

- ³ H. M. McNair e H. B., Esquivel, "Cromatografia Líquida de Alta Presion", O.E.A. Washington, 1980.
- ⁴ Robert L. Grob, ed., "Modern Practice of Gas Chromatography", Wiley, N.Y. 1977.
- ⁵ L. Morhy, *Ciênc. Cult.*, **28**, 1185-89 (1976).
- ⁶ F. F. Runge, *Ann. Phys. Chem.*, **17**, 31, 65 (1934); **18**, 32, 78 (1934); | citado em S. V. Heines, *J. Chem. Ed.*, **46**, 315 (1969) |.
- ⁷ M. Tswett, *Ber. deutsh. bot Ges.*, **24**, 316, 384 (1900); **25**, 71 (1907); | citado em S. V. Heines, *J. Chem. Ed.*, **46**, 315 (1969) |.
- ⁸ R. Kuhn e E. Lederer, *Natuwissenschaften*, **19**, 306 (1931).
- ⁹ J. N. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1583 (1940).
- ¹⁰ A. J. P. Martin e R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, **35**, 1358 (1941).
- ¹¹ R. Consden, A. H. Gordon e A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, **38**, 224 (1942).
- ¹² A. T. James e A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, **50**, 679 (1952); *Analyst*, **77**, 915 (1952).
- ¹³ J. J. Van Deemter., F. J. Zwiderweg e A. Klimkemberg, *Chem. Eng. Sci.*, **5**, 271 (1956).
- ¹⁴ C. H. Collins, R. G. Berg, A. L. P. Valente, W. Kugler, e A. L. M. Murta, *Química Nova*, **5**, 115 (1982).
- ¹⁵ L. R. Snyder e J. J. Kirkland, "Introduction to Modern Chromatography", Wiley, N.Y., 1979.
- ¹⁶ J.N. Done, J. H. Knox e J. Loheac, "Applications of High-Speed Liquid Chromatography", Wiley, Londres, 1974.
- ¹⁷ R. J. Hamilton e P. A. Sewell, "Introduction to High Performance Liquid Chromatography", Chapman, Londres, 1977.
- ¹⁸ C. H. Collins, J. F. Manfredi, A. L. P. Valente, A. L. M. Murta e H. M. McNair, *Química Nova*, **6**, 46 (1983).
- ¹⁹ E. Johnson e B. Stevenson, "Basic Liquid Chromatography", Varian, Palo Alto, 1978.
- ²⁰ I. Halasz e I. Sebastian, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **8**, 453 (1969).

EDUCAÇÃO

DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE UMA CELA UNITÁRIA – EXPERIÊNCIA DE QUÍMICA GERAL

Matthieu Tubino

*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,
CP 6154, 13100 Campinas, SP.*

(Recebido 26/02/81)

A difração de raios X é o método consagrado para se determinar o retículo cristalino de um composto e suas dimensões. Parte daí uma falsa idéia de que não se pode elaborar, neste assunto, experiências simples que pelo menos ofereçam alguns resultados sugestivos. O experimento a seguir explanado prova que isto não é verdade e que, através de um trabalho simples de laboratório, pode-se concluir, com certa margem de segurança, quanto ao retículo de um cristal, chegando-se, inclusive, a estimar as distâncias interiônicas e os raios cristalográficos com boa aproximação.

Evidentemente, é necessário uma certa discussão acerca do assunto para que os alunos possam, a seguir, trabalhar com os resultados obtidos. Neste texto não iremos além do mínimo necessário, uma vez que se encontra amplo material em livros, inclusive de Química Geral.

No final do experimento, para o cálculo dos raios cristalográficos, aconselha-se a utilização do valor de densidade obtido da literatura, uma vez que a sua determinação, em laboratório de alunos, torna-se difícil pela higroscopicidade e alto custo de alguns dos compostos. Sugerimos, no entanto, também, outra via utilizando apenas os dados ob-

tidos no laboratório.

Consideramos muito importante que o aluno compare os seus dados experimentais com os da literatura pois, ao mesmo tempo em que se exercita no uso desta, desenvolve o espírito crítico quanto aos resultados obtidos num trabalho de laboratório.

A duração da experiência depende do número e do tipo de balanças disponíveis. A grosso modo estimou-se que, para cada aluno (ou grupo de alunos), utilizando-se balança de um prato com leitura digital, é necessária uma hora para trabalhar com um sal, segundo o procedimento abaixo. Em função disto pode-se organizar o laboratório de modo a tornar possível a realização da experiência dentro de um período de quatro horas (considerando a turma toda).

Nos nossos laboratórios de ensino esta experiência é oferecida utilizando provetas calibradas pelos próprios alunos na aula interior. Isto, no entanto, não melhora o resultado significativamente. Com este cuidado, no entanto, além do exercício de pesagem e do aprendizado de calibração, os alunos podem ter uma melhor estimativa do erro experimental.

Sal	Alunos*	Densidade (g.cm ⁻³)			Distância interiônica (pm)			
		σ^{**}	lit ¹	Erro ^{††}	Alunos*	σ^{**}	lit ²	Erro ^{††}
NaCl	2,30	0,22	2,16	0,14	277	26	276	1
NaBr [†]	3,47	0,03	3,20	0,27	291	3	290	1
KCl	1,99	0,13	1,94	0,05	315	20	314	1
KBr	2,78	0,19	2,75	0,03	329	22	328	1
KI	3,18	0,21	3,13	0,06	347	23	349	-2

* Valores médios calculados a partir de 16 conjuntos de resultados.

** σ é o desvio padrão.

† Valor obtido pelo aluno Marcos Antônio Cesário, bolsista do Serviço de Assistência ao Estudante, da UNICAMP.

†† Erro, considerando o valor da literatura como correto.

A EXPERIÊNCIA:

Na experiência iremos determinar a natureza dos retículos de alguns sais e as suas distâncias interiônicas. Podemos considerar inicialmente os íons do composto como esferas rígidas e perfeitas. Evidentemente tal suposição é uma aproximação mas, tem-se mostrado razoável em vários estudos. O arranjo destas esferas, de cargas negativas (ânions) e positivas (cátions), no cristal, deve preservar a compensação das cargas.

É de se esperar que a distribuição dos íons, segundo uma ordem determinada, vá refletir no aspecto macroscópico do cristal. Assim, por uma análise externa, podemos, em muitos casos, deduzir com certa aproximação a natureza do retículo cristalino.

Nos compostos NaCl, NaBr, KCl, KBr e KI, já se conhece a existência de um arranjo cúbico para o retículo. A cristalização neste sistema nos delimita duas possibilidades, ou seja, cúbico de corpo centrado e cúbico de faces centradas.

No sistema cúbico de corpo centrado temos um ânion e um cátion na cela elementar. No de faces centradas a relação é de 4:4. Veja as figuras 1 e 2.

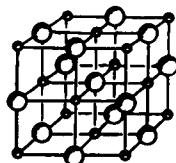


Fig. 1 Cella cúbica de faces centradas.

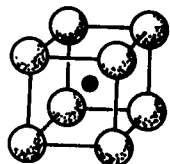


Fig. 2 Cella cúbica de corpo centrado.

Um dos fatores que determinam o tipo de retículo é a razão entre os raios do cátion e do ânion, ou seja, r_c/r_a . Para r_c/r_a entre 0,41 e 0,73 temos, preferencialmente, a formação de um retículo como da figura 1. Acima deste valor, a tendência é formar o cúbico de corpo centrado. Assim, se soubermos os valores dos raios poderemos decidir, com certa segurança, sobre o tipo de retículo.

É evidente que, se tivéssemos o valor da densidade do composto, poderíamos calcular o valor do volume da cela e, daí, a dimensão da aresta do cubo, pois:

$$V = M/D \text{ e, } V = a^3, \text{ donde } a = \sqrt[3]{V}$$

V = Volume da cela elementar, M = massa da cela elementar,

a = aresta da cela elementar.

Para determinar a densidade utilizaremos um método muito simples, ou seja, mediremos o deslocamento provocado num líquido por uma determinada massa de sal. Este líquido deverá ser de fácil manuseio, isto é, de alto ponto de ebulição, de baixa toxidez, baixa viscosidade, incolor, que apresente pouco perigo de inflamar-se e que não dissolva ou reaja com os sais em estudo. O líquido escolhido é o tolueno³ que, mesmo sendo de toxidez relativamente baixa, deve ser manuseado com cuidado. O trabalho deverá ser realizado em ambiente com boa ventilação e, evidentemente, não se deve fumar durante a execução do experimento. Recomendamos o seguinte procedimento:

Em uma proveta de 25,0 ml coloque cerca de 15,0 ml de tolueno. Adicione entre 0,10 e 0,12 moles do sal que lhe foi fornecido (cada aluno ou equipe receberá um sal dentre NaCl, NaBr, KCl, KBr ou KI. No final dos trabalhos deverá haver troca de resultados a fim de que todos tenham as densidades dos sais citados). Leia o volume final e calcule o deslocamento verificado. Repita este processo três vezes. Calcule a média e o desvio.

A densidade do sal já está determinada. Como poderemos, daí, obter as dimensões da cela unitária? Lembremos que numa cela deve existir o menor número de íons que, por um lado, corresponda à estequiometria do sal e que, por outro, reproduza a estrutura cristalina pela superposição tridimensional desta unidade. Como já foi dito no início, o número de íons no sistema cúbico de corpo centrado é 2, ou seja, 1 ânion e 1 cátion. No de faces centradas temos 4 ânions e 4 cátions.

É possível, deste modo, através, dos valores de densidades obtidos, calcular os volumes das celas unitárias dos sais em estudo. Para isto, calcule primeiro o volume molar de cada sal. Apresente os valores de modo a formar uma tabela com os seguintes dados:

Sal	MM	Densid. (g.cm ⁻³)	Vol. mol. (cm ³ .mol ⁻¹)
-----	----	----------------------------------	--

Corpo centrado		Fases centradas	
Vol. cela (cm ³ .10 ⁻²³)	a (pm)	Vol. cela (cm ³ .10 ⁻²²)	a (pm)

Analisemos os resultados obtidos: Em primeiro lugar, podemos supor que os cátions devem ser menores que os átomos dos quais provêm pois, pela retirada de elétrons deve haver uma contração causada pela atração do núcleo sobre os elétrons restantes e, pela menor repulsão eletrônica. Os ânions, por sua vez, devem ser maiores que os átomos dos quais resultam, pois estes, ao receberem elétrons devem sofrer um aumento de volume devido às repulsões eletrônicas resultantes e à menor ação do núcleo. Deste modo, com cuidado, podemos supor que, de maneira geral, r_a é maior que r_c .

Assim, em relação ao sistema cúbico de corpo centrado, os ânions deverão ocupar os vértices do cubo e os cátions o interstício. No sistema cúbico de faces centradas, os ânions devem ocupar os vértices e os centros das faces do cubo, enquanto que os interstícios devem dar lugar aos cátions. Vejamos cada caso: Nos sais estudados o íon cloreto é o menor ânion. Deve, portanto, formar os menores interstícios em ambos arranjos possíveis. Calculando os raios destes interstícios, em função dos valores de a que temos (tabela acima), podemos ter idéia do tamanho do cátion que ali cabe.

Corpo centrado: $2a^2 = d^2$, $D^2 = d^2 + a^2$, $r_i = \frac{D - a}{2}$ x _____ pm

r_i = raio do interstício (ver figura 3)

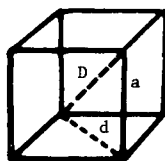


Fig. 3 Cálculo do raio do interstício para o arranjo cúbico de corpo centrado.

Fases centradas: $a^2 = 2 \cdot (2r_a)^2$ $r_a =$ _____ pm

Este valor, _____ pm, seria o raio do cloreto se o cátion fosse suficientemente pequeno para que os ânions se "tocassem". O raio dos interstícios seria, portanto, aproximadamente _____ pm. Conclui-se daí que o aumento do tamanho do cátion, no sistema cúbico de faces centradas, deve

causar um efeito maior (aumento de volume) que no sistema de corpo centrado. Neste último, inclusive poderíamos ter uma expectativa de encontrar celas elementares, de sais de mesmo ânion mas cátion diferente, com o mesmo volume.

Verificando os dados experimentais, percebemos que os valores de volume molar variam muito mais quando há substituição do cátion, o que tende a indicar sistema cúbico de faces centradas. Considerando, como hipótese, que o retículo destes sais seja este e, admitindo que o raio do brometo seja bem maior que o do cátion sódio, podemos supor que os brometos se tocam na cela elementar. Temos, portanto:

$$(2r_{Br^-})^2 = (a/2)^2 \cdot 2 \text{ donde } r_{Br^-} = \sqrt{a^2/8} = \text{_____ pm}$$

A partir daí é fácil calcular os demais raios. Evidentemente, uma suposição deste tipo seria mais válida para o iodeto de lítio onde, sem dúvida, o ânion é muito maior que o cátion. Este sal, no entanto, apresenta dificuldades de manuseio (os sais de lítio são higroscópicos) e é caro. Assim, fica a sugestão de repetir todos os cálculos, através da densidade do LiI fornecida pela literatura. É instrutivo comparar os resultados obtidos entre os alunos e também, com a literatura.

No relatório deve ser discutida a experiência e o tratamento dos resultados experimentais. Os cálculos podem ser repetidos supondo que o retículo é o cúbico de corpo centrado e discutidos, comparando com os dados da literatura.

Observação aos professores: Os raios obtidos para os diversos íons, independentemente do retículo admitido, para a realização do cálculo, indicam pela relação r_c/r_a o sistema cúbico de faces centradas.

Bibliografia

- Handbook of Chemistry and Physics, R. C. Weast, editor, 53a. ed., The Chemical Rubber Co.
- Pauling, L. "The Nature of The Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 3a. ed., 1960.
- Consultar Merck Index, Merck & Co., INC, Rahway, N. J., USA.