrente eléctrica* chamam-se **electrólitos**. Para que um soluto seja bom condutor da corrente eléctrica, *é necessário que a substância dissolvida esteja ionizada*. É por isso que um soluto de sacarose, ou de glucose, não é condutor da corrente; como sabemos, a sacarose e a glucose dissolvem-se sem se dissociar.

Pelo contrário, os solutos aquosos dos ácidos, bases e sais são condutores da corrente eléctrica, e são, por ela, *electrolizáveis*, porque estas substâncias se ionizam ao dissolver-se. E os referidos solutos serão tanto melhores condutores quanto maior fôr o **grau de dissociação** das substâncias dissolvidas, que significa, como vimos, a *razão entre o número de moléculas dissociadas e o número total de moléculas primitivamente dissolvidas*.

O grau de dissociação **aumenta com a diluição do soluto**.

— Na electrólise os iões não têm todos a mesma velocidade.

(1) Não confundir *faraday* com *farad*.

O hidrogenião é o mais veloz dos iões, seguindo-se-lhe o oxidrilião com uma velocidade cêrca de metade. Os outros iões são todos menos velozes que o hidrogenião e que o oxidrilião, como se vê na lista seguinte em que se encontram as velocidades de vários iões, expressas em centímetros por hora (correspondentes a solutos diluídos, à temperatura de 18°, e para uma diferença de potencial de 1 volt entre dois eléctrodos situados à distância de 1^{cm}).

H ⁺	OH ⁻	Cl ⁻	K ⁺	Cu ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻
10,8	5,5	2,12	2,05	1,6	1,6

HIDRÓLISE E OUTROS FACTOS ELEMENTARES EXPLICADOS PELA TEORIA DE ARRHENIUS
--

64—No decorrer do nosso estudo, e especialmente nos capítulos I e II, tivemos ocasião de explicar vários factos à luz da teoria iónica de Arrhenius. Citaremos os seguintes assuntos já tratados :

1.º — Os ácidos apresentam, em solução aquosa, um conjunto de propriedades que não possuem quando completamente isentos de água.

Idem, a respeito das bases.

2.º — Acidicidade e basicidade.

3.º — Ácidos fortes e fracos; bases fortes e fracas.

4.º — Neutralização dos ácidos pelas bases.

5.º — Impossibilidade de se utilizarem os métodos criométrico e ebuliométrico na determinação dos pesos moleculares dos ácidos, bases e sais em solução aquosa.

6.º — Condutibilidade eléctrica dos solutos aquosos dos ácidos, bases e sais, e não condutibilidade dos solutos de substâncias não ionizáveis.

Vamos seguidamente considerar mais os seguintes casos :

7.º — *Hidrólise dos sais* (fenómeno inverso da neutralização).

8.º — *A côr dos solutos de substâncias ionizáveis* (características físicas dos iões).

9.º — *Reacções entre iões* (características químicas dos iões).

10.º — *O avermelhamento do soluto de fenolftaleína pela acção das bases.*

65 — Estudámos no 2.º ciclo vários fenómenos, e designadamente fenómenos de hidrólise, que ficaram sem explicação adequada porque não podíamos fazer intervir, nessa altura, a teoria iónica. Mas o nosso espírito fica insatisfeito e pede uma interpretação, principalmente quando aparecem casos, à primeira vista desconcertantes e até paradoxais, como os que vamos considerar na seguinte experiência :

Experiência n.º 8: — *Tomemos 4 tubos de ensaio e dissolvamos em água, em cada um deles, uma das seguintes substâncias: sulfato cúprico (SO_4Cu), carbonato neutro de sódio (CO_3Na_2), sulfato ácido de sódio (SO_4HNa) e carbonato ácido de sódio (CO_3HNa).*

Verificaremos, com papel de tornesol, que os solutos de sulfato de cobre e de sulfato ácido de sódio apresentam reacção ácida (avermelham o papel azul), que o soluto de carbonato neutro de sódio apresenta reacção básica (azula o papel vermelho) e que o de carbonato ácido é neutro ao tornesol (nem avermelha o papel azul nem azula a papel vermelho):

Soluto de carbonato	neutro de sódio CO_3Na_2	— reacção básica
»	» sulfato neutro de cobre SO_4Cu	— reacção ácida
»	» carbonato ácido de sódio CO_3HNa	— reacção nem ácida nem básica
»	» sulfato ácido de sódio SO_4HNa	— reacção ácida

Parece paradoxal que o carbonato neutro tenha reacção básica e o carbonato ácido seja neutro ao tornesol. Por outro

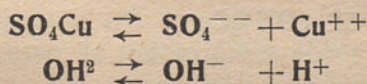
lado, o sulfato de cobre *não tem hidrogénio* algum nas suas moléculas, mas apresenta, em solução, a *reacção própria dos ácidos*; o carbonato neutro de sódio *não tem nenhum oxidrilo* nas suas moléculas, mas apresenta, em solução, a *reacção própria das bases*.

Todos estes factos são explicáveis pela teoria iónica. Os casos do **sulfato de cobre** e do **carbonato neutro de sódio** são casos interessantes de hidrólise.

— Começemos por explicar o caso mais simples: a reacção ácida do soluto do sal ácido: **SO₄HNa**.

Algumas moléculas de SO₄HNa sofrem uma primeira ionização em SO₄H⁻ e Na⁺. Mas alguns iões SO₄H⁻ sofrem uma segunda ionização em SO₄⁻⁻ e H⁺. **É pois a presença do hidrogênio H⁺ que produz a reacção ácida.**

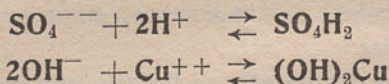
— Hidrólise do sulfato de cobre.—Algumas ⁽¹⁾ moléculas de SO₄Cu estão ionizadas em SO₄⁻⁻ e Cu⁺⁺; mas na água existem também algumas (raríssimas) moléculas de água ionizadas nos iões OH⁻ e H⁺:



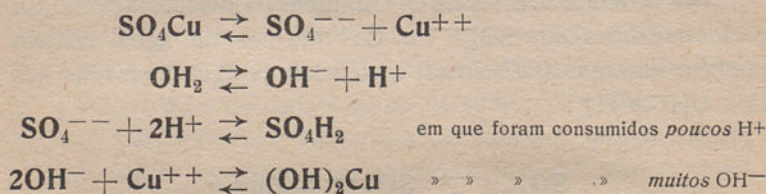
Alguns iões SO₄⁻⁻ e H⁺ (mas *muito poucos* por ser o ácido sulfúrico muito ionizável) unem-se entre si formando moléculas de ácido sulfúrico (SO₄H₂); iões OH⁻ e Cu⁺⁺ (mas *bastantes*, por ser o hidróxido cúprico pouco ionizável) unem-se também entre si formando moléculas de hidróxido cúprico (OH)₂Cu. À medida que são consumidos os iões OH⁻ e H⁺,

(1) Nem tôdas as moléculas se dissociam, por se dar o fenómeno do equilíbrio móvel $\text{SO}_4\text{Cu} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{--} + \text{Cu}^{++}$. A quantidade de sulfato de cobre dissociada é pequena.

vão-se desdobrando mais moléculas de água, e por fim é atingida a fase de equilíbrio nas duas reacções reversíveis :



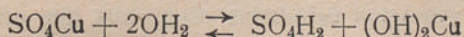
Como o número de hidrogeniões consumidos na formação de moléculas de ácido sulfúrico (ácido forte) é muito menor que o número de hidroxidiões consumidos na formação de moléculas de hidróxido cúprico (base fraca), uma vez atingidas as fases de equilíbrio, ficará havendo no soluto um excesso de hidrogeniões sôbre hidroxidiões. Resumindo :



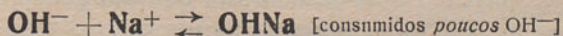
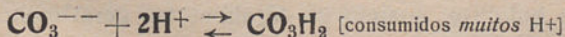
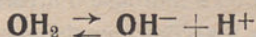
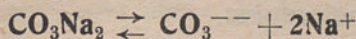
Antes de dissolvermos o sulfato de cobre, os iões H^+ e OH^- (provenientes de algumas moléculas de água dissociadas no seio da própria água) eram em número igual; depois da dissolução do sal, há um notável **excesso de hidrogeniões sôbre hidroxidiões** e por isso o soluto apresenta reacção ácida (1).

(1) Vemos agora como é complexo um soluto aquoso de sulfato de cobre. Encontram-se nêle, pelo menos, os seguintes materiais: moléculas não dissociadas de SO_4Cu , SO_4H_2 , $(\text{OH})_2\text{Cu}$ e OH_2 ; e os iões H^+ , OH^- , SO_4^{--} e Cu^{++} .

A equação vulgar que traduz a *hidrólise do sulfato de cobre* é:



— *Hidrólise do carbonato neutro de sódio.* — As considerações são, *mutatis mutandis*, inteiramente análogas às feitas a respeito do soluto de sulfato de cobre:



Agora a base (OHNa) é forte, e o ácido (CO_3H_2) é fraco: *serão consumidos poucos hidroxidiões* (na formação de OHNa) *e muitos hidrogeniões* (na formação de CO_3H_2). Haverá pois um notável **excesso de hidroxidiões sobre hidrogeniões** e por isso o soluto tem reacção básica. A equação vulgar que traduz a *hidrólise do carbonato de sódio* é:



Tanto esta equação como a que traduz a hidrólise do sulfato de cobre nos mostram que a **hidrólise** é uma *dupla decomposição em que a água é um dos factores da reacção*. Ou, como dissemos no 2.º ciclo: uma reacção em que uma substância se desdobra em duas com absorção de água.

— *Caso do carbonato ácido de sódio.* Algumas moléculas de CO_3HNa ionizam-se em CO_3H^- e Na^+ .

CO_3H^- (ao contrário de SO_4H^-) não se dissocia ⁽¹⁾ e portanto não gera hidrogeniões. Por isso o soluto de carbonato ácido de sódio é um **soluto neutro** ao tornesol.

— Os exemplos estudados dizem-nos que um sal neutro pode, em solução, ter reacção básica ou ácida, e um sal ácido pode não ter reacção ácida. Os sais básicos são em geral insolúveis e por isso os sais básicos insolúveis, a-pesar-de se chamarem básicos, não podem apresentar reacção básica.

Como se vê, **as palavras ácido, básico e neutro, aplicadas aos sais, referem-se apenas à composição e não à acção sobre os indicadores.**

— Note-se que sendo a hidrólise o inverso da neutralização e sendo as neutralizações reacções completas ou bastante completas ⁽²⁾, a hidrólise, quando se dá, dá-se em geral muito limitadamente, querendo dizer-se com isto que são geralmente muito pequenas as porções hidrolisadas de um sal.

Assim, à reacção hidrolítica do carbonato neutro de sódio



corresponde a reacção inversa da neutralização do ácido carbónico pela soda cáustica:



Esta neutralização, embora incompleta ⁽²⁾, é contudo muito mais completa que a hidrólise do carbonato de sódio.

(1) De facto dissocia-se, mas o grau de dissociação é tão pequeno que os hidrogeniões provenientes da dissociação do ião CO_3H^- não têm acção sobre o tornesol.

(2) Empregamos aqui as expressões «reacções completas ou bastante completas» no seguinte sentido: *quando, em soluto aquoso, se coloca um ácido em presença de uma base, as porções de ácido e base, não consumidas na neutralização, são ou praticamente nulas ou muito pequenas.*

66 — Côres dos solutos (*características físicas dos iões*).

Experiência n.º 9: — Tomemos 3 tubos de ensaio e deitemos, em cada um dêles, uma das seguintes substâncias: sulfato de cobre anidro (branco), brometo cúprico anidro (negro) e cloreto cúprico anidro (amarelo).

Juntemos uma pequena quantidade de água a cada um dos compostos: o primeiro soluto fica levemente azulado, o segundo pardacento carregado e o terceiro esverdeado. Juntemos depois bastante água de modo que os solutos se tornem muito diluídos: os solutos ficam agora todos azues:

Sulfato de cobre anidro, branco	}	solutos diluídos todos azues
Brometo cúprico anidro, negro		
Cloreto cúprico anidro, amarelo		

Noutros 3 tubos de ensaio dissolvamos em bastante água, e em cada um dêles, um dos seguintes compostos: sulfato de sódio, brometo de sódio, cloreto de sódio. Os solutos são todos incolores:

SO_4Na_2 , branco	}	solutos todos incolores
$BrNa$ »		
$ClNa$ »		

Vamos interpretar a experiência, começando pela parte final: os últimos três solutos são todos incolores porque os iões SO_4^{--} , Br^- , Cl^- e Na^+ são todos incolores.

Os solutos diluídos dos três sais de cobre são todos azues, porque os iões SO_4^{--} , Br^- e Cl^- são incolores (como ficou provado na parte final da experiência) e portanto os solutos ficam todos com a cor do único ião corado, o **cuprião**, que é **azul**.

Quando a água é pouca, a cor especial, pardacenta, do

soluto de brometo cúprico, seria devida à *mistura de moléculas negro-acastanhadas não dissociadas*, de brometo cúprico, com *alguns cupriões azues* provenientes das poucas moléculas já dissociadas; a *côr esverdeada* do soluto de cloreto cúprico, à *mistura de moléculas amarelas não dissociadas*, de cloreto cúprico, com os *cupriões azues* provenientes de moléculas dissociadas (1); a *côr levemente azulada* do soluto de sulfato de cobre deve provir da *mistura de moléculas brancas íntegras*, de sulfato de cobre anidro, com *alguns cupriões* de moléculas ionizadas.

— A maior parte dos iões dos sais são incolores; alguns porém têm côres especiais:

Cu^{++}	cuprião	azul
Cr^{+++}	cromião	violeta
Co^{++}	cobaltião	côr de rosa
MnO_4^-	permanganatião	côr de púrpura
CrO_4^{--}	cromatião	amarelo
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$	dicromatião	alaranjado

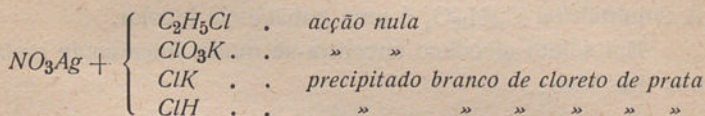
— Se num soluto aquoso se encontram moléculas não dissociadas de várias substâncias, e iões de moléculas dissociadas, a côr final do soluto é a côr resultante da combinação das várias côres das moléculas e dos iões.

67 — Reações entre iões (Propriedades químicas específicas dos iões).

Experiência n.º 10: — *Tomemos 4 tubos de ensaio e dissolvamos em água, em cada um deles, uma das seguintes substâncias:* cloreto de etilo (pouco solúvel), clorato de potássio, cloreto de potássio e ácido clorídrico.

(1) Modernamente, dá-se outra explicação do facto, mas também baseada na formação de certos iões corados (iões complexos).

Deitemos depois, em cada um dos tubos, um soluto de nitrato de prata. Só nos dois últimos se obtém um precipitado branco de cloreto de prata:



A explicação é fácil. O cloreto de etilo dissolve-se (embora pouco) mas não se dissocia; o clorato de potássio dissocia-se nos iões ClO_3^- e K^+ , o cloreto de potássio nos iões Cl^- e K^+ , e o ácido clorídrico nos iões Cl^- e H^+ .

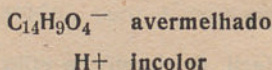
O cloro entra nos 4 compostos, mas quando estes se dissolvem na água, só os dois últimos geram o clorião Cl^- . O nitrato de prata gera o argentião Ag^+ . Ora tanto o clorião como o argentião têm propriedades específicas que nem todo o cloro, nem tôda a prata, possuem. Uma propriedade específica do clorião é combinar-se com o argentião (e também com Hg^+ , Pb^{++} , Au^+ e Tl^+) para formar *moléculas insolúveis de cloreto de prata* (e também moléculas insolúveis dos cloretos mercuroso, auroso, taloso e de chumbo — as dêste, insolúveis só a frio). Esta propriedade do clorião, Cl^- , não pertence aos átomos de cloro existentes nas moléculas do cloreto de etilo; por outro lado, também, quando uma molécula de clorato de potássio se dissocia no cloratião ClO_3^- e no kalião K^+ , o cloro do cloratião (ClO_3^-) não possui as propriedades do clorião (Cl^-). Por isso, o nitrato de prata nenhuma acção tem sobre os solutos de cloreto de etilo e clorato de potássio.

— **Ao mesmo elemento podem corresponder iões especificamente diferentes.** Assim, o mercurosião Hg^+ (univalente) é muito diferente do mercuriãio Hg^{++} (bivalente): o primeiro (Hg^+) é precipitado pelo clorião, dando moléculas *insolúveis* de cloreto mercuroso; o segundo (Hg^{++}) não é precipi-

tado pelo mesmo clorídeo. É fácil explicar a *diferença de propriedades dos dois iões de mercúrio* atendendo a que *um tem uma carga eléctrica dupla da do outro*.

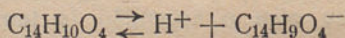
68 — Acção dos solutos das bases sobre o soluto de fenolftaleína. — A fenolftaleína $C_{14}H_{10}O_4$ é uma substância incolor.

Em soluto alcoólico encontra-se muito fracamente ionizada nos dois iões:



Portanto, um soluto de fenolftaleína é *praticamente incolor*, porque a quantidade de iões avermelhados, nêle existentes, é insignificante. Mas lancemos-lhe, *pouco a pouco*, um soluto de uma base convenientemente ionizada. Os hidroxidiões da base combinam-se com os poucos hidrogeniões provenientes da ionização da fenolftaleína.

Nestas condições, desfeito o equilíbrio da reacção reversível,



uma nova porção de moléculas de fenolftaleína se ionizam produzindo mais iões corados, **que não são consumidos**, e mais iões incolores H^+ . *Mas estes continuam a combinar-se com os hidroxidiões do soluto básico*, provocando uma nova dissociação de moléculas de fenolftaleína e um conseqüente aumento de iões avermelhados, $C_{14}H_9O_4^-$.

Dêste modo, os iões avermelhados vão aumentando cada vez mais, até que conseguem dar ao soluto a côr dêles.

Quanto mais forte fôr a base, mais avermelhada se tornará a solução.

Se a fenolftaleína se encontra em soluto ácido, as primeiras porções da base são destinadas a neutralizar o ácido, e portanto só as porções adicionadas depois da neutralização do ácido provocam o fenómeno atrás descrito.

VIII

IDEIA GERAL DA CLASSIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS; CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA DE MENDELEIEFF; NOÇÃO DE NÚMERO ATÓMICO

CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA DE MENDELEIEFF

69 — *Ideia geral de classificação dos elementos.* — Já conhecemos do 2.º ciclo a classificação dos elementos em metais e metalóides, a classificação de uns e outros em monovalentes, bivalentes, trivalentes, etc., o agrupamento de alguns metalóides numa família chamada dos elementos halogéneos e o agrupamento de alguns metais nas três famílias dos metais alcalinos, alcalino-terrosos e terrosos.

— Porém, a-pesar-das críticas de que foi alvo, ainda não apareceu até hoje um sistema geral de classificação tão notável como o do grande sábio russo **Mendeleieff** (1870). Neste sistema, as propriedades dos elementos pareciam estar intimamente relacionadas com os respectivos pesos atômicos de uma maneira periódica, e por isso desde há muito se suspeitava de que entre todos os elementos havia um verdadeiro parentesco que os tornava membros de uma grande família com o mesmo fundo

estrutural. Se a conclusão não pudesse conter-se inteiramente nas premissas e fôsse qual fôsse o grau de inexactidão das mesmas, a verdade é que — sabe-se hoje — assim como tôdas as substâncias são formadas por um número restrito de elementos, também todos os elementos são constituídos por um número ainda mais restrito de corpúsculos: *protões* e *electrões* (1).

Se ainda há uns 40 anos, por deficiência de conhecimentos que hoje possuímos, se olhava com tôdas as reservas o sistema de classificação concebido por Mendeleieff, hoje, depois das descobertas de **Moseley** (2) em 1913, êle assumiu, embora modificado e devidamente interpretado, tôda a importância que verdadeiramente lhe é devida. É que, *só depois da contribuição do jovem sábio inglês, ficou assente, de um modo definitivo, a verdadeira ordem de sucessão dos elementos no quadro da classificação periódica.*

— O quadro que vamos considerar não é o quadro primitivo de Mendeleieff, que não compreendia os gases raros e outros elementos desconhecidos no seu tempo.

Dispondo todos os elementos por ordem crescente — com raras excepções (3) — dos pesos atômicos, notaremos que *as*

(1) Parece que, segundo as mais modernas descobertas, deveríamos antes dizer: neutrões, positões e negatões (sendo aqui negatão sinónimo de electrão).

Com efeito, o protão seria formado pela associação de um corpúsculo neutro (neutrão) com um corpúsculo positivo (positão).

O positão teria uma carga eléctrica positiva igual, em valor absoluto, à carga negativa do electrão.

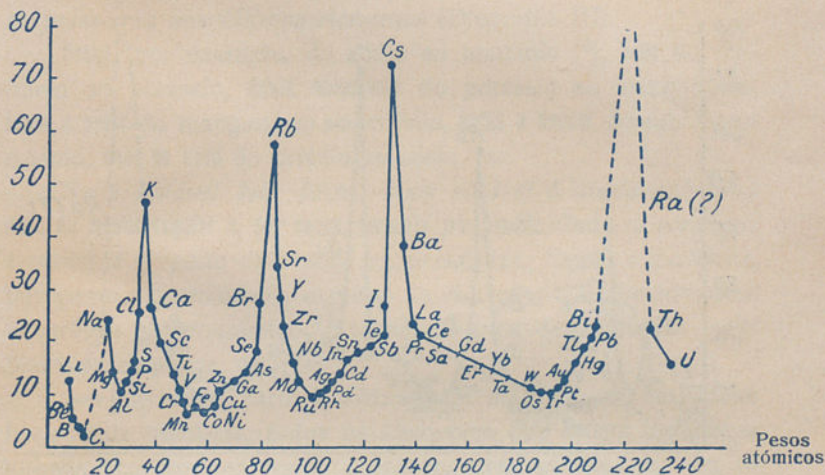
(2) Moseley, jovem sábio inglês, já célebre aos 25 anos, morreu numa trincheira dos Dardanelos em 1915 durante a Grande Guerra, com 28 anos de idade apenas.

(3) Para se evitarem certas anomalias é necessário trocar a ordem do potássio e do árgon, do níquel e do cobalto, do telúrio e do iodo, do tório e do protactínio.

O potássio, a-pesar-de ter um peso atômico inferior ao do árgon, tem

DIAGRAMA-III

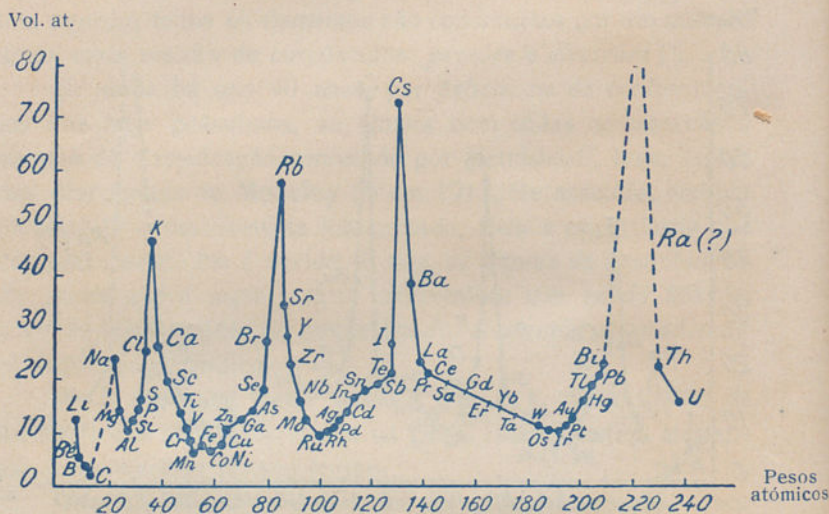
Vol. at.



**VARIAÇÃO DO VOLUME ATÔMICO COM O PÊSO ATÔMICO
(SEGUNDO NERNST)**

O valor do volume atômico (quociente do peso atômico pela densidade do elemento no estado sólido) desce, por exemplo, do sódio ao alumínio, sobe do alumínio ao potássio, desce novamente do potássio ao manganês, torna a subir do manganês ao rubídio, torna a descer do rubídio ao rutênio, sobe de novo do rutênio ao césio, etc.

DIAGRAMA-III



**VARIAÇÃO DO VOLUME ATÔMICO COM O PÊSO ATÔMICO
(SEGUNDO NERNST)**

O valor do volume atômico (quociente do pêso atômico pela densidade do elemento no estado sólido) desce, por exemplo, do sódio ao alumínio, sobe do alumínio ao potássio, desce novamente do potássio ao manganês, torna a subir do manganês ao rubídio, torna a descer do rubídio ao rutênio, sobe de novo do rutênio ao césio, etc.

propriedades não variam de elemento para elemento sempre no mesmo sentido.

Por exemplo, o **volume atómico** dos elementos no estado sólido (1) (quociente do pêso atómico pela densidade no estado sólido) *não aumenta sempre (ou não diminui sempre) desde os primeiros aos últimos elementos* (Diagrama III).

Desce, por exemplo, do sódio ao alumínio (2), sobe do alumínio ao potássio, desce novamente do potássio ao manganésio, torna a subir do manganésio ao rubídio, torna a descer do rubídio ao ruténio, sobe de novo do ruténio ao cézio, etc.

Se é notável este facto, mais notável é ainda que uma mais ou menos regular e, por vezes, paralela periodicidade se verifique também a respeito de outras propriedades, físicas e químicas, tais como a fusibilidade, o ponto de ebulição, o brilho metálico, o carácter electroquímico, a tendência para determinadas combinações químicas, etc.

— Pondo de parte o hidrogénio, coloquemos, em linhas horizontais paralelas, todos os elementos por ordem dos pesos atómicos crescentes (com as excepções atrás referidas) atendendo ao seguinte:

Comecemos a seriação dos elementos *desde o hélio ao*

de colocar-se depois d'este elemento; idem, para os outros três pares de elementos citados.

Adiante daremos uma explicação do facto.

(1) Sob o ponto de vista prático, volume atómico de um elemento, **no estado sólido**, é o volume, expresso em centímetros cúbicos, ocupado pelo seu átomo-grama, no estado sólido. Designando o volume atómico no estado sólido por V , e o átomo-grama por A , a densidade do elemento *no estado sólido* (portanto a densidade referida à água) será, por definição,

$$d = \frac{A}{V} \text{ donde } V = \frac{A}{d}.$$

(2) Do lítio ao sódio, há elementos cuja densidade no estado sólido é difícil de determinar, por não serem facilmente solidificáveis. Não sendo determinável a densidade, não é determinável o correspondente volume atómico.

árgon iniciando uma nova linha horizontal quando encontrarmos um elemento semelhante ao primeiro da linha anterior; assim:

He hélio	Li lítio	Be berílio	B boro	C carbono	N azoto	O oxigênio	F flúor
Ne néon	Na sódio	Mg magnésio	Al alumínio	Si silício	P fósforo	S enxôfre	Cl cloro

A
árgon

Recordemos que o hélio, o néon e o árgon são gases raros da atmosfera semelhantes entre si.

Depois do árgon (*veja-se o mapa junto*) temos de preencher duas linhas horizontais antes de chegarmos ao cripton, deixando vago o primeiro lugar da segunda destas duas linhas por baixo do árgon; faremos a mesma coisa entre o cripton e o xénon. Entre o xénon e o rádon, além de deixarmos vagos o lugar por baixo do xénon e a casa 85, temos de agrupar as terras raras e dar-lhes a situação especial que o mapa indica. Depois do rádon, deixaremos vaga a casa 87.

— Os elementos de uma mesma linha horizontal constituem uma **série** e os elementos de uma mesma coluna constituem um **grupo**. Cada uma das três primeiras séries constitui um **período**, bem como cada um dos três pares de séries seguintes; a última série constitui também um período (*consulte-se o mapa*).

Os grupos são nove e numeram-se de zero a oito.

— No mapa encontra-se o quadro completo até ao urânio com excepção de dois elementos que devem existir, embora ainda sejam desconhecidos (1). Ao lado do nome e símbolo do elemento encontra-se o número de ordem.

(1) O autor deste compêndio leu, não há muito tempo (mas bastantes anos depois de uma primeira notícia sobre o caso), um artigo, numa revista

SISTEMA PERIÓDICO DOS ELEMENTOS

PERÍODOS	GRUPO 0	GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4	GRUPO 5	GRUPO 6	GRUPO 7	GRUPO 8			
I — 1.º PEQUENO PERÍODO	0? (Neutrão?)? <i>(1,00??)</i>	1. Hidrogénio — H <i>1,0078</i>										← 1.ª SÉRIE
II — 2.º PEQUENO PERÍODO DE OITO ELEMENTOS	2. Hélio — He <i>4,002</i>	3. Lítio — Li <i>6,940</i>	4. Berílio — Be <i>9,02</i>	5. Boro — B <i>10,82</i>	6. Carbono — C <i>12,01</i>	7. Azoto — N <i>14,008</i>	8. Oxigénio — O <i>16,0000</i>	9. Flúor — F <i>19,00</i>				← 2.ª »
III — 3.º PEQUENO PERÍODO DE OITO ELEMENTOS	10. Neo — Ne <i>20,183</i>	11. Sódio — Na <i>22,997</i>	12. Magnésio — Mg <i>24,32</i>	13. Alumínio — Al <i>26,97</i>	14. Silício — Si <i>28,06</i>	15. Fósforo — P <i>31,02</i>	16. Enxofre — S <i>32,06</i>	17. Cloro — Cl <i>35,457</i>				← 3.ª »
IV — 1.º GRANDE PERÍODO DE 18 ELEMENTOS	18. Argo — A <i>39,944</i>	19. Potássio — K <i>39,096</i>	20. Cálcio — Ca <i>40,08</i>	21. Escândio — Sc <i>45,0</i>	22. Titânio — Ti <i>47,90</i>	23. Vanádio — V <i>50,95</i>	24. Crómio — Cr <i>52,01</i>	25. Manganésio — Mn <i>54,93</i>	26. Ferro — Fe <i>55,84</i>	27. Cobalto — Co <i>58,94</i>	28. Níquel — Ni <i>58,69</i>	← 4.ª »
	██████████	29. Cobre — Cu <i>63,57</i>	30. Zinco — Zn <i>65,38</i>	31. Gálio — Ga <i>69,72</i>	32. Germânio — Ge <i>72,60</i>	33. Arsénio — As <i>74,91</i>	34. Selénio — Se <i>78,96</i>	35. Bromo — Br <i>79,916</i>				← 5.ª »
V — 2.º GRANDE PERÍODO DE 18 ELEMENTOS	36. Cripto — Kr <i>83,7</i>	37. Rubídio — Rb <i>85,44</i>	38. Estrôncio — Sr <i>87,63</i>	39. Ítrio — Y <i>88,92</i>	40. Zircónio — Zr <i>91,92</i>	41. Nióbio — Nb <i>92,91</i>	42. Molibdénio — Mo <i>96,0</i>	43. Masúrio — Ma —	44. Ruténio — Ru <i>101,7</i>	45. Ródio — Rh <i>102,91</i>	46. Paládio — Pd <i>106,7</i>	← 6.ª »
	██████████	47. Prata — Ag <i>107,880</i>	48. Cádmio — Cd <i>112,41</i>	49. Índio — In <i>114,76</i>	50. Estanho — Sn <i>118,70</i>	51. Antimónio — Sb <i>121,76</i>	52. Telúrio — Te <i>127,61</i>	53. Iodo — I <i>126,921</i>				← 7.ª »
VI — 3.º GRANDE PERÍODO DE 32 ELEMENTOS	54. Xenó — Xe <i>131,3</i>	55. Césio — Cs <i>132,91</i>	56. Bário — Ba <i>137,36</i>	57 } Terras raras a } <i>138,9 a 175,0</i> 71 }	72. Háfnio — Hf <i>178,6</i>	73. Tantálio — Ta <i>180,88</i>	74. Tungsténio — W <i>184,0</i>	75. Rénio — Re <i>186,31</i>	76. Ósmio — Os <i>191,5</i>	77. Iridio — Ir <i>193,1</i>	78. Platina — Pt <i>195,23</i>	← 8.ª »
	██████████	79. Ouro — Au <i>197,2</i>	80. Mercúrio — Hg <i>200,61</i>	81. Tálho — Tl <i>204,39</i>	82. Chumbo — Pb <i>207,21</i>	83. Bismuto — Bi <i>209,00</i>	84. Polónio — Po <i>210,0</i>	85. ██████████				← 9.ª »
VII — PERÍODO DE SETE (OU MAIS) ELEMENTOS	86. Rádon — Rn <i>222,0</i>	87. ██████████	88. Rádho — Ra <i>226,50</i>	89. Actínio — Ac cêrca de <i>227</i>	90. Tório — Th <i>232,12</i>	91. Protactínio — Pa <i>231</i>	92. Urânio — U <i>238,07</i>					← 10.ª »

TERRAS RARAS

57. Lantânio — La <i>138,92</i>	58. Cério — Ce <i>140,13</i>	59. Praseodímio — Pr <i>140,92</i>	60. Neodímio — Nd <i>144,27</i>	61. Florêncio — Fl —	62. Samário — Sa <i>150,43</i>	63. Európio — Eu <i>152,0</i>	64. Gadolínio — Gd <i>156,9</i>	65. Têrbio — Tb <i>159,2</i>	66. Disprósio — Dy <i>162,46</i>	67. Hólmio — Ho <i>163,5</i>	68. Erbio — Er <i>167,64</i>	69. Túlio — Tu <i>169,4</i>	70. Itérbio — Yb <i>173,04</i>	71. Lutécio — Lu <i>175</i>
------------------------------------	---------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	-------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------

8

← 1.^a SÉRIE

← 2.^a »

← 3.^a »

← 4.^a E 5.^a SÉRIES

← 6.^a E 7.^a »

← 8.^a E 9.^a »

← 10.^a SÉRIE

b) embora o hidrogénio devesse
o quadro contém pois 10 séries,

(este ponto de vista).

Segundo os dados de uma recente descoberta, poderá talvez inscrever-se no grupo zero (antes do próprio hidrogénio, cujo número de ordem é 1) uma radiação que poderá considerar-se como um novo elemento. Um corpúsculo dessa radiação tem um pêso praticamente igual ao pêso do átomo de hidrogénio e seria considerado como um novo átomo chamado **neutrão**. O neutrão teria o número de ordem zero (visto que não entra na sua constituição nenhum electrão — e portanto, nenhum electrão planetário) e deveria colocar-se no grupo zero, pois que, se fôr possível isolá-lo, há razões para crêr que se assemelhe aos gases raros da atmosfera.

70 — Examinemos o nosso quadro com atenção. Notaremos:

A) Desde o grupo 1.^o ao grupo 7.^o podemos considerar, em cada grupo, dois **sub-grupos**; por exemplo:

Primeiro sub-grupo do grupo 1.^o . . . Li, Na, K, Rb, Cs.
 Segundo » » » » » . . . Cu, Ag, Au.

Os nove elementos (Fe, Co, Ni — Ru, Rh, Pd — Os, Ir, Pt) formam no nosso quadro o grupo 8.^o com três sub-grupos; há, porém, expositores que fazem, dêstes sub-grupos, os grupos: 8.^o, 9.^o e 10.^o.

B) Partindo do hélio: o primeiro elemento, que se encontra semelhante àquele, é o néon, e a seguir o árgon; depois do árgon, o primeiro elemento semelhante é o cripton, a seguir o xénon e depois o rádon.

Ora do hélio ao néon exclusive, há 8 elementos, e idem do néon ao árgon; mas depois, a partir do árgon, temos de percorrer 18 elementos para encontrarmos o elemento seme-

de certa responsabilidade, que dava como descobertos os dois elementos que faltam (casas 85 e 87). Depois disso, porém, não viu mais qualquer referência ao assunto. A primeira notícia sôbre a problemática descoberta atribuía aos dois novos elementos os nomes de Alabâmio e Virgíno (em honra dos dois estados dos Estados-Unidos, Alabama e Virgínia).

Espera-se que um dêesses elementos (casa 85) seja semelhante ao Césio (Eka-césio) e o outro (casa 87) seja semelhante ao iodo (Eka-iodo).

lhante, cripton; idem, do cripton ao xénon; a seguir, temos de percorrer 32 elementos (apenas 31 são conhecidos) para encontrarmos o elemento semelhante ao xénon, isto é, o rádon.

Aquela série de 8 elementos primeiramente considerada constitui um *período de 8 elementos*; a série seguinte, idem; as duas séries a seguir constituem um *período de 18 elementos*; as duas séries que vêm depois, idem; a ante-penúltima e penúltima séries constituem um novo *período de 32 elementos*.

No nosso quadro consideramos sete períodos: os três primeiros são **pequenos períodos**, os três seguintes são **grandes períodos**. O primeiro período é formado por um só elemento (ou dois, no caso de incluirmos o neutrão). O último período é formado por 6 elementos conhecidos (1).

C) Não é só o volume atômico que varia periodicamente. Por exemplo, a valência em relação ao hidrogénio é zero no hélio, sobe a um valor máximo 4 no carbono, desce a zero no néon, torna a subir a 4 no silício, torna a descer a zero no árgon, etc.

D) Para respeitar certas analogias, que adiante serão consideradas, foi preciso:

- a) *em 4 casos, alterar a ordem dos pesos atômicos crescentes dos elementos. (Troca de K e A; de Ni e Co; de I e Te; de Pa e Th; estes elementos não ficaram dispostos, portanto, pela ordem crescente dos seus pesos atômicos).*
- b) *admitir duas lacunas respeitantes a dois elementos que devem existir mas que não se descobriram ainda.*
- c) *deixar vagos os lugares (2) por baixo do árgon, do*

(1) Além do elemento da casa 87, poderão vir a descobrir-se outros elementos (Instáveis) para cima da casa 92.

(2) Estes lugares são os que, no mapa do quadro da classificação periódica, estão assinalados com traços largos negros; estes lugares não estão nas mesmas condições das casas 85 e 87, porque estas casas corres-

crípton e do xénon. Digamos, desde já, que estes lugares não poderão vir a ser preenchidos (adiante veremos a razão).

- d) *admitir, quando Mendeleieff concebeu o seu sistema, muitas mais lacunas respeitantes a elementos que então eram desconhecidos.*
- e) *agrupar, e por assim dizer colocar num mesmo lugar, 15 elementos — conhecidos pelo nome de terras raras.*

Adiante explicamos a razão de algumas destas anomalias.

71 — O quadro foi organizado de modo que os elementos do mesmo grupo ou sub-grupo fôsem semelhantes. Organizado tal como hoje se encontra, vejamos se realmente os elementos do mesmo grupo, ou de um mesmo sub-grupo, são análogos. Consideremos alguns exemplos :

- a) *Grupo zero (He, Ne, A, Kr, Xe, Rn) — gases nobres, avalentes, inertes, de temperaturas de fusão muito baixas.*
- b) *Sub-grupo do grupo 1.^o (Li, K, Na, Rb, Cs) — metais alcalinos, univalentes, de elevado volume atómico ⁽¹⁾ (vol. at. máximo dentro do respectivo período).*
- c) *Sub-grupo do grupo 1.^o (Au, Ag, Cu) — metais de alta condutibilidade eléctrica e térmica.*
- d) *Sub-grupo do grupo 2.^o (Ra, Ba, Sr, Ca, Mg, Be) — metais alcalino-terrosos bivalentes.*
- e) *Sub-grupo do grupo 7.^o (F, Cl, Br, I) — família dos elementos halogéneos, metalóides univalentes.*

pondem a elementos por descobrir e aquêles lugares não poderão vir a ser ocupados por não lhes corresponder nenhum número atómico. Adiante voltamos a falar dêste assunto.

(1) Quociente do pêso atómico pela densidade no estado sólido,

Ao lado destas, podíamos citar mais analogias em outros grupos e sub-grupos, mas há também casos de anomalias que estão por explicar.

— Vimos atrás que na organização do quadro da classificação periódica foi preciso, por um lado, trocar a ordem *dos pesos atômicos crescentes de alguns elementos*, e por outro lado, **deixar vagos alguns lugares**. Porquê? Porque a organização do quadro obedeceu ao princípio de que os elementos do mesmo grupo ou sub-grupo deviam ser semelhantes; isto é, deviam ser análogos os elementos da mesma coluna.

Quando Mendeleieff concebeu o seu sistema de classificação periódica, *não preencheu, por exemplo, a casa 21 pelo titânio* (que hoje ocupa a casa 22 — consulte o mapa) *porque o titânio era análogo ao carbono e silício, e não ao alumínio; de facto, veio a descobrir-se mais tarde um elemento novo, chamado escândio, que hoje ocupa, e bem, a casa 21* (então vaga) *no grupo do alumínio* (1).

Não se conheciam também outros elementos, tais como o gálio, o germânio, o masúrio, o florêncio, o háfnio, o rénio, o polónio, etc. (*que hoje ocupam lugares que então estavam vagos*).

As lacunas do quadro estão hoje quasi totalmente preenchidas. **Falta preencher as casas 85 e 87**, podendo, num futuro mais ou menos próximo, vir a ser preenchidas. Há porém, três lugares (por baixo do árgon, cripton e xénon) que não poderão vir a ser preenchidos, pela simples razão de que os números de ordem que lhes caberiam (*números atômicos*), pertencem já a elementos que têm êsses mesmos números de ordem e ocupam lugares que de modo nenhum correspondem

(1) Mendeleieff chegou a *descrever com exactidão* elementos que só mais tarde foram descobertos, porque «sabia» que deviam vir a ocupar determinadas casas vagas.

aos lugares desocupados do grupo zero. Por exemplo, a platina, cujo número de ordem é 78, não podia vir nunca para baixo do xénon antes do ouro (cujo número de ordem é 79). Fica pois antes do ouro, sim, mas não por baixo do xénon (veja-se o mapa).

72 — O quadro de Mendeleieff e a determinação ou correcção de pesos atômicos. — Compreende-se o partido que se poderia tirar do quadro de Mendeleieff, na determinação ou correcção de um pêso atômico sôbre que houvesse dúvidas.

— *Suponhamos que havia dúvidas sôbre o pêso atômico do silício, de que conhecíamos, porém, um número proporcional.*

Sabemos que um número proporcional do silício é 7,015. O pêso atômico deveria ser 7,015 ou um múltiplo dêste número. **Entre os valores possíveis, escolheríamos aquêle que mais se aproximasse de um valor que situasse o elemento num lugar conveniente no quadro de Mendeleieff, e rejeitaríamos os restantes.** Por exemplo, rejeitaríamos o valor $14,03 = 2 \times 7,015$ que iria colocar o silício entre o azoto e o oxigénio (consulte-se o mapa).

Pelo contrário, o valor $28,06 = 4 \times 7,015$ levar-nos-ia a situarmos o silício entre o alumínio (26,97) e o fósforo (31,02) ficando, assim, por baixo do carbono, lugar em que fica perfeitamente situado; o mesmo não sucederia, porém, com o valor 7,015 ou com os múltiplos de 7,015 diferentes de 28,06.

— Consideremos agora *um caso em que o sistema de Mendeleieff contribuiu para se acharem os verdadeiros valores de pesos atômicos que tinham sido mal determinados nas primeiras investigações.*

Pelas primeiras determinações dos pesos atômicos do ósmio, do irídio e da platina, estes três elementos deveriam colocar-se pela seguinte ordem dos pesos atômicos crescentes :

irídio (197) platina (198) ósmio (199).

Seguindo esta ordem (veja-se o mapa da classificação

periódica) o irídio ficaria por baixo do rutênio, a platina por baixo do ródio e o ósmio por baixo do paládio :

rutênio	ródio	paládio
irídio	platina	ósmio.

Mas as semelhanças do ósmio são com o rutênio e não com o paládio; por sua vez, as semelhanças da platina são com o paládio e não com o ródio.

Portanto, **para respeitar as analogias, os três elementos deviam ser dispostos por outra ordem: ósmio, irídio, platina:**

rutênio	ródio	paládio
ósmio	irídio	platina.

Sugeridas pelo sistema de Mendeleieff, fizeram-se investigações mais rigorosas que tiveram como resultado o reconhecer-se que **as primeiras determinações dos pesos atômicos estavam erradas** e que os três metais deviam dispor-se pela ordem que hoje têm: ósmio, irídio, platina.

Os pesos atômicos verdadeiros são, como se sabe :

191,5	para o ósmio
193,1	» o irídio
195,23. . . .	» a platina

NOÇÃO DE NÚMERO ATÔMICO

73 — Já dissemos que o primitivo quadro de Mendeleieff diferia bastante do quadro que hoje adoptamos.

Mendeleieff concebeu o seu sistema supondo que os elementos deviam ser dispostos por ordem crescente dos pesos

atómicos e daí provieram várias anomalias que no seu tempo ficaram sem explicação.

Sabemos hoje que os elementos devem ser colocados não pela ordem crescente dos pesos atômicos, mas *pela ordem que se encontra fixada no actual quadro*, em que se fêz corresponder a cada elemento *um certo número de ordem ou número ordinal*. Êste número chama-se **número atômico**, cuja noção precisámos adiante.

Mas se o critério estabelecido por Mendeleieff para a sucção dos elementos não era o verdadeiro, será verdadeiro o que hoje adoptamos? Porque se trocou a ordem de certos elementos, e não a de outros? Para eliminar certas anomalias? Mas, para evitar anomalias de certa espécie, não cairemos numa anomalia de outra espécie, que é a de collocarmos todos os elementos por ordem crescente dos pesos atômicos *excepto oito*?

Podemos responder que o assunto ficou definitivamente resolvido com uma notabilíssima descoberta de Moseley sobre os espectros de raios X. **Moseley veio mostrar, com tôda a evidência, que, para se obter um sistema correcto de classificação periódica, era necessário dispor os elementos, não pela ordem crescente dos pesos atômicos, mas por outra ordem bem definida (para a grande maioria dos elementos) pelos respectivos espectros de alta frequência: a ordem dos números atômicos.**

Para a quasi totalidade dos elementos, desde o sódio ao urânio, ficou assim fixado, com tôda a exactidão, o número atômico, *independentemente de considerações de natureza química*; para os elementos anteriores ao sódio, os números atômicos foram sólidamente estabelecidos por outros vários métodos independente entre si.

Ao mesmo tempo, certas anomalias do quadro, que tanta impressão faziam em espíritos reflectidos, desapareceram como por encanto: é que as propriedades químicas de um elemento estão estreitamente relacionadas com o número atômico e não com o peso atômico. Não pode-

mos, evidentemente, num compêndio elementar, explicar de maneira satisfatória em que consistiram as importantes investigações do grande sábio inglês donde resultou a noção de número atômico.

— Até ainda há bem pouco tempo, supunha-se que bastava o número atômico para caracterizar um elemento sob o ponto de vista químico.

Não se pode afirmar hoje o mesmo com toda a generalidade, isto é, que a um dado número atômico corresponda *sempre* uma espécie química bem determinada. Conheciam-se já *átomos com pesos atômicos diferentes e com o mesmo número atômico (isótopos)* mas as propriedades químicas desses átomos eram as mesmas. O caso agora é diferente: em 1932 descobriu-se um átomo, de número atômico 1, mas com propriedades físicas, químicas e fisiológicas nitidamente distintas das do átomo de hidrogênio, cujo número atômico é também 1. O elemento novo tem o nome de Deutério ou «hidrogênio pesado».

Os dois isótopos não só têm pesos atômicos muito diferentes (o átomo recentemente descoberto tem um peso duplo do do átomo de hidrogênio) mas têm também propriedades químicas e fisiológicas nitidamente diferentes, o que não sucedia com os isótopos dos vários elementos que até aquela data eram conhecidos.

Por outro lado, também não basta o peso atômico para caracterizar um elemento, pois conhecem-se átomos com o mesmo peso, mas com propriedades químicas (e até físicas) diferentes, isto é, com o *mesmo peso atômico mas com números atômicos diferentes (isóbaros)*.

Do que fica exposto se conclue que há pelo menos um caso (talvez se descubram no futuro casos análogos) em que um elemento não pode ser caracterizado só pelo número atômico (1); *tem de ser caracterizado pelo conjunto das duas grandezas: número atômico e peso atômico*.

(1) O Congresso Internacional de Química de 1900 tinha definido cada elemento pelo conjunto do peso atômico e espectro respectivos, mas depois, em 1923, a Comissão Internacional dos pesos atômicos definiu os elementos apenas pelo seu número atômico. Esta última definição de elemento está sujeita, pois, a nova revisão. Segundo a definição da Comissão Internacional, dois ou mais isótopos **são o mesmo elemento**: por exemplo, o rádio-A e o polónio. Em todo o caso, é frequente o emprêgo de expressões do teor desta: «O rádio-A e o polónio são *dois elementos* com pesos atômicos diferentes». Tais expressões são incorrectas, segundo a definição da referida Comissão Internacional.

RADIOACTIVIDADE, ESTRUTURA DO ÁTOMO,
ISOTOPIA E ISOBARIA

RADIOACTIVIDADE

74 — Em 1896 eram apresentadas à Academia de Ciências de Paris as primeiras radiografias de Roentgen (1) que descobrira os raios X um ano antes. **Becquerel** (1), que assistia à sessão, perguntou qual a região exacta do tubo de Crooks (1) que emitia as radiações que impressionavam as chapas fotográficas. Foi-lhe respondido que era a parte do vidro tornada fluorescente pelo bombardeamento dos raios catódicos.

Lembrou-se então Becquerel de investigar se outras substâncias diferentes do vidro e que se tornavam fluorescentes ou fosforescentes pela acção do sol, emitiriam também radiações análogas aos raios X. Com êsse fim, introduziu um chapa fotográfica, envolvida em papel negro, num «*chassis*» de alumínio (2), e expôs aos raios do sol umas lamelas de sulfato duplo

(1) Roentgen, Becquerel e Crooks, foram notáveis físicos de nacionalidade respectivamente alemã, francesa e inglesa.

(2) A lâmina de alumínio do «*chassis*» tinha 2^{mm} de espessura

de urânio e potássio, colocando-as depois sobre o alumínio do «chassis».

Ao revelar a chapa, pôde ver reproduzidas umas manchas correspondentes às lamelas fosforescentes. Querendo repetir a experiência, como o céu se conservasse nublado durante dias seguidos, meteu numa gaveta, à espera de melhor tempo, o dispositivo descrito, com a chapa dentro e com as mesmas lamelas por fora colocadas em cima do alumínio.

Vamos ver como foram benéficas e importantes as consequências desta pequena contrariedade.

Quando voltaram os dias de sol, lembrou-se Becquerel de revelar a chapa antes de expor aos raios solares o sal de urânio. Lá estavam impressas as mesmas manchas que anteriormente tinha observado, a-pesar-da obscuridade em que estivera o referido sal.

Concluiu pois que o sulfato duplo de urânio e potássio emitia **espontaneamente** determinadas radiações *independentemente de uma prévia acção da luz solar*. Ficava assim descoberta a radioactividade.

Continuando as suas investigações, pôde Becquerel verificar que o fenómeno se repetia **com qualquer sal de urânio e nas condições mais diversas**, e que as radiações emitidas gozavam, não só da propriedade de impressionar as chapas fotográficas, mas de outras propriedades dos raios X.

A propriedade radioactiva dos sais de urânio pertencia pois ao elemento urânio e não ao sal que o continha, e era independente da acção de agentes que geralmente influíam noutros casos.

Uma particularidade notável da radioactividade é, com efeito, a de ser indiferente, não só ao estado de combinação do elemento radioactivo, mas a circunstâncias que tanta influencia exercem sobre outros fenómenos: grandes elevações ou abaixamentos de temperatura, poderosos campos eléctricos ou magnéticos, iluminações intensas, etc.

Após a descoberta da radioactividade do urânio, os espo-

os **Curie** ⁽¹⁾ verificaram primeiramente a radioactividade do tório, descobriram depois um elemento notavelmente radioactivo a que foi dado o nome de **polónio** ⁽¹⁾, e mais tarde descobriram o **rádio** que possui uma radioactividade incomparavelmente superior à do urânio.

Hoje conhecem-se *algumas dezenas de elementos radioactivos*, mas o *mais notável* pelas suas applicações (no estado de combinação) é o **rádio**, que se pode obter no estado livre e que, pelo conjunto das suas propriedades químicas (bastante semelhantes à do bário), se inclue na família dos metais alcalino-terrosos.

Durante muito tempo, os sais de rádio foram extraídos apenas de minérios *portugueses* e do Colorado.

*

* *

75 — Após esta breve digressão histórica, procuremos precisar a **noção de radioactividade**. *Uma substância diz-se radioactiva quando espontaneamente (isto é, sem qualquer excitação exterior conhecida) emite radiações análogas às que se obtêm num tubo de Crooks.*

— Sabemos da Física que num tubo de Crooks se produzem três espécies de radiações: raios catódicos, raios X e raios canais, de que vamos recordar algumas propriedades:

Os **raios catódicos** são emitidos normalmente à superfície do cátodo do tubo de Crooks; produzem efeitos químicos, lumino-

(1) *Maria Sklodowska* (Madame Curie) de origem polaca, em colaboração com seu marido, *Pedro Curie*, dedicou-se intensamente ao estudo da radioactividade em que adquiriu um renome universal. Foi em homenagem à Polónia, sua pátria, que deu o nome de polónio a um elemento radioactivo que ao fim de muito trabalho conseguiu extrair do minério chamado *pecheblendá*.

so, caloríficos, mecânicos; transportam electricidade negativa; são desviados por um campo eléctrico ou magnético nas mesmas condições em que seria desviado um fluxo de corpúsculos carregados de electricidade negativa; dão origem aos raios X quando vão de encontro a um corpo sólido colocado em frente do cátodo (anti-cátodo); são constituídos por corpúsculos (electrões) animados de velocidades enormes que ultrapassam as maiores velocidades conhecidas dos astros, mas que possuem uma pequena massa (cêrca de 1865 vezes menor que a dos átomos de hidrogénio).

Os raios canais ⁽¹⁾ caminham, a partir de cátodo (perfurado), em linha recta e em sentido contrário dos raios catódicos; são desviados por um campo eléctrico ou magnético em sentido contrário dos mesmos raios catódicos; são electricamente positivos; são constituídos por partículas materiais cuja massa é da ordem de grandeza dos átomos.

Os raios X têm origem no anti-cátodo do tubo de Crooks; tornam fluorescente o vidro e muitas outras substâncias, e de um modo especial o platino-cianeto de bário (**aplicação nas radioscopias**); impressionam as chapas fotográficas vulgares, permitindo portanto fixar as sombras produzidas por substâncias opacas aos raios X, como são os ossos, os metais, etc. (**aplicação nas radiografias**); propagam-se em linha recta com uma velocidade igual à da luz, diferindo dos raios luminosos visíveis apenas pelo comprimento de onda que é cêrca de mil vezes mais pequeno; atravessam espessuras consideráveis

(1) Os corpúsculos positivos, que os formam, são atraídos pelo cátodo. Se este fôr perfurado, os referidos corpúsculos, com a velocidade adquirida, ultrapassam-no, só através dos orifícios. Os raios positivos que assim atravessam estes orifícios, formam, a partir do cátodo, uma espécie de canais, donde lhes veio o nome. Os raios canais são também chamados *raios positivos*. Os raios positivos, embora mais facilmente observáveis para além do cátodo, existem, na realidade, de um e outro lado do mesmo.

de substâncias opacas para a luz ordinária (há porém substâncias bastante opacas para os raios X e, entre elas, o chumbo, que é das de maior opacidade); são raios electricamente neutros; não são desviados por campos eléctricos ou magnéticos; ionizam os gases, isto é, desdobram as moléculas gasosas em partículas electrizadas, umas positiva outras negativamente (descarregando portanto os corpos electrizados que se encontram no

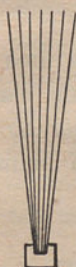


Fig. 9

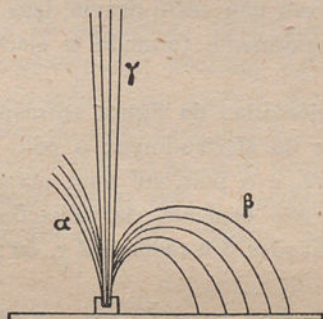


Fig. 10

seio desses gases); têm efeitos fisiológicos notáveis sobre o organismo humano (**aplicações em medicina**).

— Dissemos atrás, na definição de substâncias radioactivas, que estas emitem radiações análogas às que se obtêm nos tubos de Crooks. Como demonstrá-lo?

Vimos que os raios catódicos, os raios canais e os raios X se comportavam de maneira diferente perante um campo magnético. Vamos aproveitar-nos deste facto para analisar um feixe de radiações emitidas pelo rádio, desdobrando-o primeiramente, a-fim-de podermos estudar depois, em separado, cada um dos feixes resultantes.

Numa cavidade cilíndrica, praticada num bloco de chumbo, introduz-se um pequeno fragmento de um sal de rádio. Pode receber-se o feixe de raios sensivelmente verticais emitidos pelo rádio (fig. 9), colocando por cima do bloco, e a uma distância

conveniente, uma chapa fotográfica vulgar, embrulhada em papel negro.

Colocando depois a cavidade entre os pólos de um electro-íman, pode mostrar-se, por meio de diferentes chapas fotográficas convenientemente dispostas, que **o feixe, anteriormente observado, se desdobra em três novos feixes** que seguem trajectórias diferentes entre si, como indica a figura 10; um dos feixes não sofre desvio, isto é, segue a trajectória que seguia anteriormente (quando o electro-íman não estava presente).

As trajectórias da figura correspondem a uma orientação determinada do electro-íman: o pólo norte num plano anterior ao da figura, e o pólo sul num plano posterior ao da mesma figura. As três espécies de radiações têm o nome de radiações α , radiações β e radiações γ , ou:

raios α	análogos aos raios	canais
raios β	»	»
raios γ	»	»
		catódicos
		X

— Observemos, porém, que analogia não significa identidade. Estudemos, pois, as três novas radiações:

Raios α :

- a) *São formados por partículas materiais electrizadas positivamente, cuja velocidade, embora inferior à das partículas β , pode atingir o valor de 20 quilómetros por segundo, e cujo pêso é praticamente igual ao pêso dos átomos de hélio (1).*

(1) Adiante veremos que as partículas α são núcleos de átomos de hélio.

- b) *Transportam a maior parte da energia total do feixe radioactivo antes de desdobrado.*
- c) *O seu poder de penetração não vai além de alguns centímetros no ar, e não atravessam fôlhas metálicas de espessura superior a um décimo de milímetro.*

Raios β :

- a) *São formados de partículas electricamente negativas, animadas de velocidades enormes (que chegam a atingir 90 % da velocidade da luz), mas de pequena massa (a massa de uma partícula β é aproximadamente 7000 vezes menor do que a de uma partícula α).*
- b) *São mais penetrantes que os raios α : podem atravessar lâminas de alumínio com alguns milímetros de espessura.*

Raios γ :

- a) *São da mesma natureza electro-magnética dos raios X e dos raios luminosos, mas têm um comprimento de onda mais pequeno.*
- b) *Nas propriedades assemelham-se muito aos raios X, mas são muito mais penetrantes: propagam-se a grandes distâncias no ar e podem atravessar lâminas de chumbo de muitos centímetros de espessura; o corpo humano é atravessado quasi sem enfraquecimento dos raios.*
- c) *Assim como os raios catódicos, encontrando o anti-cátodo do tubo de Crooks, geram os raios X, supõe-se, também, que os raios γ sejam gerados pelo choque das partículas β (idênticas às partículas que formam os raios catódicos) contra os corpos sólidos vizinhos, ou contra a própria massa radioactiva do interior da qual são expulsas.*

— Tomadas em conjunto, e sem estarmos a fazer distinção do grau em que concorrem para determinado resultado, as radiações emitidas pelas substâncias radioactivas produzem os seguintes efeitos :

1.º — **Ionizam os gases**, descarregando portanto os corpos electrizados que se encontram no seio desses gases.

2.º — Tornam luminosas as substâncias fluorescentes e fosforescentes, tais como o platino-cianeto de bário, o sulfureto de zinco, etc.

Funda-se nesta propriedade o espintariscópio de Crooks que nos permite observar e contar, com o auxílio de uma lupa, as cintilações produzidas pelo choque das partículas α contra um alvo coberto de sulfureto de zinco por exemplo. (As partículas β produzem também este efeito mas com muito menos intensidade).

3.º — **Impressionam as chapas fotográficas** (mas ainda não se tornou prático o emprêgo do rádio na obtenção de radiografias) e produzem outros efeitos químicos, tais como as transformações alotrópicas do oxigénio em ozono, do fósforo ordinário em fósforo vermelho, etc.

4.º — Têm **acção fisiológica** sobre os tecidos animais e vegetais chegando a destruir as células; convenientemente applicados, os raios emitidos pelas substâncias radioactivas prestam **grandes serviços em medicina**.

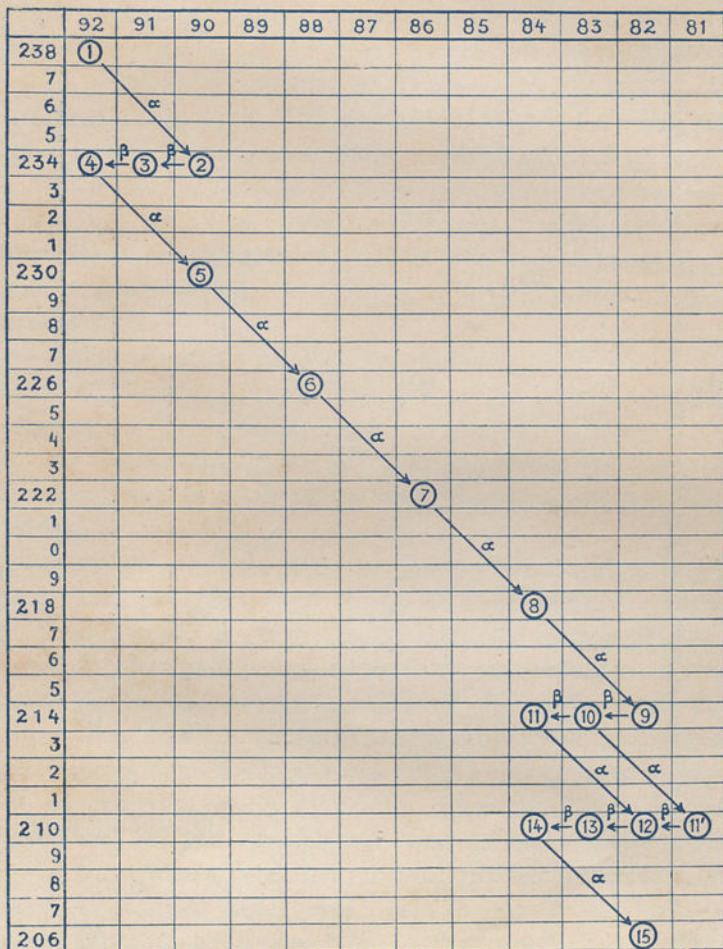
As pessoas que lidam muito com o rádio, são às vezes vítimas da sua acção contínua sobre os tecidos.

5.º — **Produzem calor**, mas — facto notável — *o desprendimento de calor parece não afrouxar com o tempo*. Supõe-se contudo que, ao fim de muito tempo, o enfraquecimento da produção de calor se deve tornar perceptível. Para o rádio, a produção de calor deve diminuir de 50 % ao fim de 1680 anos!

A quantidade de calor emitida por 1 grama de rádio num ano corresponde à combustão de 145 gramas de carvão,

DIAGRAMA-IV

EVOLUÇÃO DO URÂNIO ATRAVÉS DO QUADRO
DA CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA



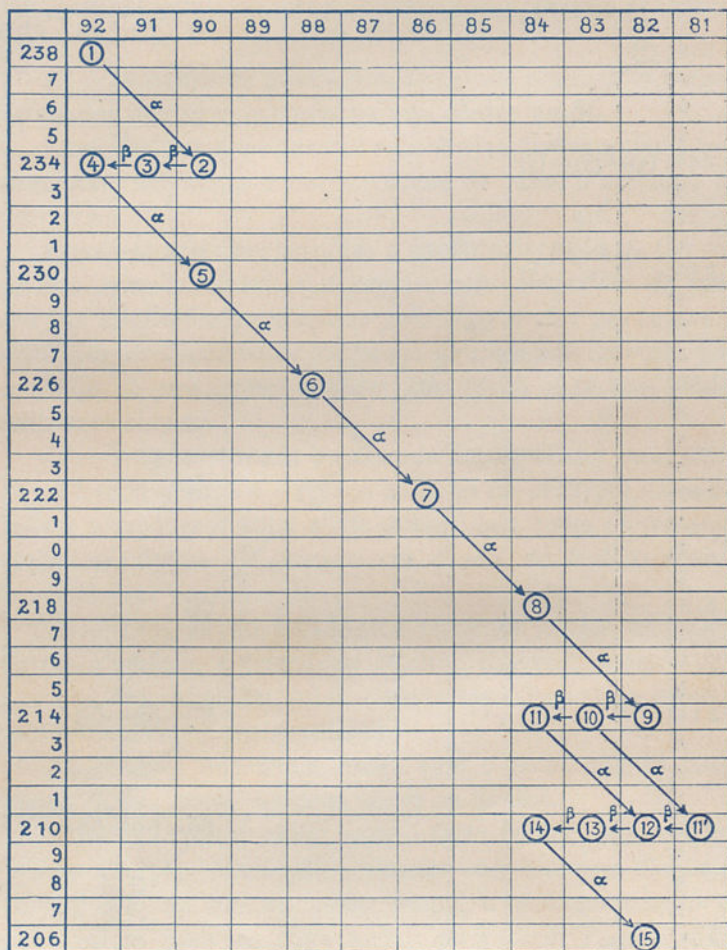
1. Urânio I
2. Urânio X₁
3. Urânio X₂
4. Urânio II
5. Iônio

6. Rádio
7. Rádon
8. Rádio A
9. Rádio B
10. Rádio C

11. Rádio C'
- 11'. Rádio C''
12. Rádio D
13. Rádio E
14. Polônio ou rádio F
15. Chumbo-rádio ou rádio G

DIAGRAMA-IV

EVOLUÇÃO DO URÂNIO ATRAVÉS DO QUADRO DA CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA



1. Urânio I
2. Urânio X₁
3. Urânio X₂
4. Urânio II
5. Iônio

6. Rádion
7. Rádion
8. Rádion A
9. Rádion B
10. Rádion C

11. Rádion C'
- 11'. Rádion C''
12. Rádion D
13. Rádion E
14. Polônio ou rádio F
15. Chumbo-rádion ou rádio G

— Aplicações primaciais dos sais de rádio: em medicina e nos laboratórios de investigação científica.

São utilizados também na preparação de *misturas luminosas* que se aplicam depois aos ponteiros e mostradores dos relógios, etc.

76 — Evolução dos elementos radioactivos. — Um elemento radioactivo sofre uma série de transformações ao fim das quais se obtém uma substância estável.

No diagrama IV (que deve ser freqüentemente consultado a propósito de várias considerações que vamos fazer) está representada a evolução do urânio até se transformar em chumbo (chumbo-rádio ou rádio G, cujo pêso atómico é exactamente 206).

Como produtos intermediários da evolução do urânio, mas em ramos diferentes, encontram-se o rádio e o actínio (veja-se o diagrama IV, e os esquemas das páginas 189 e 190).

— O rádio produz um gás chamado *rádon* (ou *emanação do rádio*) que já conhecemos do grupo zero do quadro de Mendeleieff (casa 86).

O rádon é um elemento radioactivo muito menos estável que o rádio, pois desaparece ao fim de alguns dias.

Assim como a *emanação do rádio* se chama **rádon**, a *emanação do actínio* chama-se **actínon** e a *emanação do tório* chama-se **tóron**. O actínon e o tóron são emanações ainda mais fugazes que o rádon. Qualquer destas emanações, introduzidas num recinto fechado, desaparece e deixa um depósito invisível que se comporta como um corpo radioactivo; êste depósito desaparece, por sua vez, segundo uma lei que é própria dêle.

A transformação de um elemento radioactivo noutro (diagrama IV) faz-se umas vezes pela perda de partículas α , outras vezes de partículas β (1); por excepção, um elemento

(1) Uma partícula β é um electrão. Uma partícula α é, como veremos, o núcleo de um átomo de hélio. Praticamente, o pêso do núcleo é igual ao pêso do próprio átomo. Por isso se diz, por vezes, embora incorrectamente,

pode perder conjuntamente partículas α e partículas β : o rádio C (consulte-se o mesmo diagrama) perdendo partículas β , gera o rádio C'; perdendo partículas α gera o rádio C''.

— Supõe-se que a evolução dos elementos radioactivos é devida a **explosões** de átomos (chamemos-lhe assim). A explosão de um átomo traduz-se na emissão de uma partícula α ou de uma partícula β , mas as explosões não abrangem simultâneamente tôda a massa radioactiva. Em relação ao número total de átomos existentes numa certa massa radioactiva, **a percentagem de átomos, que explodem na unidade de tempo, é uma quantidade constante**. Esta constante varia de elemento para elemento e é característica de cada elemento radioactivo.

Assim, em números redondos, por cada milhão de átomos de rádio, explode apenas 1 por dia.

Para cada elemento, chama-se **período** (1) *o tempo preciso para que qualquer porção dêsse elemento se reduza a metade*.

O período, para o rádio, ultrapassa 1500 anos (1680 anos). Quere isto dizer que, para um pêso de rádio, seja êle qual fôr, se reduzir a metade, são necessários 1680 anos: tanto tempo levará um miligrama a reduzir-se a meio miligrama, como, por exemplo, 14 gramas a 7 gramas.

— O rádio, o actínio e o tório são elementos radioactivos que dão o nome a três famílias de elementos, chamadas

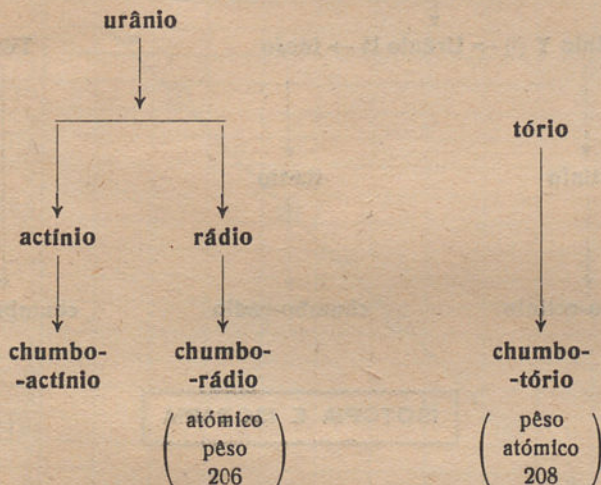
que o «pêso atômico» de uma partícula α é 4; isto quere dizer, apenas, que o pêso da partícula α , na escala dos pesos atômicos, é 4.

— *Sempre que o átomo de um elemento radioactivo perde uma partícula α , o pêso atômico diminue de 4 unidades e o número atômico de duas unidades (veja-se o diagrama IV); sempre que perde uma partícula β , o pêso atômico, práticamente, não varia (em rigor varia de $\frac{1}{1865}$) e o número atômico aumenta de uma unidade.*

(1) Em vez de «período» emprega-se também a expressão sinónima «**período de semi-transformação**».

família do rádio, família do actínio e família do tório, mas as famílias do actínio e do rádio entroncam noutra família chamada **família do urânio**, que, enquanto se não bifurca, compreende apenas 4 elementos.

Os últimos têrmos da evolução dos elementos das diversas famílias são sempre chumbo, mas o pêso atômico dêste chumbo varia com a família donde procede.

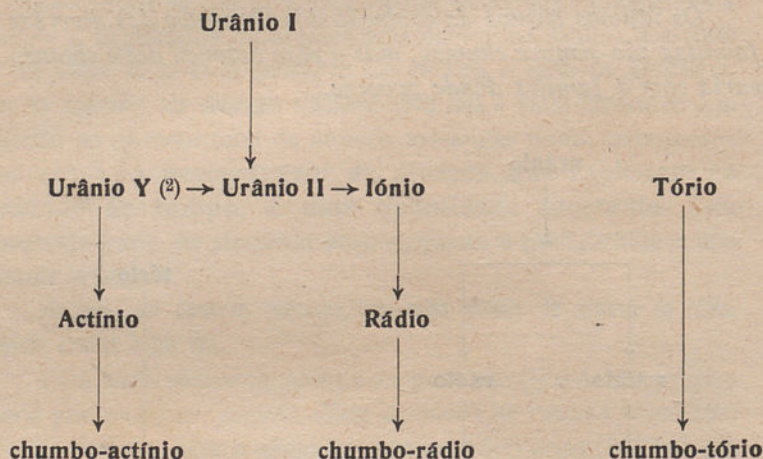


O Urânio-II, que descende, mas não imediatamente, do Urânio-I, gera provavelmente ⁽¹⁾ dois elementos distintos: o Urânio Y (de onde procede provavelmente ⁽¹⁾ a *família do actínio*) e o Iónio (de onde procede a *família do rádio*). O último têrmo da evolução do rádio é, como já dissemos, o chumbo-rádio.

Nos esquemas desta página e da seguinte, entre o primeiro e os últimos têrmos da evolução do urânio, estão representados

(1) É incerto o ponto preciso da bifurcação da família do actínio.

apenas alguns elementos intermediários. Entre o tório e o chumbo não está representado nenhum dos 10 termos intermediários (1).



ISOTOPIA E ISOBARIA

77 — Notemos (veja-se o diagrama IV-A) que o urânio X_1 , o urânio X_2 e o urânio-II têm o **mesmo peso atômico** (234), mas têm *números atômicos diferentes*: são **isóbaros** (3).

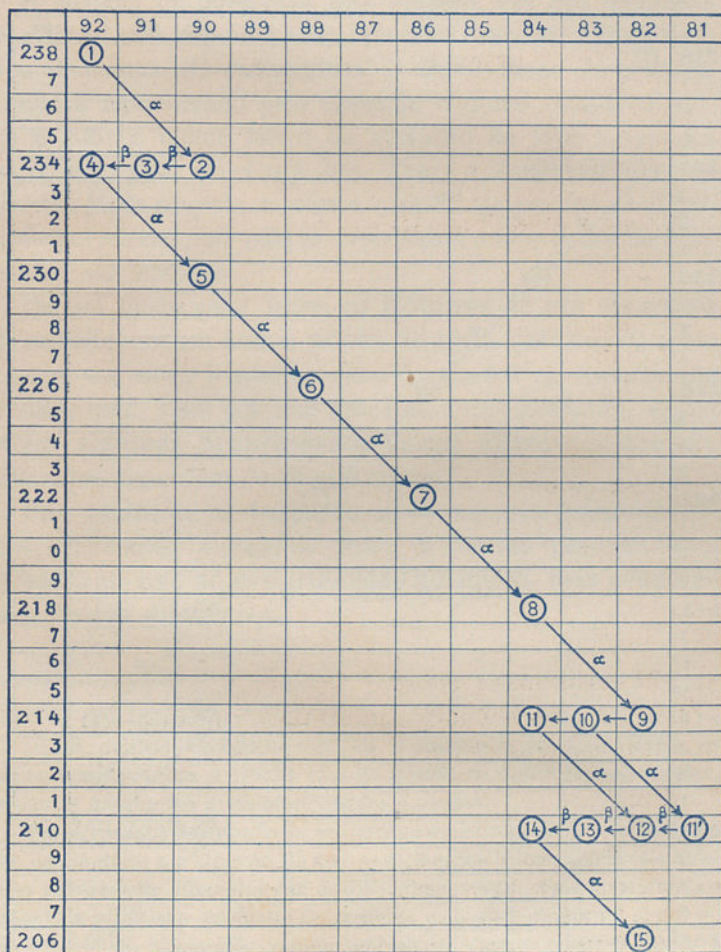
(1) Cada uma das famílias do rádio, do tório e, provavelmente, do actínio compreende 12 elementos; a família do urânio, antes da bifurcação, — urânio-I a urânio-II — compreende 4 elementos.

(2) Veja-se a nota 1 da página anterior.

(3) Isóbaros ou heterótopos. Isóbaro significa *o mesmo peso*. A palavra **heterótopos** significa *lugares diferentes*. Com efeito, os isóbaros têm o mesmo peso atômico mas ocupam casas diferentes no quadro da classificação periódica, visto possuírem propriedades químicas e físicas diferentes.

DIAGRAMA - IV, A

ISOTOPIA E ISOBARIA

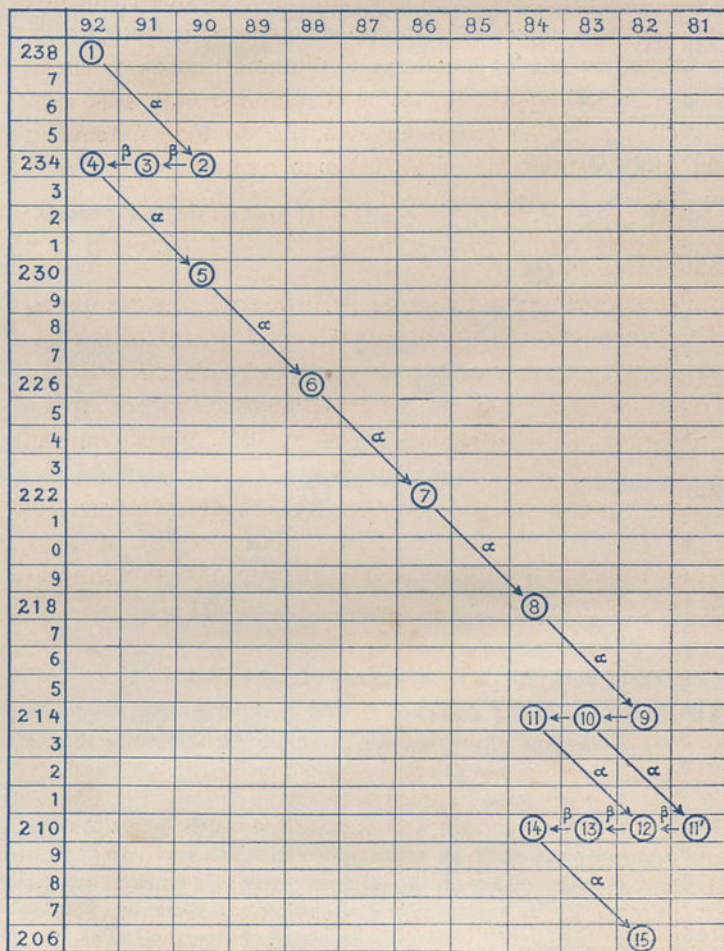


2- 3- 4 são isóbaros
 9-10-11 » »
 11'-12-13-14 » »

1- 4 são isótopos
 2- 5 » »
 10-13 » »
 8-11-14 » »
 9-12-15 » »

DIAGRAMA-IV, A

ISOTOPIA E ISOBARIA



2- 3- 4 são isóbaros
 9-10-11 » »
 11'-12-13-14 » »

1- 4 são isótopos
 2- 5 » »
 10-13 » »
 8-11-14 » »
 9-12-15 » »

O rádio A, o rádio C' e o polónio têm o **mesmo número atómico**, 84, mas *pesos atómicos diferentes*: são **isótopos** (1).

A isotopia foi observada pela primeira vez nos elementos radioactivos, mas depois começaram-se a descobrir isótopos em vários elementos não radioactivos. O último termo da evolução do rádio é representado pelo elemento chumbo cujo pêso atómico é 206; o último termo da evolução do tório é também chumbo cujo pêso atómico é 208. *Tanto o chumbo-rádio como o chumbo-tório ocupam a mesma casa 82 do quadro da classificação periódica, pois não se diferenciam sob o ponto de vista químico*: são isótopos.

De um modo geral, todos os **isótopos de um elemento não se diferenciam sob o ponto de vista químico** (2) e por isso ocupam todos a mesma casa do quadro da classificação periódica, mas, visto que têm pesos atómicos diferentes, **apresentam algumas propriedades físicas diferentes** que são aquelas que dependem do pêso atómico.

Pelo contrário, os **isóbaros** ou heterótopos (números atómicos diferentes), a-pesar-de terem o mesmo pêso atómico, **apresentam, não só propriedades químicas, mas propriedades físicas diferentes**.

(1) A palavra «isótopo» significa *o mesmo lugar*. Com efeito, os isótopos ocupam todos a mesma casa do quadro da classificação periódica, pois não se diferenciam pelas propriedades químicas.

(2) A recente descoberta de um isótopo do hidrogénio (a que se deu o nome de Deutério e o símbolo D) com propriedades físicas, químicas e fisiológicas nitidamente diferentes das do hidrogénio vulgar, veio invalidar parcialmente a afirmação do texto. O Deutério, cujo pêso atómico é duplo do pêso atómico do hidrogénio vulgar, combina-se com o oxigénio dando a «*água pesada*» cuja fórmula química é OD_2 em que $D = 2,0136$. Assim como o «*hidrogénio pesado*» (D) tem propriedades diferentes do hidrogénio vulgar, também a «*água pesada*» OD_2 tem propriedades diferentes da água ordinária, OH_2 .

— O peso atômico (referido ao oxigênio) de um isótopo é um número inteiro (seja qual for o elemento de que se trate, apenas com uma exceção praticamente importante: a do hidrogênio).

O chumbo vulgar, extraído da galena, é uma mistura de isótopos em percentagens desiguais; por isso, o peso atômico do chumbo extraído da galena (207,22) não é um número inteiro.

O gás cloro vulgar é uma mistura de isótopos (cujos pesos atômicos são inteiros) em proporções tais que o peso atômico do cloro é 35,457.

O peso atômico do potássio é 39,1 porque o potássio vulgar é formado por uma mistura de dois isótopos: átomos $K_{(39)}$ com átomos $K_{(41)}$, estes últimos em muito pequena percentagem.

Como se vê, os pesos atômicos do chumbo, do cloro e de outros elementos, referidos ao oxigênio, *seriam números inteiros se fossem constituídos por uma só espécie de isótopos, ou, por outras palavras, se não fossem constituídos por uma mistura de isótopos.*

— A noção de isotopia permitiu arrumar em casas do sistema periódico (algumas já ocupadas desde há muito por elementos conhecidos) diferentes elementos, especialmente radioactivos, que se foram sucessivamente descobrindo.

Os isótopos que ocupam uma mesma casa do quadro da classificação periódica constituem uma pléiade.

ESTRUTURA DO ÁTOMO

78 — «Visto que a matéria é granular e que, na electrólise, na passagem da electricidade, há libertação de um número de átomos (e, por conseguinte, de um peso de matéria) que é proporcional à quantidade de electricidade que passou, isso significa que esta tem também uma estrutura granular, isto é, que um átomo de matéria se acompanha de um átomo, de um grão de electricidade».

Estas palavras são de **Helmholtz** e datam de 1880. Pela primeira vez se afirmou que, assim como a matéria era de natureza descontínua, também a electricidade o era: se a matéria era formada de «*grãos*» ou *átomos* de matéria, a electricidade era formada de *grãos* ou «*átomos*» de electricidade.

O tal «*átomo de electricidade*» de Helmholtz era aquilo a que hoje chamamos **electrão** (1).

Sabemos que cada um dos pesos, 1 grama de hidrogénio ou 35,5 de cloro (2) no estado iónico, possui uma carga eléctrica de 96500 *coulombs* (ver págs. 154 e 156).

Se pudéssemos conhecer o número de átomos existentes em 1 átomo-grama de hidrogénio (1g) ou em 1 átomo-grama de cloro (35g,5), ficaríamos conhecendo *ipso facto* o valor absoluto do «*grão*» ou «*átomo*» de electricidade, isto é, o **valor do electrão como carga eléctrica**.

Ora, na electrólise do ácido clorídrico, a libertação de 1 átomo-grama de hidrogénio, ou de 1 átomo-grama de cloro, corresponde à decomposição electrolítica de uma molécula-grama do ácido, que é formada, como sabemos, por um número de moléculas chamado *Número de Avogadro*. Por outro lado, como em cada molécula de ácido clorídrico há um átomo de cloro, o número de cloríões (Cl^-), correspondentes a 1 átomo-grama de cloro, é igual ao número de moléculas existentes numa molécula-grama de ácido clorídrico.

Portanto, acharíamos a **carga eléctrica de um cloríão**,

(1) É possível que o conceito que nos apresenta o electrão como única unidade de carga elementar de electricidade *livre* venha ser a ser modificado; virão talvez a admitir-se duas unidades de carga eléctrica: o electrão (ou *negatão*) como unidade de electricidade negativa livre, e o positão como unidade de electricidade positiva *livre*.

(2) De um modo geral: um equivalente-grama de qualquer elemento (quociente do átomo-grama pela valência).

isto é, o valor do electrão como carga eléctrica, *dividindo 96500 coulombs pelo Número de Avogadro*:

$$\frac{96500}{606 \times 10^{21}} \text{ coulombs}$$

Pode hoje determinar-se o Número de Avogadro por numerosos processos, independentes uns dos outros. Mas — facto importantíssimo na História da Electricidade e da Ciência — o notável físico norte-americano **Millikan** (1) conseguiu, por assim dizer «isolar» o electrão e medir-lhe a carga directamente; o resultado desta medição foi sensivelmente o da divisão de 96500 *coulombs* pelo Número de Avogadro (2).

Digamos, desde já, que electrão e corpúsculo β (ou partícula β) são uma e a mesma coisa.

Os raios catódicos e os raios β não são mais que uma sucessão de electrões *livres* em movimento.

São também electrões, mas *não livres*, as cargas elementares de certas partículas de gases ionizados ou de certos radicais existentes em determinados solutos aquosos.

*

* *

79 — Dissemos, a respeito da lei periódica de Mendeleieff, que de há muito se conjecturava que todos os átomos tivessem o mesmo fundo estrutural. Sabe-se hoje que assim é, com efeito.

(1) Millikan é um dos grandes sábios da Física Moderna. O processo que concebeu para a medição «*directa*» da carga electrónica é de uma engenhosidade extraordinária.

(2) Média dos valores achados para a carga electrónica («átomo ou grão de electricidade»): 4774×10^{-13} unidades C. G. S. electrostáticas.

A massa do electrão (aqui a palavra «massa» é tomada no sentido de matéria e não de massa eléctrica) é igual a 54×10^{-5} , na escala vulgar dos pesos atómicos (referidos ao oxigénio).

O **electrão** é um dos componentes dos átomos dos diversos elementos; outro componente é o **protão** que tem uma carga eléctrica igual, em valor absoluto, mas de sinal contrário à do electrão; o protão é pois um corpúsculo electricamente positivo. A massa do electrão é praticamente desprezível em relação à do protão (massa do protão = $1865 \times$ massa do electrão).

Muito recentemente (1932-1933) descobriram-se novos corpúsculos componentes dos átomos, a que se deu o nome de **neutrões** e **positões** (1).

Tudo leva a crer que protões, neutrões, electrões e positões não sejam todos corpúsculos verdadeiramente elementares: os protões ou os neutrões deverão ser corpúsculos complexos*

Há quem suponha que os protões são decomponíveis em neutrões e positões; mas, nesta altura, as opiniões dividem-se, e parece nada estar definitivamente assente sobre o assunto.

Supõem uns, com efeito, que o protão seja o resultado da associação de um *neutrão* com um *positão*. [No fim do livro encontram-se, a título de curiosidade, alguns esquemas de átomos, feitos de acôrdo com esta suposição (2)].

Opinam outros que o neutrão seja o resultado da associação do protão com o electrão (mas associação diferente da que se verifica na composição do átomo de hidrogénio que é formado também por um protão e um electrão).

(1) Há autores que em vez de positões empregam o termo **positrões**.

(2) Chamamos desde já a atenção dos alunos para o seguinte: estes e outros esquemas da estrutura dos átomos não são a representação exacta, ou mesmo aproximada, da realidade. Não se afirma por exemplo, com tais esquemas, que a grandeza relativa dos corpúsculos ou das distâncias entre estes, que o arranjo dos corpúsculos no átomo, que as órbitas dos electrões extra-nucleares, que os *invólucros* ou *camadas* de electrões em volta do núcleo, existam na realidade tais quais são representados. Há, por exemplo, de facto, *categorias* ou *classes* diferentes de electrões não nucleares; para de algum modo materializarmos a noção de categorias ou classes diferentes, dizemos que se distribuem por invólucros de forma esferoidal a distâncias diferentes do núcleo; estes invólucros são apenas uma representação simbólica da existência de classes correspondentes a *níveis de energia* diferentes.

Seja qual fôr o estado dos actuais conhecimentos sôbre as relações de dependência estrutural existentes entre as diversas espécies de corpúsculos, alguma coisa, porém, se pode ter como assente: além do electrão e protão, desde há muito tempo conhecidos, há que admitir a existência de um *corpúsculo, simples ou complexo, elèctricamente neutro* — o **neutrão** — cuja massa parece ⁽¹⁾ ser aproximadamente a do átomo de hidrogénio ⁽²⁾, e de um *corpúsculo elèctricamente positivo* — o **positão** — cuja carga eléctrica parece ser igual e de sinal contrário à do electrão.

*

* *

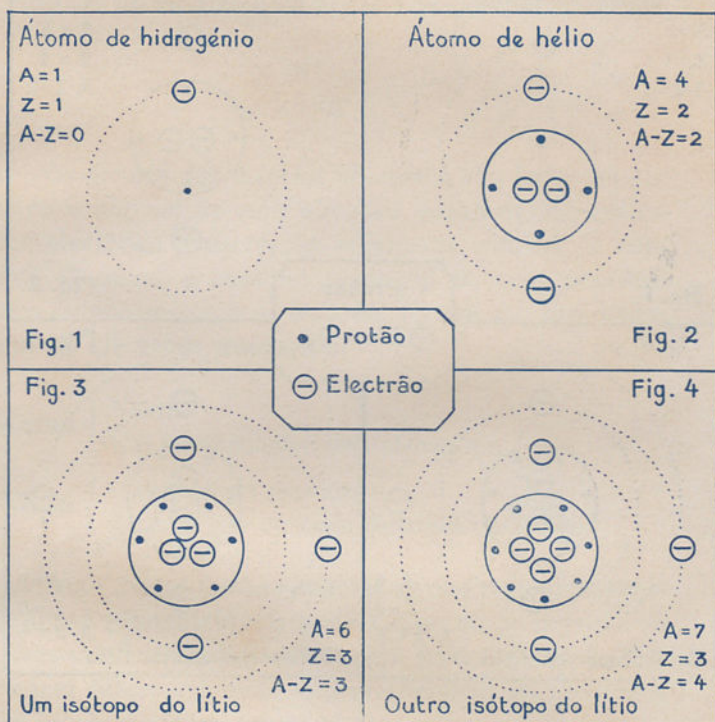
80 — No estudo que vamos fazer sôbre a estrutura dos átomos não precisamos de nos referir a neutrões e positões. Consideraremos apenas o protão e o electrão como os componentes fundamentais dos átomos: o **protão** será o corpúsculo cuja massa é aproximadamente a do átomo de hidrogénio e que possui uma carga eléctrica igual e de sinal contrário à do electrão; o **electrão** será o corpúsculo de massa desprezível (1865 vezes menor que a do protão) cuja carga eléctrica é a carga-elementar ou a carga-unidade de electricidade negativa.

Assim como a hipótese atômica precedeu de muito a demonstração experimental da existência real dos átomos, assim também o que vai ler-se não é mais que uma hipótese sôbre a estrutura do átomo. Esta hipótese, porém, já tem prestado à

(1) Dizemos «parece» para nos cingirmos ao modo como se exprime *Louis de Broglie* no livro intitulado «*Matière et Lumière*» (1937). Porém, autores de outros livros de responsabilidade, que tratam do assunto, empregam expressões não dubitativas.

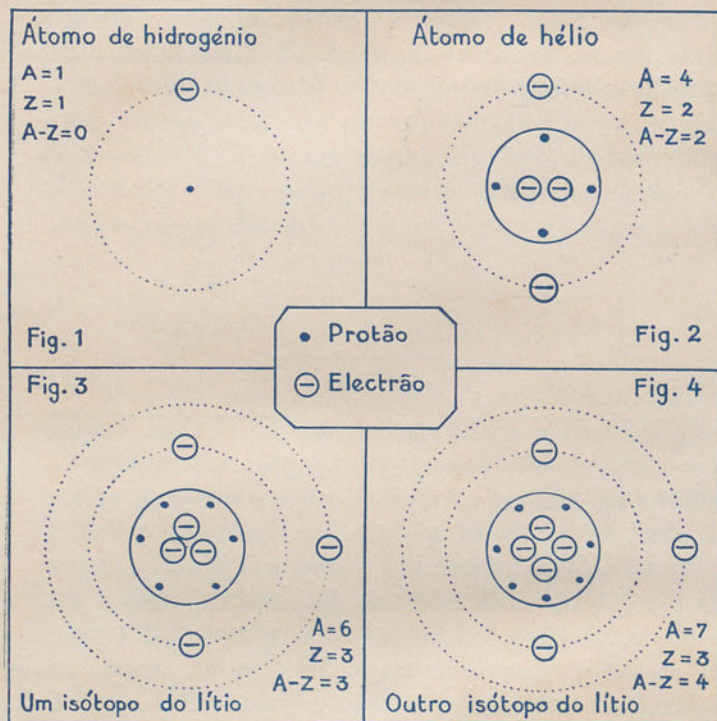
(2) Até há pouco tempo atribuiu-se à massa do neutrão o valor 1,006 (na escala dos pesos atômicos referidos ao oxigénio) inferior, portanto, à massa do átomo de hidrogénio; em virtude, porém, de medições mais recentes, é-se inclinado a atribuir-lhe um valor superior: 1,0085.

DIAGRAMA - V



- A: número de protões ou número total de electrões (pêso atómico).
 Z: número de electrões planetários (número atómico).
 A - Z: número de electrões nucleares.

DIAGRAMA-V



A: número de protões ou número total de electrões (pêso atómico).

Z: número de electrões planetários (número atómico).

A-Z: número de electrões nucleares.

Ciência, durante os últimos 30 anos, inestimáveis serviços, e embora certos aspectos da hipótese tenham de ser definitivamente postos de lado (releia-se a nota 2 da pág. anterior), há tãda a vantagem em conhecer um instrumento que tão fecundo se tem revelado no progresso da Física e na Química modernas.

*

* *

81 — Os átomos dos diversos elementos são formados por um **núcleo** e por *um ou mais electrões, exteriores ao núcleo*, chamados **electrões planetários, orbitários, satélites** ou *não-nucleares*. O núcleo é constituído por um ou mais **protões**, e por zero ou por um ou mais electrões ⁽¹⁾ que são designados pelo nome de **electrões nucleares**.

Átomo { Núcleo
 { Um ou mais electrões planetários.

Núcleo { Um ou mais protões
 { Zero ou um ou mais electrões nucleares

O conjunto de um átomo apresenta-se-nos como uma espécie de **sistema planetário** em que o núcleo ocupa o centro de órbitas circulares ou um foco de órbitas elípticas; os electrões *não-nucleares* descrevem estas órbitas circulares ou elípticas a distâncias iguais ou diferentes do núcleo.

A grandeza do núcleo comparada com a do átomo é pequeníssima ⁽²⁾.

(1) Incluímos o isótopo do hidrogénio, chamado Deutério, cujo núcleo possui dois protões e um electrão.

(2) Se o diâmetro do núcleo do átomo de hidrogénio fôsse representado por 1 cm., o diâmetro do átomo seria representado por alguns quilómetros!

— Visto que todos os protões de um átomo fazem parte do núcleo, êste é a parte densa do átomo e representa a quási totalidade da massa do mesmo átomo. Praticamente, a massa do núcleo é um múltiplo da massa de um protão e representa o pêso total do átomo; portanto o **pêso atómico de um elemento** (*mais rigorosamente: de um isótopo de um elemento*) **representa o número de protões existentes no átomo dêsse elemento** (*mais rigorosamente: no átomo dêsse isótopo do elemento*).

Por outro lado, o **número atómico representa o número de electrões planetários.**

Seja A o número de protões do átomo ⁽¹⁾ (pêso atómico de um isótopo), Z o número de electrões planetários e n o número de electrões nucleares. Se considerarmos átomos todos iguais entre si (é o caso dos átomos de um isótopo), o pêso atómico é um número praticamente inteiro e a diferença entre o pêso atómico e o número atómico representa o **número de electrões nucleares: $A - Z = n$** (Ver diagramas V e IX).

$$A - Z = n \quad \left\{ \begin{array}{l} A \dots \text{pêso atómico} \\ Z \dots \text{número atómico} \\ n \dots \text{número de electrões nucleares} \end{array} \right.$$

Visto que um átomo no seu conjunto é elèctricamente neutro, o **número de protões do átomo** (isto é, o número de protões do núcleo) **é igual ao número total de electrões** do mesmo átomo (soma dos electrões nucleares com os electrões planetários); portanto **haverá sempre no núcleo mais protões que electrões**

(1) Se A representa o número de protões do átomo, representa também, como veremos, o número total de electrões (número de corpúsculos positivos = número de corpúsculos negativos).

nucleares ⁽¹⁾, e a diferença entre o número de protões e o número de electrões nucleares ($A - n = Z$), isto é, **o número atómico (Z) dar-nos-á assim a carga eléctrica positiva do núcleo tomando, para unidade, uma carga positiva igual, em valor absoluto, à carga do electrão.**

— Recapitulando e resumindo :

O **número atómico** significa :

1.º — O número de ordem dos elementos na classificação periódica.

2.º — O número de electrões planetários de um átomo.

3.º — A carga eléctrica nuclear (positiva).

O **pêso atómico** (de um determinado isótopo) significa :

1.º — A massa do átomo (expressa na unidade conhecida que adoptámos).

2.º — O número de protões do átomo (isto é, *o número de protões do núcleo*), e portanto :

3.º — O número total de electrões do átomo.

82 — O **átomo de hidrogénio** é o mais simples de todos os átomos : é formado por *um só protão* (o núcleo) e *um só electrão* planetário (esquema da fig. 1 do diagrama V) :

Átomo de hidrogénio $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ protão (núcleo)} \\ 1 \text{ electrão planetário} \end{array} \right.$

(1) O número de protões (pêso atómico) é, em muitos casos, sensivelmente o dôbro do número de electrões nucleares ($A = 2n$), principalmente considerando os elementos desde o hélio ao níquel (27 elementos).

Do níquel por diante, acentua-se cada vez mais o afastamento desta regra ; por exemplo, para o urânio [$2n = 2(A - Z) = 2 \times (238 - 92) = 292$], o dôbro do número de electrões nucleares ($2n = 292$) é um número bastante superior ao pêso atómico do urânio (238).

Para aquêles 27 elementos, a regra podia enunciar-se de outro modo : *o pêso atómico é o dôbro, ou sensivelmente o dôbro, do número atómico* [se $A = 2n$, será $A = 2n = 2(A - Z)$ ou $A = 2Z$]; ou ainda : **o número de electrões nucleares é igual, ou sensivelmente igual, ao número de electrões planetários** [se $A = 2Z$ e $A = 2n$, será $2Z = 2n$ ou $n = Z$].

Portanto, se o átomo de hidrogénio perder o seu electrão, o que fica do átomo é um protão; por isso a massa do protão é praticamente a massa do átomo de hidrogénio.

— **Átomo de hélio** (esquema da figura 2 do diagrama V):

- a) núcleo: 4 protões e 2 electrões nucleares.
- b) electrões planetários: 2.

O átomo de hélio considera-se como o produto da condensação de 4 átomos de hidrogénio em que se perde uma certa massa ⁽¹⁾ [com efeito: $4 \times 1,0078 = 4,0312$; ora o pêso de um átomo de hélio (referido ao oxigénio) é 4 e não 4,0312].

Se o átomo de hélio perder os dois electrões planetários, ficará uma partícula α , cuja massa é praticamente igual à massa do átomo de hélio ⁽²⁾ e cuja carga eléctrica positiva é igual, em valor absoluto, à de dois electrões. (Vejam-se as figs. 2 e II respectivamente dos diagramas V e IX).

Como se vê, a **partícula α** (que encontrámos na radioactividade) é simplesmente o **núcleo de um átomo de hélio**.

A partícula α , captando dois electrões, transforma-se em um átomo de hélio. Compreende-se assim como pode formar-se hélio quando o rádio se desintegra pela expulsão de partículas α .

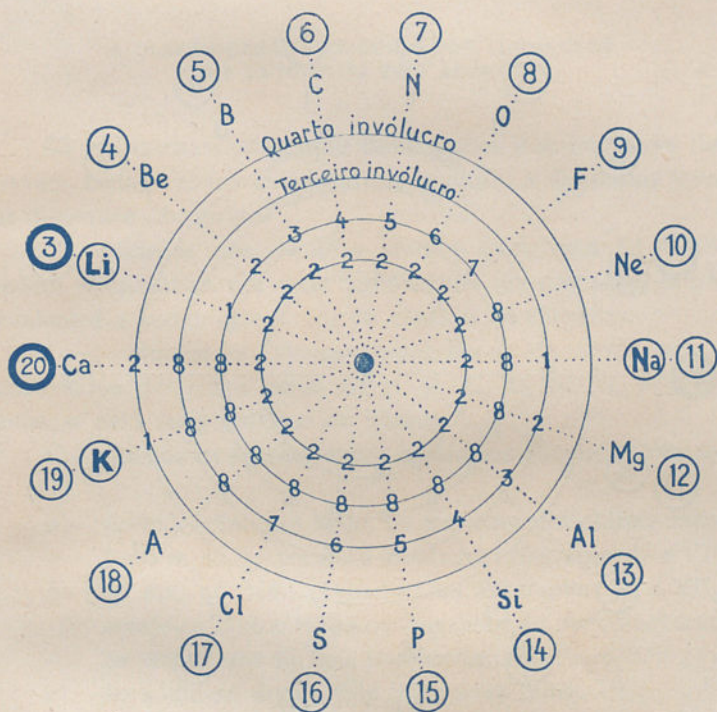
— Os **átomos dos elementos cujos pesos atómicos são múltiplos de 4** consideram-se formados por átomos de hélio.

⁽¹⁾ A transformação do hidrogénio em hélio é assombrosamente exotérmica: para se transformar apenas 1 grama de hidrogénio em hélio, libertar-se-ia uma energia calorífica capaz de vaporizar cerca de 300 metros cúbicos de água tomada à temperatura de 20°!

Como se vê, a lei de Lavoisier não é uma lei absolutamente rigorosa; Lavoisier não previu a hipótese da transformação da matéria em energia.

⁽²⁾ Na escala dos pesos atómicos, a massa da partícula α é pois igual a 4.

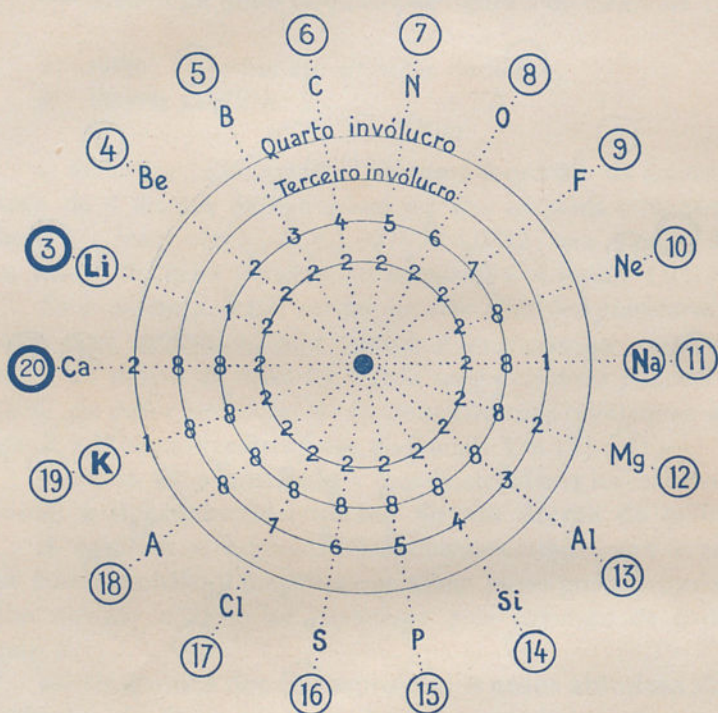
DIAGRAMA-VI



REPRODUÇÃO PROIBIDA

Os números que se encontram dentro de circunferências (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20) são os números atômicos.

DIAGRAMA-VI



REPRODUÇÃO PROIBIDA

Os números que se encontram dentro de circunferências (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20) são os números atômicos.

Os átomos dos elementos cujos pesos atômicos não são múltiplos de 4 consideram-se formados por átomos de hélio e por átomos de hidrogénio.

A CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA DOS ELEMENTOS
E A ESTRUTURA DOS ÁTOMOS

83 — Dissemos atrás que os electrões não nucleares descrevem certas órbitas circulares ou elípticas, a distâncias iguais ou diferentes do núcleo.

Os electrões dos diversos átomos (diagrama VI e VII) podem distribuir-se por **sete invólucros** (ou *camadas*) correspondentes a certas *categorias* ou **classes** de electrões.

Os invólucros ou classes numeram-se de um a sete (e também se designam pelas letras K, L, M, N, O, P, Q) a começar pelo mais próximo do núcleo.

Coloquemos os elementos por ordem dos números atômicos:

- a) do hidrogénio ao hélio, os electrões planetários encontram-se só no primeiro invólucro (diagramas V e VII);
- b) do lítio ao néon (vejam-se os diagramas VI e VII, e coteje-se com o mapa da classificação periódica) temos de considerar só dois invólucros: o 1.^o e o 2.^o;
- c) do sódio ao argon, três invólucros (diag. VI);
- d) do potássio ao cripton, quatro invólucros;
- e) do rubídio ao xénon, cinco invólucros;
- f) do cézio ao rádon, seis invólucros;
- g) daí por diante, sete invólucros.

— Para cada elemento, os electrões do respectivo invólucro exterior de um átomo são designados pelo nome de **electrões periféricos**.

Os electrões periféricos são, por exemplo: **1** para o hidrogénio, **2** para o hélio (diagramas V e VII), **1** para cada um dos

seguintes elementos de diagrama VI: lítio, sódio, potássio; 6 para cada um dos elementos: oxigénio, enxôfre. Etc.

De um modo geral, o número de electrões periféricos de um átomo, de um dado elemento, é *geralmente* igual ao número do grupo a que o elemento pertence no quadro da classificação periódica.

— No diagrama VII encontra-se representada a distribuição, por diversos invólucros, dos electrões planetários dos átomos de hidrogénio e dos **gases quimicamente inertes**. *Pondo de parte o hélio*, note-se, neste diagrama, que, para cada elemento, os electrões do respectivo *invólucro exterior* — (para o néon, o seu invólucro exterior é o 2.º invólucro; para o árgon, o seu invólucro, exterior é o 3.º invólucro etc.) — são sempre em número de 8, número êste que nunca é ultrapassado.

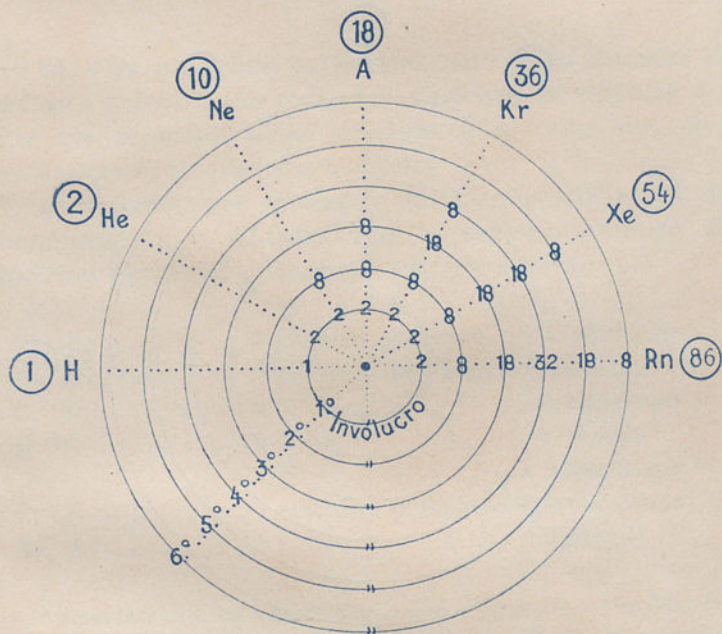
No invólucro exterior nunca há mais de 8 electrões e no imediatamente contíguo nunca há mais de 18.

— Note-se (diagrama VI) como do lítio ao cálcio a distribuição crescente dos electrões dos elementos pelos invólucros se faz de um modo inteiramente **regular**: por exemplo, o número de electrões do 2.º invólucro vai aumentando de uma unidade até atingir o número limite de 8 no néon; no sódio aparece o 1.º electrão do 3.º invólucro, e no árgon é atingido o número máximo de electrões do mesmo invólucro; no potássio aparece o primeiro electrão do 4.º invólucro.

— *Para além do cálcio não se mantém até final a mesma regularidade*: lembremo-nos, com efeito, de que, com o árgon e o potássio, começa o grande período de 18 elementos com duas séries, e notemos (no diagrama VII) que, na passagem do árgon para o crípton, os electrões periféricos atingem o número de 8 no crípton, só depois de no invólucro anterior os electrões planetários terem atingido o número de 18.

No xénon, começa o grande período de 32 elementos, e é curioso notar que no rádón só é atingido o número de 8 electrões no sexto invólucro, depois de o 4.º invólucro ter atingido o

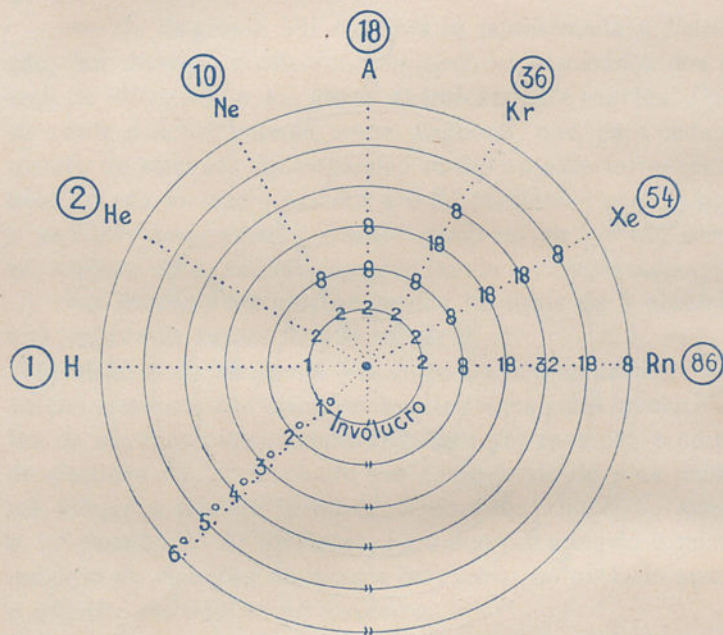
DIAGRAMA-VII



REPRODUÇÃO PROIBIDA

Os números que se encontram dentro de circunferências
(1, 2, 10, 18, 36, 54, 86)
são números atômicos

DIAGRAMA-VII



REPRODUÇÃO PROIBIDA

Os números que se encontram dentro de circunferências
(1, 2, 10, 18, 36, 54, 86)
são números atômicos

número de 32 electrões (consultar o diagrama VII). Isto relaciona-se com a explicação (que não podemos aprofundar) da anomalia da colocação das terras raras no sistema da classificação periódica.

**A VALÊNCIA DOS ELEMENTOS
E A ESTRUTURA DOS ÁTOMOS**

84 — Os **electrões periféricos**, isto é, os *electrões do invólucro exterior*, são chamados **electrões de valência**, e é dêles que dependem várias propriedades dos elementos, designadamente as propriedades químicas.

Observemos que **possuem notórias semelhanças os elementos cujos átomos têm o mesmo número de electrões periféricos** (diagrama VI); por exemplo :

Li, Na, K.	1 electrão periférico	(monovalentes)
Be, Mg, Ca.	2 electrões periféricos	(bivalentes)
C, Si.	4 » »	(tetravalentes)
N, P.	5 » »	(trivalentes e pentavalentes)
F, Cl.	7 electrões periféricos	(monovalentes)
Ne, A.	8 » »	(avalentes)

Consideremos os vários elementos dispostos por ordem dos números atômicos. É no 1.^o invólucro que o átomo de hidrogénio tem o seu único electrão planetário periférico.

Dois electrões planetários são o número máximo de electrões que no hélio, e em qualquer outro elemento seguinte, podem existir no 1.^o invólucro (ver diagramas VI e VII) : o 1.^o invólucro com dois electrões é, pois, um invólucro muito estável.

Os electrões planetários, em número superior a dois, distribuem-se por outros invólucros, não podendo, como já dissemos, passar de 8 no invólucro exterior, nem de 18 no imediatamente anterior (veja-se o diagrama VII).

A estabilidade máxima do invólucro exterior corresponde pois a 2 electrões periféricos no 1.º invólucro ou a 8 em qualquer dos restantes invólucros.

Vejam os (diagrama VI) o que sucede com os elementos desde o lítio ao néon: no 1.º invólucro, o número de electrões não aumenta nem diminui, é sempre 2; no 2.º invólucro, o número de electrões aumenta de 1 a 8.

Do sódio ao argon: no 1.º e 2.º invólucros, há sempre respectivamente 2 e 8 electrões; no 3.º invólucro, o número de electrões sobe de 1 a 8.

— Fixemos agora a nossa atenção nos elementos desde o lítio ao flúor (diagrama VI) para os focar sob um aspecto ainda não considerado: eles têm, com efeito, tendência para perder electrões periféricos até ao número máximo que é a sua totalidade ⁽¹⁾ ou para captar electrões até prefazer o número máximo de 8 ⁽²⁾. Para os elementos do sódio ao cloro poderíamos fazer considerações análogas.

É sobre dados desta natureza que podemos estabelecer uma nova noção de valência: a de **valência iónica** ⁽³⁾.

Há duas espécies de valência iónica: valência positiva e valência negativa. A **valência positiva** de um elemento é dada

(1) Recordemos que o 1.º invólucro de dois electrões é um invólucro muito estável. Portanto: os átomos cujo invólucro exterior é o 2.º invólucro e que já perderam os electrões periféricos deste invólucro, não podem perder nenhum electrão planetário do 1.º invólucro. Um exemplo: o lítio pode perder 1 electrão planetário, mas não pode perder mais que um, porque os restantes dois são do 1.º invólucro.

(2) Recordemos que 8 electrões periféricos são um limite e correspondem à estabilidade máxima do invólucro exterior. Portanto: um átomo de cloro (com 7 electrões periféricos) não pode captar mais que um electrão [$7 + 1 = 8$]; um átomo de oxigénio (com 6 electrões periféricos) não pode captar mais que dois electrões [$6 + 2 = 8$].

(3) Além desta espécie de valência, há uma outra, chamada **covalência**, que não podemos explicar num livro elementar.

pelo número de electrões periféricos que o átomo do elemento pode perder; a **valência negativa** é dada pelo número de electrões que o átomo do elemento pode captar para o seu invólucro periférico.

Quando um átomo neutro perde um ou mais electrões, transforma-se num **ião positivo** ⁽¹⁾; quando capta um ou mais electrões, transforma-se num **ião negativo** ⁽²⁾.

— Quando o átomo de fósforo perde os 5 electrões periféricos (isto é *todos os seus electrões periféricos* — veja diagrama VI) converte-se no ião positivo P^{++++} ; quando perde apenas 3 electrões, converte-se no ião positivo P^{+++} ; quando capta 3 electrões (e não pode captar mais visto que $5 + 3 = 8$) converte-se no ião negativo P^{---} .

Um dado elemento pode, pois, ter valência positiva e negativa.

Quando o mesmo elemento tem valência positiva e negativa, a soma dos valores absolutos da valência positiva máxima e da valência negativa é igual a 8 (excepto no caso do hidrogénio).

— O lítio, o sódio e o potássio são elementos de carácter *marcadamente positivo*, porque o átomo de cada um destes elementos tem grande tendência para perder o único electrão

(1) A tendência dos átomos a transformarem-se em iões positivos diminui à medida que o número de electrões periféricos a eliminar aumenta. Assim, o alumínio perde mais dificilmente os seus três electrões periféricos (valência positiva igual a +3) que o sódio perde um (valência positiva igual a +1).

(2) A tendência dos átomos a transformarem-se em iões negativos aumenta com o número de electrões periféricos que possuem, porque menor é o número de electrões que os átomos têm de captar para prefazer o número máximo de oito, isto é, para chegarem a um sistema de estabilidade máxima. Assim, o cloro (com 7 electrões periféricos) capta mais facilmente um electrão (valência negativa igual a -1) que o fósforo (com 5 electrões periféricos) capta 3 electrões (valência negativa igual a -3).

periférico do respectivo invólucro exterior (veja o diagrama VI): a valência daqueles elementos é pois $+1$.

O carácter positivo é porém mais acentuado no potássio que no sódio, e mais acentuado no sódio que no lítio: e é lógico que assim seja, pois estando o electrão periférico do átomo de potássio mais longe do núcleo, e interpondo-se ainda a acção repulsiva de maior número de electrões planetários de invólucros interiores, deve ter maior tendência a abandonar o átomo, por ser mais fraca a acção atractiva do núcleo sobre êle.

Quando os átomos de lítio, sódio ou potássio perdem o electrão periférico, transformam-se em iões positivos, ficando cada um com a unidade de carga eléctrica positiva.

De um modo geral, o carácter electropositivo dos elementos, dentro do mesmo grupo da classificação periódica, acentua-se à medida que aumenta o número de ordem.

— *O flúor e o cloro são elementos de carácter acentuadamente negativo* porque os seus átomos têm tendência a captar 1 electrão (1); a valência do flúor ou do cloro é então negativa: é igual a -1 .

O flúor, porém, tem maior tendência a captar o electrão que o cloro; por isso *é mais acentuado o carácter negativo do flúor que o do cloro.*

— Os gases raros, que têm no respectivo invólucro exterior o número de electrões de estabilidade máxima (2 electrões periféricos no hélio e 8 nos restantes gases nobres), não têm nenhuma tendência para captar ou perder electrões: são avalentes, ou têm valência **zero**.

— O oxigénio tem valência negativa igual a -2 ; o cálcio tem valência positiva igual a $+2$.

A valência do alumínio é $+3$. Etc.

(1) Recorde, vendo o diagrama VI, que um átomo de flúor, ou de cloro, tem 7 electrões periféricos, e veja as notas 2 das duas págs. anteriores.

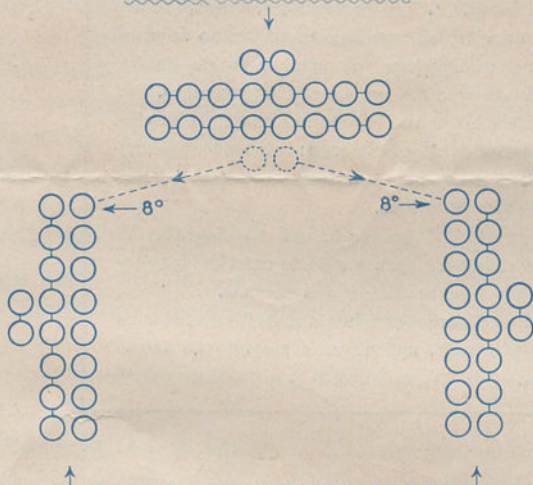
DIAGRAMA-VIII

A combinação de um átomo de cálcio com dois átomos de cloro na formação de uma molécula de cloreto de cálcio

Electrões planetários de um átomo *neutro* de cálcio:

- no 1.^o invólucro — dois
- » 2.^o » — oito
- » 3.^o » — oito
- » 4.^o » — dois

O átomo de cálcio cederia os dois electrões periféricos (valência +2) transformando-se em um *átomo de cálcio ionizado positivamente*.



Electrões planetários de cada um dos dois átomos *neutros* de cloro:

- no 1.^o invólucro — dois
- » 2.^o » — oito
- » 3.^o » — sete

Os oitavos electrões dos 3.^{os} invólucros viriam do átomo de cálcio e entrariam na constituição dos *dois átomos de cloro ionizados negativamente*. [Veja a observação que se encontra no verso].

Na formação de Cl_2Ca , os dois electrões periféricos do átomo de cálcio seriam cedidos aos dois átomos de cloro: cada um destes captaria um electrão (valência negativa igual a -1) para, no invólucro exterior, ficar com o número máximo de electrões que nêle pode haver: **oito**.

Observação a propósito de átomos ionizados, que considerámos no diagrama VIII.

Quer um átomo de cloro ionizado negativamente, quer um átomo de argo, tem, em cada um dos três invólucros, o mesmo número de electrões planetários (2,8,8). Não se vá julgar, porém, que um átomo de cloro se transforma num átomo de argo (examine o diagrama VI) pelo facto de aquêle adquirir um electrão para o seu 3.º invólucro. Um átomo de cloro ionizado negativamente está muito longe de ser um átomo de argo: independentemente de outras considerações, bastará notar que **os núcleos são diferentes.**

É preciso não esquecer que no diagrama VI está representada apenas a parte exterior dos átomos e não a parte nuclear dos mesmos.

As considerações feitas a respeito dos átomos de cloro e argo, aplicam-se a respeito de outros átomos.

— O átomo de sódio perde facilmente o seu electrão periférico e o átomo de cloro tem grande tendência a captar um electrão.

Na formação da molécula de cloreto de sódio, o electrão, que sai do átomo de sódio, é captado pelo átomo de cloro: o átoma de sódio, sem o seu electrão, fica um ião positivo (Na^+) e o átomo de cloro, com o electrão captado, fica um ião negativo (Cl^-). Mas os dois iões conservam-se unidos (1) em virtude da acção atractiva das respectivas cargas eléctricas de sinal contrário, a não ser que uma causa exterior venha enfraquecer essa atracção, como, por exemplo, a acção da água (no caso de uma dissolução) dando origem aos iões electrolíticos *livres no seio da água*, Cl^- e Na^+ .

A explicação que acabamos de dar a respeito da formação da molécula de cloreto de sódio, podíamos repeti-la, *mutatis mutandis*, a respeito da do cloreto de hidrogénio (gás clorídrico).

— Na formação da molécula de cloreto de cálcio, Cl_2Ca , poderá supor-se que o átomo de cálcio cede os seus dois electrões periféricos aos dois átomos de cloro (ver diagrama VIII).

ISOBARIA, ISOTOPIA E A ESTRUTURA DO ÁTOMO

85 — Um caso de isobaria. — Examinemos o diagrama IV: o urânio X_1 , o urânio X_2 e o urânio-II são isóbaros visto que têm o mesmo pêso atómico (234); mas têm números atómicos diferentes (90, 91, 92) e por isso são elementos diferentes.

Concebe-se que os três elementos tenham propriedades diferentes a-pesar-de terem o mesmo pêso atómico.

É certo que, se os elementos possuem o mesmo pêso

(1) Num cristal de cloreto de sódio estão unidos, *mas sem interpenetração ou contacto*. Ver esquema da fig. 11, pág. 210.

atómico, os átomos dos três elementos têm o mesmo número de prótons, e portanto de electrões; lembremo-nos, porém, de que **o arranjo dos electrões no átomo (núcleo e órbitas) pode ser diferente.**

No caso concreto que estamos considerando, bastará observar que, embora o número *total* de electrões em cada um dos átomos dos 3 elementos seja o mesmo, o número de electrões planetários (e portanto de electrões nucleares) é diferente de elemento para elemento (recordemos que o número de electrões planetários é igual ao número atómico e êste difere nos três elementos: **90, 91, 92**).

O mesmo podíamos dizer a respeito dos elementos designados no diagrama com os números 9, 10 e 11 por um lado, e a respeito dos designados com os números 11', 12, 13 e 14 por outro lado.

— Consideremos agora um caso de isotopia: o caso, por exemplo, do rádio-A e do polónio, designados no diagrama IV, A pelos números 8 e 14.

O número de prótons em um e outro é diferente, visto que os pesos atómicos são diferentes (diferem de 8 unidades).

Mas concebe-se que o rádio-A e o polónio possuam as mesmas propriedades químicas, a-pesar-de terem pesos atómicos diferentes.

Se o número de prótons é diferente, e portanto também o número total de electrões, lembremo-nos, porém, de que **o número e o arranjo dos electrões planetários pode ser o mesmo.**

No caso concreto que estamos estudando, bastará observar que o número de electrões planetários (e também de electrões periféricos) é o mesmo no rádio-A e no polónio (pois têm o mesmo número atómico).

Recapitulando e resumindo: nos isótopos (tenhamos presentes os diagramas V e IX — exemplo do lítio):

- é diferente o número de prótons (e portanto o peso atómico).
- é diferente o número *total* de electrões (pois têm de ser tantos quantos os prótons).

- é diferente o número de electrões *nucleares*; mas :
- é igual o número de electrões *planetários* (e portanto o número atómico e a carga nuclear).
- é igual o número de electrões *periféricos* (donde resulta a semelhança química dos isótopos).

Nos isótopos, o número (Z) de electrões planetários é o mesmo, a-pesar-de ser diferente o número total (A) de electrões; e não é de estranhar, porque também é diferente o número de electrões nucleares (n); $A - n = Z$ (constante) — Ver pág. 198 e também diagrama V, caso do lítio.

*

Notemos que à **expulsão de uma partícula β corresponde o aumento de uma unidade no número atómico** (1) (veja-se o diagrama IV). E assim deve ser.

A partícula β , expulsa do átomo, é um electrão *do núcleo*: ao sair do átomo, o núcleo fica com uma carga elementar negativa a menos, e portanto a carga positiva do núcleo aumenta de uma unidade. Ora nós já sabemos (pág. 199) que a carga positiva nuclear é representada pelo número atómico: aumentando aquela de uma unidade, aumenta também êste de uma unidade, **mas o pêso atómico fica praticamente o mesmo** (2) (caso de isobarria).

(1) Quando o átomo perde uma partícula α , o seu pêso atómico diminue de 4 unidades e o número atómico diminue de duas unidades (ver diagrama IV). E assim deve ser. Com efeito, *perder uma partícula α é perder, ao mesmo tempo, a massa 4 e duas cargas elementares positivas*. [Recordemos da pág. 200, e vejamos nos diagramas V e IX, que a partícula α (isto é, um núcleo de hélio) possui uma carga positiva igual a duas cargas positivas elementares].

(2) Recordemos que a massa da partícula β é insignificante; a sua expulsão do átomo não altera, portanto, praticamente, o pêso dêste.

Disposição dos íões Na^+ e Cl^- em um cristal de cloreto de sódio

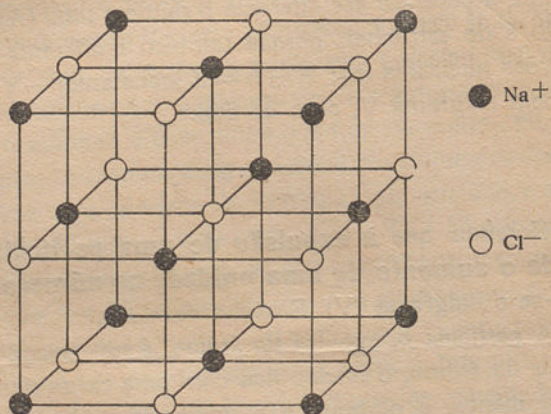


Fig. 11 — Verificou-se *experimentalmente* que, num cristal de cloreto de sódio, o cloro e o sódio existem no estado iônico.

DIAGRAMA-IX

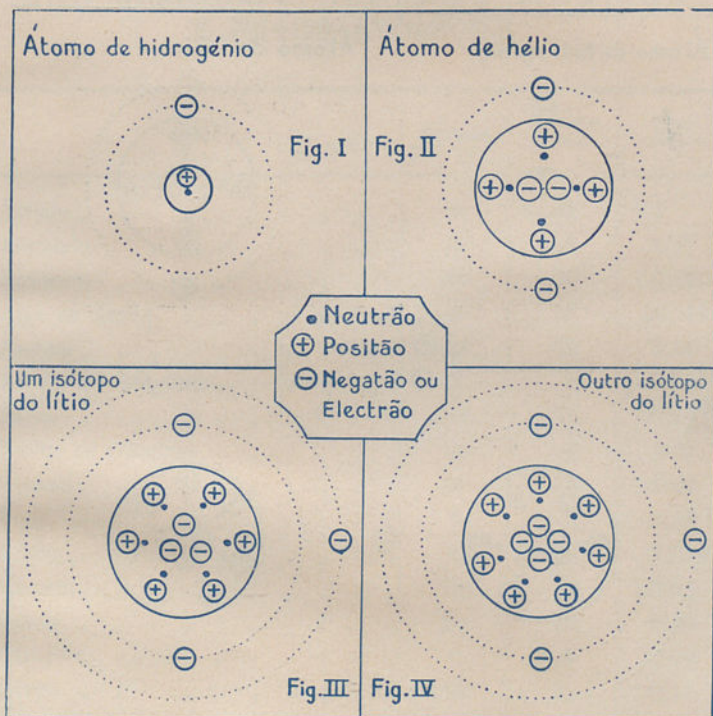
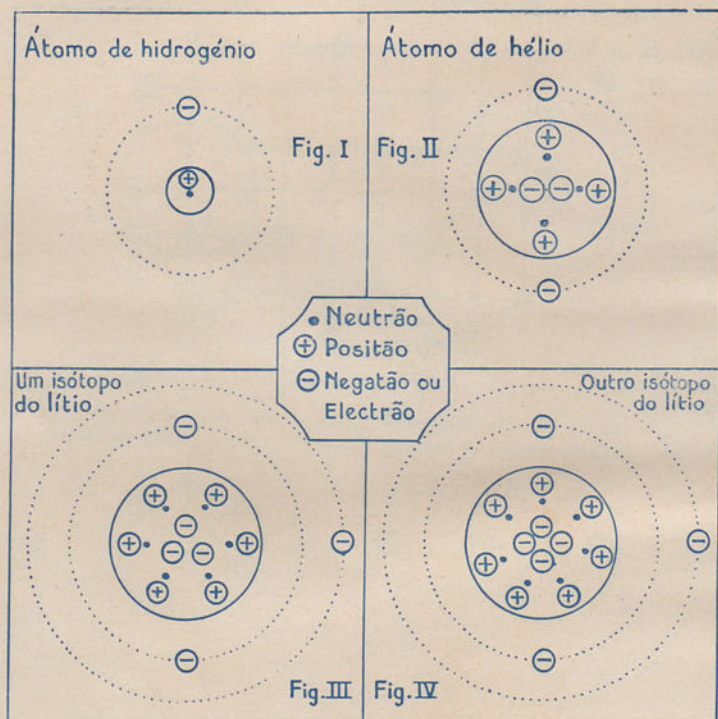


DIAGRAMA - IX



**LISTA GERAL DOS ELEMENTOS POR ORDEM
ALFABÉTICA DOS NOMES COM INDICAÇÃO
DOS SÍMBOLOS, NÚMEROS ATÓMICOS
E PESOS ATÓMICOS**

Nome	Símbolo	Número atômico	Peso atômico
Actínio	Ac	89	227
Alumínio	Al	13	26,97
Antimónio	Sb	51	121,76
Argo ou <i>Árgon</i>	A	18	39,944
Arsénio	As	33	74,91
Azoto ou <i>Nitrogénio</i>	N	7	14,008
Bário.	Ba	56	137,36
Berílio ou <i>Glucínio</i>	Be	4	9,02
Bismuto.	Bi	83	209,00
Boro.	B	5	10,82
Bromo	Br	35	79,916
Cádmio	Cd	48	112,41
Cálcio	Ca	20	40,08
Carbono.	C	6	12,00
Cério	Ce	58	140,13
Césio	Cs	55	132,91
Chumbo.	Pb	82	207,22
Cloro	Cl	17	35,457
Cobalto	Co	27	58,94
Cobre	Cu	29	65,57
Colúmbio ou <i>Nióbio</i>	Nb	41	92,91

Nome	Símbolo	Número atômico	Pêso atômico
Cripto ou <i>Kripto</i> ou <i>Kripton</i> . . .	Kr	36	83,7
Crômio	Cr	24	52,01
Disprósio	Dy	66	162,46
Enxôfre	S	16	32,06
(Eka-césio)	■	87	■
(Eka-iodo)	■	85	■
Érbio.	Er	68	167,64
Escândio	Sc	21	45,0
Estanho.	Sn	50	118,70
Estrôncio	Sr	38	87,63
Európio	Eu	63	152,0
Ferro	Fe	26	55,84
Florêncio	Fl	61	—
Flúor	F	9	19,0000
Fósforo	P	15	31,02
Gadolínio	Gd	64	156,9
Gálio	Ga	31	69,72
Glucínio ou <i>Berílio</i>	Be	4	9,02
Germânio	Ge	32	72,60
Háfnio	Hf	72	178,6
Hélio	He	2	4,002
Hidrogênio	H	1	1,0078
Hólmio	Ho	67	163,5
Índio.	In	49	114,76
Iodo.	I	53	126,92
Iródio.	Ir	77	193,1
Itérbio ou <i>Ytérbio</i>	Yb	70	173,04
Ítrio ou <i>Ýtrio</i>	Y	39	88,92
Kripto ou <i>Cripto</i> ou <i>Kripton</i> . . .	Kr	36	83,7
Lantânio.	La	57	138,92

Nome	Símbolo	Número atômico	Peso atômico
Lítio	Li	3	6,940
Lutécio	Lu	71	175
Magnésio	Mg	12	24,32
Manganésio.	Mn	25	54,93
Masúrio.	Ma	43	—
Mercúrio.	Hg	80	200,61
Molibdénio.	Mo	42	96,0
Neodímio	Nd	60	144,27
Néon ou <i>Neo</i>	Ne	10	20,02
Níquel	Ni	28	58,69
Nióbio ou <i>Colúmbio</i>	Nb	41	92,91
Niton ou <i>Rádon</i>	Rn	86	222,0
Nitrogénio ou <i>Azoto</i>	N	7	14,008
Ósmio	Os	76	191,5
Ouro.	Au	79	197,2
Oxigénio	O	8	16,0000
Paládio	Pd	46	106,7
Platina	Pt	78	195,23
Polónio ou <i>Rádio F</i>	Po	84	210,0
Potássio.	K	19	39,096
Praseodímio.	Pr	59	140,92
Prata.	Ag	47	107,880
Protactínio ou <i>Urânio X₂</i>	Pa	91	231
Rádio	Ra	88	226,05
Rádon ou <i>Rado</i> ou <i>Niton</i>	Rn	86	222,0
Rénio	Re	75	186,31
Ródio	Rh	45	102,91
Rubídio.	Rb	37	85,44
Ruténio.	Ru	44	101,7
Samário.	Sa	62	150,43

Nome	Símbolo	Número atômico	Pêso atômico
Selénio	Se	34	78,96
Silício	Si	14	28,06
Sódio	Na	11	22,997
Tálio	Tl	81	204,39
Tantálio	Ta	73	180,88
Telúrio	Te	52	127,61
Térbio	Tb	65	159,2
Titânio	Ti	22	47,90
Tório	Th	90	232,12
Túlio	Tu	69	169,4
Tungsténio	W	74	184,0
Urânio	U	92	238,14
Vanádio	V	23	50,95
Xeno ou <i>Xénon</i>	Xe	54	131,3
Ytérbio ou <i>Ítérbio</i>	Yb	70	173,04
Ítrio ou <i>Ítrio</i>	Y	39	88,92
Zinco	Zn	30	65,38
Zircónio	Zr	40	91,92

ÍNDICE ALFABÉTICO

A

	Pág.		Pág.
Acetileno	110 e 135	Alcool, éter metílico	134
Acidez	38 e 55	Alcoóis primários, secundários,	
» actual	38 e 55	terciários	155
» iónica	38 e 55	Aldeídos, cetonas	140 e 140
» potencial	38 e 55	Alotropia	142
» de titulação	38 e 55	Alótropos	147
» total	38 e 55	Amidas, aminas	147
» verdadeira	38 e 55	Aniões	29, 30 e 140
» de um vinagre	55	Armstrong	144
Acidicidade	37, 38, 39 e 42	Arrhenius	41, 149, 150, 155 e 157
Acididade	38	Atomicidade	127, 128, 130 e 147
Ácido fosforoso	38 e 42	Átomo	11 e 197
» hipofosforoso	38	» (Decomponibilidade do)	11
Ácidos fortes e fracos	44	Átomo-grama	16, 18 e 109
» (Verdadeiros)	43	Átomo ou grão de electricidade	193
Actínio, Rádio, Tório	189 e 190	» de hélio	200
Actínon, Rádion, Tóron	187	» de hidrogénio	17, 197 e 199
Actividades químicas dos ácidos		» (Indivisibilidade do)	11
e das bases	44 e 45	Átomos	9, 11, 76, 147 e 192
Água pesada	191	Avalentes (Elementos)	86, 173 e 206
Alabâmio	171	Avogadro	101, 103 e 108

B

Bases (Verdadeiras)	45	Benzeno	109 e 144
Basicidade	37, 39 e 42	Biácidos, bibases	38
Becquerel	179	Broglie (Luiz de)	196

C

Calor atómico	122	Catódicos (Raios)	181 e 194
Carga nuclear	199 e 209	Cetonas, aldeídos	140 e 142
Catiões	29, 30 e 155	Chumbo rádio	189, 191 e 192

Chumbo-tório	189, 191 e 192	Côres dos íões	163, 164 e 166
» vulgar	189, 191 e 192	Corpúsculos	194, 195, 196 e 198
Classes de electrões	195 e 201	Correcção dos pesos atômicos	
Classificação periódica	167	123	e 175
Cloríao 30, 41, 153, 154, 165,		Correcção de pesos moleculares	106
193	e 206	Coulomb	156, 193 e 194
Cloro	26, 30, 91, 205, 206 e 207	Covalência	204
Comissão Internacional dos Pesos Atômicos	14 e 178	Crioscopia	24, 111 e 113
Concentração	20 e 32	Crooks	179, 181 e 183
Constituição da matéria	31	Cuprião	163
		Curie	181

D

Dalton	62, 65, 75 e 76	IV, A (Isobaría, Isotopia) entre	
» e a hipótese atômica	65	190	e 191
Densidade	102, 107, 126 e 169	V (Átomos de H, He, Li) entre	
» teórica dos gases	126	196	e 197
Deutério	191 e 197	VI (Electrões de 4 invólucros)	
Diácido, dibase	38	entre 200	e 201
Diagramas :		VII (Electrões dos gases inertes	
I (Lei de Richter) entre	72 e 73	e do hidrogénio) entre 202	e 203
II (Grupos funcionais) entre 142	e 143	VIII (Cl ₂ Ca) entre 210	e 211
III Variação periódica do volume atômico) entre	168 e 169	IX (Átomos de H, He, Li e os	
IV (Evolução do urânio) entre		positões) entre 210	e 211
186	e 187	Dissociação 23, 24, 107, 114,	
		149	e 150

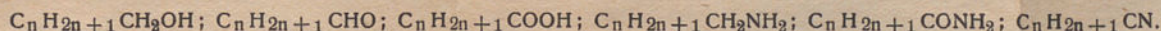
E

Ebulioscopia	24, 113, 115 e 117	Equações moleculares	82
Ekacésio	171	» químicas	88 e 96
Ekaíodo	171	Equilíbrio móvel	23 e 159
Electrão	193, 194, 195 e 196	Equivalência (Noção de)	77 e 85
Electrões não nucleares	197	Equivalente de ácidos, bases e	
» nucleares. 197, 198,		sais	36 e 39
199	e 209	Equivalente electroquímico	156
Electrões periféricos 201, 202,		Equivalente de um elemento 78	e 86
203, 204, 205, 206, 207, 208	e 209	Equivalente-grama de um elemento	78
Electrões planetários 197, 198,		Equivalentes-gramas de ácidos,	
199, 200, 203, 204, 208	e 209	bases e sais	36, 37 e 38
Electrões de valência 203, 204,		Equivalentes (Sistema dos)	78
205, 206	e 207	Espectros de alta frequência	177
Electrólise, Electrólitos	25 e 156	» de raios X	177
Elemento	178	Espintariscópio	186
Emanação	187		

Algumas séries homólogas da química alifática

CH ₄ ou H.CH ₃	metano	H. HC ₂ OH	metanol	H. CHO	metanal	H. COOH	metanóico		
CH ₃ . CH ₃	etano	CH ₃ CH ₂ OH	etanol	CH ₃ . CHO	etanal	CH ₃ . COOH	etanóico		
CH ₃ . CH ₂ . CH ₃	propano	CH ₃ . CH ₂ . CH ₂ OH	propanol	CH ₃ . CH ₂ . CHO	propanal	CH ₃ . CH ₂ . COOH	propanóico	CH ₃ . CO. CH ₃	propanona
CH ₃ . CH ₂ . CH ₂ . CH ₂	butano	CH ₃ . CH ₂ . CH ₂ . CH ₂ OH	butanol	CH ₃ . CH ₂ . CH ₂ . CHO	butanal	CH ₃ . CH ₂ . CH ₂ . COOH	butanóico	CH ₃ . CO. CH ₂ . CH ₃	butanona
.....		
H. CH ₂ NH ₂	metanamina ou metilamina	H. CONH ₂	metanamida ou formamida	H. CN	metanonitrilo ou nit. fórmico (1)				
CH ₃ . CH ₂ NH ₂	etanamina ou etilamina	CH ₃ . CONH ₂	etanamida ou acetamida	CH ₃ . CN	etanonitrilo » » acético				
CH ₃ . CH ₂ . CH ₂ NH ₂	propanamina ou propilamina	CH ₃ . CH ₂ . CONH ₂	propanamida ou propionamida	CH ₃ . CH ₂ . CN	propanonitrilo » » propiónico				
CH ₃ . CH ₂ . CH ₂ . CH ₂ NH ₂	butanamina ou butilamina	CH ₃ . CH ₂ . CH ₂ . CONH ₂	butanamida ou butiramida	CH ₃ . CH ₂ . CH ₂ . CN	butanonitrilo » » butírico				
.....		

Observação: — Pondo de parte os hidrocarbonetos cuja fórmula geral já conhecemos, do exame das fórmulas dos compostos acima mencionados (compostos alifáticos derivados das parafinas) conclue-se que a fórmula geral dos compostos de qualquer das respectivas funções se obtém escrevendo, em seguida ao radical C_nH_{2n+1}, o grupo funcional característico (*n* representa o número de átomos de carbono menos um, que entram na molécula do composto). Assim:



Exemplo: A fórmula HCN do nitrilo fórmico está compreendida na fórmula geral C_nH_{2n+1}CN; com efeito, como a molécula do nitrilo fórmico tem um átomo de carbono, *n* é igual a zero e portanto C_nH_{2n+1}CN = C₀H₂ × 0 + 1 CN = HCN.

Exemplos de compostos cujas fórmulas de estrutura têm um, dois ou mais grupos funcionais

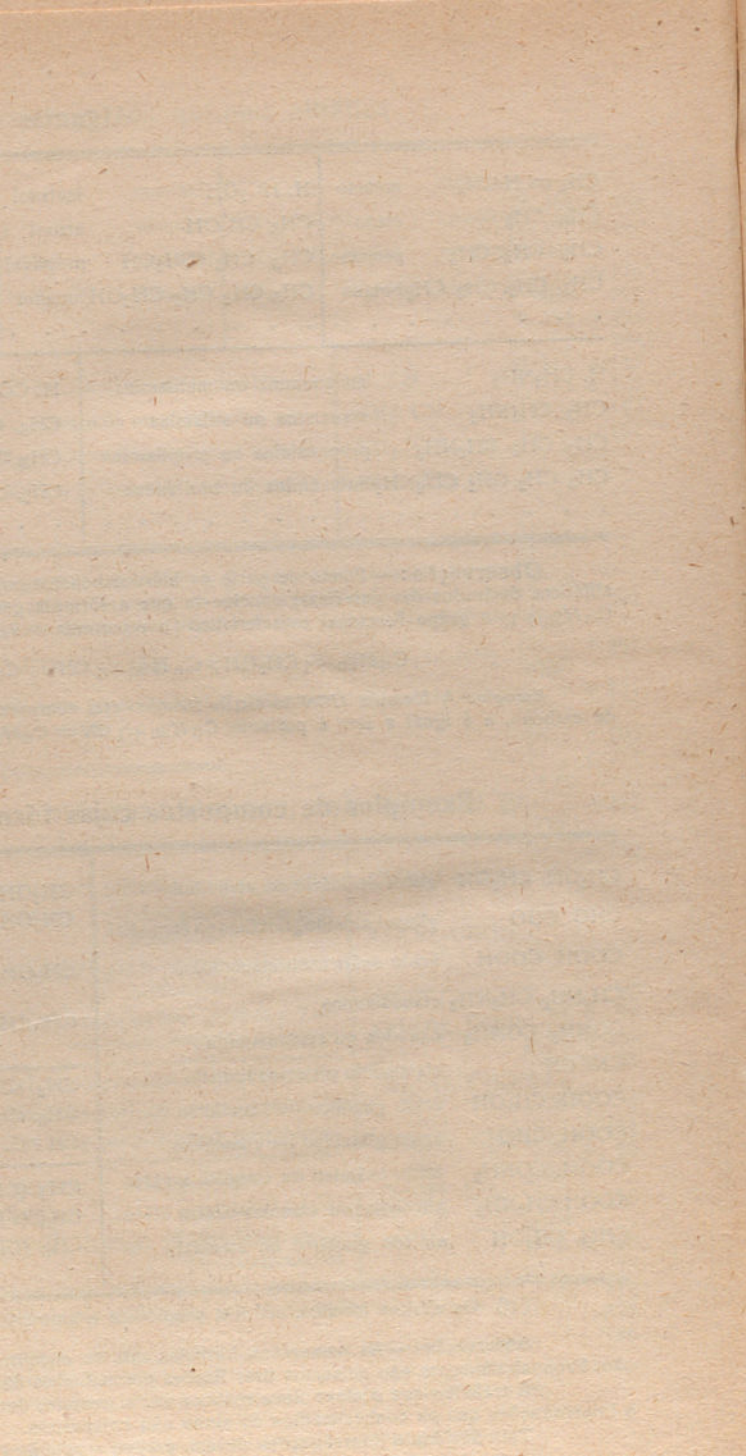
CH ₂ OH. CH ₂ OH	glicol ordinário ou etanodiol	CH ₂ OH. CHOH. CH ₂ OH	glicerina ou propanotriol	CH ² OH. CHOH. CHOH. CH ² OH	eritrite ou butano-tetrol
CHO. CHO	glioal,aldeído glioalico ou etanodial	CH ₂ OH. CHOH. CHO	aldeído glicérico ou propanodiolal	COOH. CHOH. CHOH. COOH	ácido tartárico ou butanodioldióico
COOH. COOH	ácido oxálico ou etanodióico	CH ₂ OH. CHOH. COOH	ácido glicérico ou propanodiolóico		
CH ₂ NH ₂ . CH ₂ NH ₂	etanodiamina	CH. CHOH ₃ . COOH	ácidos lácticos (propanol-2 oico) direito, esquerdo e inactivo	CH ₂ OH. CHOH. CHOH. CHOH. CHOH. CH ₂ OH	manite ou hexanohexol
CONH ₂ . CONH ₂	oxamida ou etanodiamida	CH ₃ . CH ₂ . COOH	ácido propiónico ou propanóico	CH ₂ OH. CHOH. CHOH. CHOH. CHOH. CHO	glicose
CN. CN	cianogénio ou etanodinitrilo	CH ₂ : CH. COOH	ácido acrílico ou propenóico	CH ₂ OH. CHOH. CHOH. CHOH. CO. CH ₂ OH	frutose
COOH. CH ₂ OH	ácido glicólico ou etanolóico	CH : C. COOH	ácido propióico ou propinóico	COOH. CH ₂ . COH. CH ₂ . COOH	ácido cítrico
COOH. CHO	ácido glioalico ou etanalóico			COOH	
COOH. CONH ₂	ácido oxâmico ou etanóico amida	CH ₃ . (CH ₂) ₁₄ . COOH	ácido palmítico		
COOH.CH ₂ NH ₂	glicocola ou etanóico amina	CH ₃ . (CH ₂) ₁₆ . COOH	ácido esteárico		
CHO. CH ₂ OH	aldeído glicólico ou etanolal	CH ₃ . (CH ₂) ₇ . CH:CH. (CH ₂) ₇ . COOH	ácido oleico ou octodecenoico		

[(1) Os nitrilos fórmico, acético, propiónico e butírico podem designar-se também por formonitrilo, acetnitrilo, propionitrilo e butironitrilo].

Observação: — As numerosas fórmulas que se encontram no mapa, não são, evidentemente, para decorar; são antes destinadas a um estudo de comparação. Propositadamente não quisemos tirar ilações e conclusões desse estudo comparativo.

É trabalho que o aluno deve realizar por si próprio, devendo apelar para o professor apenas quando se imponha o esclarecimento de dúvidas e a resposta a interrogações que os conhecimentos do aluno não comportem.

Tais dúvidas e interrogações devem, porém, surgir no espírito dos alunos, como resultantes do esforço próprio.



	Pág.		Pág.
Éter metílico, alcool	134	n.º 7 (Hipótese de Arrhenius— as cargas dos radicais e as valências dos mesmos)	150
Etileno	135	n.º 8 (Côres dos solutos de sais)	163
Experiências:		n.º 9 (Reacções entre iões)	165
n.º 1 (Osmose — hipótese de Arrhenius)	21	Experiências sôbre as leis da crioscopia	111 e 112
n.º 2 (Electrólise de ClH—hipó- tese de Arrhenius)	25	Explosões de átomos	188
n.º 3 (Neutralização)	33		
n.ºs 4, 5, 6 (Alcalimetria e Aci- dimetria)	51, 53 e 55		

F

Factor de normalidade	40	Fórmulas	88, 89, 90, 91 e 92
Famílias de elementos radioacti- vos	189	» empíricas	90 e 92
Farad	156	» estereoquímicas	146
faraday	156	» de estrutura 132, 136 e 144	
Fenolftaleína	48 e 166	» moleculares 83, 109 e 110	
		Função química	136

G

Gases nobres 75, 86, 173, 202 e 206		Grupos funcionais 136, 139, 140 e 142	
» raros 75, 86, 173, 202 e 206		Grupos e Sub-grupos (na classi- ficação periódica) 170, 171 e 173	
Grau de dissociação	24 e 156		

H

Hélio	200	Hidrólise	157, 159 e 161
Helmholtz	193	Hidroxidação	29, 30, 44 e 157
Heterótopos	190	Hidróxido de cálcio	33 e 45
Hidrogenião 29, 30, 41, 43, 154, 157, 159, 160, 161	e 162	Hipótese de Avogadro	102
Hidrogénio	16, 17, 197 e 199	Hipótese de Arrhenius	24, 29 e 155
Hidrogénio pesado	178 e 191	Hoffman (Voltâmetro de)	25
		Homeomorfismo	124

I

Indicadores	48 e 162	Isobaria, Isóbaros 178, 190, 207 e 209	
Invólucros ou camadas de elec- trões	195, 201, 202, 203 e 204	Isomeria, Isómeros	146
Iões 18, 29, 153, 154, 155, 156, 157, 163, 164, 165, 204, 205 e 210		Isomorfismo	123
Ionogénios	29	Isotopia do chumbo	191 e 192
Irdio, platina, ósmio	176	Isotopia, isótopos 178, 190, 191, 192, 208	e 209
		Isótopos do potássio	192

K

Kalião, potassião	Pág. 30	Kekulé	Pág. 144
-----------------------------	---------	------------------	----------

L

Lavoisier	60 e 200	Lei de Proust	61
Lei de Avogadro	100	Lei de Richter	66 e 72
Lei de Dalton	62 e 65	Lei das combinações	59
Lei de Dulong et Petit	122	Leis da crioscopia e ebulioscopia111 e 113
Lei de Lavoisier	60 e 200	Leis de Gay-Lussac	98
Lei da metalepsia	91	Leis de Raoult	113
Lei de Mitscherlich	123	Leis volumétricas	98
Lei dos pesos ou das proporções de combinação e sua importância	76	Ligações.132 e 136

M

Mapa da classificação periódica entre170 e 171	Milikan	194
Mapa das funções da química orgânica entre214 e 215	Mitscherlich.	123
Mendeleieff	167, 174 e 175	Molécula	8
Metalepsia (Lei da)	91	Moléculas	7 e 77
Metameria, metâmeros	146	Molécula-grama .17, 18, 108 e 109	
Metano, etileno, acetileno	135	Mole	108
		Monoácido, monobase	38
		Moseley168 e 177

N

Negatão168 e 193	Números atômicos (Tabela dos) 211, 212, 213	e 214
Neutralização	32, 35, 42 e 47	Número de Avogadro 108, 193 e 194	
Neutrão	168, 171, 195 e 196	Número ordinal ou número de ordem	177
Normal (Soluta)	40	Números proporcionais dos elementos e dos compostos. 78 e 80	
Normalidade (Factor de)	40		
Núcleo dos átomos197 e 200		
Número atômico 176, 177, 178, 191, 198, 199, 208	e 209		

O

Ósmio, irídio, platina	176	Oxidrilhão	30 e 157
Osmose	21	Oxigênio	79, 84, 100, 104 e 206

P

Pág.	Pág.
Partícula α 184, 200 e 209	Pêso de 1 litro de gás ou va- por 126
» β 185, 194 e 209	Pesos moleculares 16, 81, 100, 111 e 123
Pecheblenda 181	Pfeffer 20
Penetração dos raios α , β , γ 185	Pléiade 192
Período 170, 172 e 188	Polimeria, polímeros 146
Periodicidade (Quadro de Men- deleieff) 169 e 172	Polónio 181
Pêso atómico 14, 15, 120, 178, 192, 198 e 199	Positão 168, 195 e 196
Pesos atómicos 14, 15, 80, 118, 122, 123, 172, 175, 200, 201 e 211	Positrão 195
Pesos atómicos (Tabela dos) 211, 212, 213 e 214	Pressão osmótica 22 e 24
Pêso formular 90	Protão 196 e 197
» molecular 16 e 110	» (Massa do) 194
	Protões 196, 197, 198, 199, 207 e 208
	Proust 61 e 75

Q

Quadro de Mendeleieff. Entre as páginas 166 e 167	Quadros 12, 68, 71, 73, 74, 98, 119 e 130
--	--

R

Radicais 18, 30 e 91	Raios positivos 182
Rádio 181	» X. 182
Rádio, actínio, tório 189	» α , β , γ 184
Radioactividade 179, 181, 184, 187 e 200	» β 184, 185 e 194
Radioscopias 182	Raoult 113
Radiografias 182	Reacção ácida e básica dos sais 158, 159, 160 e 161
Rádon, actínon, tóron 187	Richter 72, 75 e 76
Raios canais 182	Roentgen 179
» catódicos 181 e 194	Ruténio, ródio, paládio 176

S

Séries (na classificação periódica) dica) 170	Sistema periódico, periodicidade, períodos 166, 169 e 172
Silício (no quadro de Mendeleieff) 175	Skłodowska (Maria) 181
Símbolos 88	Solutos equimoleculares 111
» de todos os elementos (Tabela dos) . 211, 212, 213 e 214	» normais 40, 57 e 58
Sistema equivalentar ou dosequi- valentes 78	» padrões 40
	» titulados 39, 40 e 56

T

	Pág.		Pág.
Tabela (Nomes, Símbolos, Números atômicos, Pesos atômicos)	211, 212, 213 e 214	Teoria iônica	29, 42, 149 e 155
Teoria atômica (Dalton e a)	65	» da ionização completa	24
» de Arrhenius 24, 29, 41, 149	e 155	» das soluções	24 e 29
Teoria cinética	22	Terras raras	173 e 202
		Título de um soluto	40, 51 e 53
		Tório, actínio, rádio	189
		Tóron, actínon, rádion	187

U

Urânio	180 e 187
------------------	-----------

V

Valência, 83, 87, 203, 204, 205 e 207	204	Voltâmetro de Hoffman	25
» positiva e negativa	204	Volume atômico	130 e 169
Velocidade dos iões	157	» molar	108 e 130
Virgíneo	171	» molecular	129

ÍNDICE

	Pág.
PROGRAMA	5
I — Constituição da matéria: moléculas, átomos, iões	7
Moléculas	7
Átomos	9
Iões	18
Constituição da matéria	31
II — Acidicidade e basicidade; ensaios de neutralização; solutos titulados; princípios de alcalimetria e acidimetria	32
Ensalos de neutralização	32
Acidicidade e basicidade	37
Solutos titulados	39
As noções de acidicidade, basicidade e neutralização, vistas à luz da teoria iónica	41
Alcalimetria e acidimetria	48
III — Leis das combinações (ponderais e volumétricas) apresentadas como resultado da análise. Números proporcionais. Fórmulas e equações químicas	59
Lei de Lavoisier ou lei da conservação da massa	60
Lei de Proust ou lei das proporções definidas	61
Lei de Dalton ou lei das proporções múltiplas	62
Lei das proporções de combinação ou lei dos pesos de combinação	75
Números proporcionais (dos elementos e dos compostos)	78
Valência	83
Fórmulas e equações químicas	88
Leis de Gay-Lussac	98
IV — Pesos atômicos e pesos moleculares: processos mais gerais para a sua determinação: leis de Dulong et Petit, de Mitscherlich, de Avogadro-Ampere e de Raoult	100

	Pág.
A hipótese de Avogadro e a determinação dos pesos moleculares.	100
Determinação de pesos moleculares pelos métodos criométrico e ebuliométrico	111
Determinação dos pesos atômicos pelo processo do máximo divisor comum	118
Determinação dos pesos atômicos pela lei de Dulong et Petit.	122
Lei de Mitscherlich (para a determinação de pesos moleculares e atômicos)	123
V—Densidade teórica dos gases e vapores; volume molecular, atomicidade das moléculas dos elementos; volume atômico.	126
Atomicidade das moléculas dos elementos.	127
Volume molecular e volume atômico	129
VI—Fórmulas de estrutura; isomeria e alotropia	132
Fórmulas de estrutura.	132
Isomeria (metameria e polimeria)	146
Alotropia	147
VII—Exposição elementar da teoria da dissociação electrolítica.	
Hidrólise e outros factos elementares explicados pela teoria de Arrhenius	149
Teoria de Arrhenius	149
Hidrólise e outros factos elementares explicados pela teoria de Arrhenius	157
VIII—Ideia geral da classificação dos elementos; classificação periódica de Mendeleieff; noção de número atômico	167
Classificação periódica de Mendeleieff	167
Tabela do sistema periódico dos elementos. Entre págs. 170 e	171
Noção de número atômico	176
IX—Radioactividade, estrutura do átomo, isotopia e isobaria . .	179
Radioactividade	179
Isotopia e isobaria	190
Estrutura do átomo	192
A classificação periódica dos elementos e a estrutura dos átomos	201
A valência dos elementos e a estrutura dos átomos . .	203
Isobaria, isotopia e a estrutura do átomo	207
Lista geral dos elementos por ordem alfabética dos nomes com indicação dos símbolos, números atômicos e pesos atômicos.	211
Índice alfabético	215



TERMINOU A IMPRESSÃO DÊSTE LIVRO
NA EMP. INDUSTRIAL GRÁFICA DO PÔRTO, L.^{DA},
174, RUA DOS MÁRTIRES DA LIBERDADE, 178,
NO ANO DE 1939.



RÓ
MU
LO



CENTRO CIÊNCIA VIVA
UNIVERSIDADE COIMBRA

1329659203

Preço: 18\$50