

# QUÍMICA INORGÂNICA TEÓRICA

## APRESENTAÇÃO

Este texto foi elaborado com o objetivo de proporcionar ao aluno de Educação a Distância uma melhor compreensão dos assuntos referentes a cada capítulo constante do programa da disciplina Química Inorgânica Teórica.

A Química Inorgânica é uma ciência que se ocupa da investigação experimental e interpretação teórica das propriedades e reações de todos os elementos e seus compostos exceto os hidrocarbonetos e muitos de seus derivados.

Para garantir o domínio e a abrangência do assunto, este texto está focado nas tendências em reatividade, estrutura e propriedades dos elementos e seus compostos em relação à sua posição na tabela periódica. Essas tendências periódicas gerais são à base do entendimento inicial.

Os compostos inorgânicos variam dos sólidos iônicos, que podem ser descritos pelas aplicações simples da eletrostática clássica, aos compostos covalentes e aos metais, que são mais bem descritos pelos modelos que têm sua origem na mecânica quântica. Para a racionalização e a interpretação da maioria das propriedades inorgânicas, usamos os modelos qualitativos baseados na mecânica quântica, como as propriedades dos orbitais atômicos e seu uso para formar orbitais moleculares.

Dois tipos de reações fundamentais ajudam a sistematizar a química inorgânica. As reações de ácidos e bases resultantes da transferência de um próton ou compartilhamento de pares de elétrons e aquela que ocorre pela oxidação e pela redução.

Os complexos metálicos, nos quais um único átomo central metálico ou íon está rodeado por vários átomos ou íons, têm um papel importante em química inorgânica, especialmente para os elementos do bloco d.

No final de cada capítulo você encontrará uma lista de exercícios, os quais servem para consolidar o seu entendimento. Procure o seu Tutor local para dúvidas e esclarecimentos.

Finalizando esta apresentação vejamos o que Shriver e Atkins (2003) relatam sobre o desenvolvimento da química inorgânica.

....“Grandes áreas da química inorgânica permanecem inexploradas, assim compostos inorgânicos novos e incomuns estão constantemente sendo sintetizados. A síntese inorgânica exploratória continua a enriquecer o campo com compostos que nos fornecem perspectivas novas sobre estruturas, ligação e reatividade.

A indústria química é fortemente dependente da química inorgânica. Esta é essencial para a formulação e o melhoramento de materiais modernos, como catalisadores, semicondutores, guias de luz, dispositivos ópticos não lineares, supercondutores e materiais cerâmicos avançados. O impacto ambiental da química inorgânica também é imenso. Nesse contexto, a função abrangente dos íons de metal em plantas e animais conduz à rica área da química bioinorgânica...”.

## SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO</b>		
<b>1</b>	<b>ESTRUTURA DO ÁTOMO</b>	<b>9</b>
1.1	Origem dos Elementos	10
1.2	Átomos Hidrogenóides	23
1.3	Átomos Poliatômicos	36
1.4	Parâmetros Atômicos	44
1.5	Exercícios	57
<b>2</b>	<b>LIGAÇÕES QUÍMICAS E ESTRUTURAS</b>	<b>61</b>
2.1	Teoria da Ligação de Valência	71
2.2	Teoria do Orbital Molecular	75
2.3	Propriedades das Ligações	85
2.4	Exercícios	88
<b>3</b>	<b>SÓLIDOS INORGÂNICOS SIMPLES</b>	<b>90</b>
3.1	O modelo de Empacotamento de esferas	90
3.2	Metais	98
3.3	Sólidos Iônicos	105
3.4	Exercícios	119
<b>4</b>	<b>ÁCIDOS E BASES</b>	<b>121</b>
4.1	O conceito de Arrhenius	121
4.2	O conceito de Bronsted – Lowry	122
4.3	O conceito de Lewis	137
4.4	Ácidos e bases duros e moles	140
4.5	Solventes ácidos e básicos	144
4.6	Alguns solventes não aquosos	146
4.7	Exercícios	150
<b>5</b>	<b>OXIDAÇÃO E REDUÇÃO EM SISTEMAS INORGÂNICOS</b>	<b>153</b>
5.1	Conceitos Fundamentais	153
5.2	Obtenção de Elementos	154
5.3	Semi-reações Redox	156
5.4	Potenciais Padrão	157
5.5	Fatores Cinéticos	166
5.6	Estabilidade Redox em água	167
5.7	Diagramas de Representação dos Potenciais	173
5.8	Exercícios	182
<b>6</b>	<b>INTRODUÇÃO A COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO</b>	<b>184</b>
6.1	Número de Coordenação e Geometria	197
6.2	Isomeria em Compostos de Coordenação	204
6.3	Formulação e Nomenclatura de Complexos	212
6.4	Ligação Química em Compostos de Coordenação	215
6.5	Exercícios	228
<b>7</b>	<b>INTRODUÇÃO A ORGANOMETÁLICOS</b>	<b>231</b>
7.1	Introdução	231
7.2	Definição, Formulação e Nomenclatura	233
7.3	Ligação Química em Organometálicos	235
7.4	O Ligante CO	239
7.5	Exercícios	245
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>246</b>
	<b>ANEXO 1: A Tabela Periódica</b>	<b>247</b>

<b>ANEXO 2: Configurações dos elementos e algumas propriedades eletrônicas</b>	<b>248</b>
<b>ANEXO 3: Respostas dos Exercícios</b>	<b>249</b>

## CAPÍTULO 1- ESTRUTURA DO ÁTOMO

Neste capítulo, abordaremos o conceito atual da origem e natureza da matéria em nosso sistema solar e veremos como nosso conhecimento da estrutura atômica pode ajudar a explicar e correlacionar muitas propriedades químicas e físicas dos elementos.

A observação de que o universo está em expansão conduziu à visão atual de que cerca de 15 bilhões de anos atrás ele estava concentrado em uma região semelhante a um ponto que explodiu. Um evento chamado **Big Bang**. Mas o que vem a ser o Big Bang?

**Big Bang: uma grande explosão na qual uma agregação incrivelmente pequena de massa e energia começou a expandir-se.**

De acordo com esse modelo e com base na equação de Einstein,  $E = mc^2$ , praticamente toda massa-energia estaria presente na forma de radiação.

Com a temperatura inicial depois da explosão de cerca de  $10^9$  K, as partículas fundamentais produzidas, tem também muita energia cinética para se unirem nas formas que conhecemos hoje. Entretanto, o universo esfriou à medida que expandiu, as partículas moveram-se mais lentamente, e, então logo começaram a aderirem umas às outras sob a influência de uma variedades de forças. Dentre essas forças podemos citar:

**A Força forte**, uma força atrativa poderosa, mas de curto alcance (1 femtometro (fm) correspondendo  $10^{-15}$  m), entre nucleons (prótons e nêutrons),uniu essas partículas dentro do núcleo.

**À força eletromagnética**, uma força relativamente fraca, mas de longo alcance, entre cargas elétricas, ligaram elétrons ao núcleo para formar átomos.

Os 110 elementos formados a partir dessas partículas subatômicas são diferenciados por seu

**Número atômico, Z**, o número de prótons no núcleo de um átomo do elemento, que é por sua vez, igual ao número de elétrons situados em torno do núcleo.

**Número de massa, A**, o número total de prótons e nêutrons no núcleo. É também algumas vezes denominado mais apropriadamente “**número de núcleons**”.

Muitos elementos apresentam vários **isótopos, os quais são átomos com mesmo número atômico, mas com massas atômicas diferentes.**

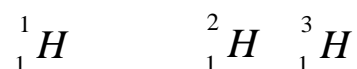
Por exemplo, **o hidrogênio, possui três isótopos.** Em cada caso **Z = 1**, indicando que o núcleo contém um próton.

**O isótopo mais abundante tem A = 1**, simbolizado por  ${}^1\text{H}$ : seu núcleo consiste somente de um próton.

**O isótopo menos abundante é o deutério, com A = 2.** Esse número de massa indica que, além de **um próton**, o núcleo contém **um nêutron**. A designação formal do deutério é  ${}^2\text{H}$ , mas ele é normalmente simbolizado por **D**.

**O terceiro é o isótopo radioativo do hidrogênio, de vida curta, o trítio ( ${}^3\text{H}$ , ou T).** Seu núcleo consiste de **um próton e dois nêutrons.**

Assim os três isótopos do hidrogênio são simbolizados por



As propriedades das partículas subatômicas que necessitamos considerar na química estão resumidas na Tabela 1.

## 1.1 Origem dos elementos

Se as visões atuais estão corretas, cerca de duas horas após o início do universo a temperatura havia caído tanto que a maioria da matéria estava na forma de átomos de hidrogênio (89%) e de átomos de hélio (11%). Entretanto as reações nucleares formaram uma grande coleção de outros elementos e têm imensamente enriquecido a variedade de matéria no universo.

Tabela 1.1. Partículas subatômicas de relevância à química

Partícula	Símbolo	Massa/u*	Nº massa	Carga/e†	Spin
Elétron	e <sup>-</sup>	5,486x10 <sup>-4</sup>	0	-1	½
Próton	p	1,0078	1	+1	½
Nêutron	n	1,0087	1	0	½
Neutrino	ν	0	0	0	½
Pósitron	e <sup>+</sup>	5,486x10 <sup>-4</sup>	0	+1	½
Partícula α	α	Núcleo de <sup>4</sup> He <sup>2+</sup>	4	+2	0
Partícula β	β	e <sup>-</sup> expulso do núcleo	0	-1	½
Fóton γ	γ	Radiação eletromagnética do núcleo	0	0	1

\* Massas expressas em unidades de massa atômica, u, com 1u = 1,6605 x 10<sup>-27</sup> Kg

† A carga elementar e é 1,602 x 10<sup>-19</sup> C

Fonte: Química Inorgânica - Shiver e Atkins 3ª Ed.

Vejamos como se originaram os elementos de números atômicos até 26. Esses elementos foram formados dentro das estrelas. Tais elementos são produtos do evento de fusão nuclear, chamado de “**Queima nuclear**”. A reação de queima (que não pode ser confundida com combustão química) envolve núcleos de Hidrogênio, Hélio e um ciclo de fusão complicado catalisado por núcleos de carbono.

Numa reação de “queima” **energia é liberada quando núcleos leves fundem-se para originar elementos de números atômicos mais elevados.**

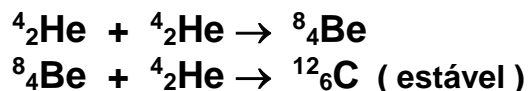
As reações nucleares são muito mais energéticas do que as reações químicas normais, porque a força de ligação é muito mais forte do que a força eletromagnética que liga os elétrons aos átomos.

Como se representa uma reação nuclear? Através de uma equação, como por exemplo, a equação  $^{12}_6\text{C} + ^4_2\alpha \rightarrow ^{16}_8\text{O} + \gamma$  (Esta reação libera 7,2 Mev). Esta equação representa a reação nuclear na qual uma partícula α (alfa) se funde com um núcleo de carbono 12 para originar um núcleo de oxigênio 16 e um fóton de raios γ (gama)

Note que, numa equação nuclear balanceada,

- o valor da soma do número de massa dos reagentes é igual à do número de massa dos produtos ( 12 + 4 = 16).
- A soma dos números atômicos também é igual (6 + 2 = 8)

As estrelas que são formadas no primeiro estágio de evolução do universo são carentes de núcleos de carbono e as reações de queima do hidrogênio não são catalisadas. Quando a queima do hidrogênio se completa e o colapso do núcleo estelar aumenta a densidade para  $10^8 \text{ Kg m}^{-3}$  e a temperatura para 100 MK ( $1\text{MK} = 10^6 \text{ K}$ ) a queima do hélio pode ser viável.



Levando-se em conta que a estrela ainda contém núcleos de hélio, essas reações continuaram formando núcleos de elementos que são múltiplos do hélio, tais como:  $16_8\text{O}$ ,  $20_{10}\text{Ne}$ ... $40_{20}\text{Ca}$ .

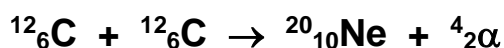
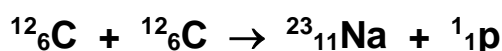
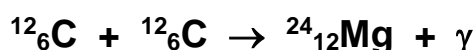
Com a presença do carbono, começa a operar o ciclo do carbono, formando nitrogênio. Algumas das mais importantes reações nucleares no ciclo são:

Captura de próton (p) por C-12:	$^{12}_6\text{C} + ^1_1\text{p} \rightarrow ^{13}_7\text{N} + \gamma$
Decaimento do pósitron acompanhado por emissão de neutrino ( $\nu$ ):	$^{13}_7\text{N} \rightarrow ^{13}_6\text{C} + e^+ + \nu$
Captura de próton por C-13:	$^{13}_6\text{C} + ^1_1\text{p} \rightarrow ^{14}_7\text{N} + \gamma$
Captura de próton por N - 14:	$^{14}_7\text{N} + ^1_1\text{p} \rightarrow ^{15}_8\text{O} + \gamma$
Decaimento de pósitron acompanhada por emissão de neutrino:	$^{15}_8\text{O} \rightarrow ^{15}_7\text{N} + e^+ + \nu$
Captura de próton por N – 15:	$^{15}_7\text{N} + ^1_1\text{p} \rightarrow ^{12}_6\text{C} + ^4_2\alpha$

O resultado líquido dessa seqüência de reações nucleares é a conversão de 4 prótons em uma partícula alfa:

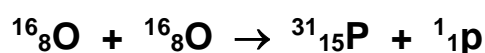
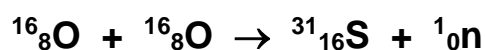


Podem ocorrer também, processos tais como, a queima do carbono:



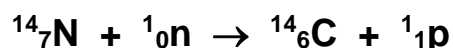


E a queima do oxigênio



Produzindo núcleos que não são múltiplos do hélio.

Elementos também podem ser produzidos por reações nucleares, tais como, captura de nêutrons acompanhada de emissão de prótons:



Esta reação ainda continua em nossa atmosfera como resultado do impacto dos raios cósmicos e contribuem para estabelecer o estado de concentração do C-14.

Há processos de queima de outros elementos leves, além do C e O, porém, ocorrem somente a temperaturas mais elevadas e assim na fase final da evolução estelar, seguindo este processo para formar elementos com Z até 26.

Assim, podemos concluir que:

**Os elementos mais leves originaram-se de reações nucleares nas estrelas, formadas de hidrogênio e Hélio primitivos.**

Os elementos mais pesados são produzidos por uma variedade de processos que consomem energia. Esses processos incluem a captura de nêutrons livres, e emissão de elétrons formando núcleos dos elementos com  $Z > 26$ .



Após isso, a temperatura torna-se tão alta que núcleos estáveis podem dissociar-se em muitas partículas:



Isto produz uma reação em cadeia muito rápida, com liberação de energia e elementos mais leves dentro da estrela, criando uma **supernova** (a explosão de uma estrela). Em seu interior, devido ao fantástico fluxo de nêutrons, pode ocorrer a **captura de vários nêutrons por um único núcleo**, antes que um decaimento beta (emissão de elétrons do núcleo) possa ocorrer. Este é um **processo rápido** que aumenta o número atômico dos núcleos conforme nêutrons são

progressivamente adicionados aos núcleos e parcialmente convertidos para prótons.

**O processo lento pode construir núcleos com Z até 83 (bismuto) e o processo rápido até os mais pesados elementos conhecidos.**

Muitos isótopos de núcleos maiores que o bismuto são instáveis à fissão, quebrando-se em dois núcleos aproximadamente iguais. Isto algumas vezes aumenta a abundância dos elementos com Z entre 30 e 60 em tais estrelas.

Assim, **nuclídeos mais pesados são formados em processos que incluem a captura de nêutrons seguida por decaimento  $\beta$ .**

## **Abundância dos elementos**

### **No Universo**

No mundo físico existem uns 110 elementos químicos que podemos reconhecer, medir e pesar. Aproximadamente a metade, destes, é importante na estrutura da terra e apresentam importâncias biológicas, geológicas e comerciais. O restante dos elementos apresenta-se em quantidades diminutas, são instáveis e muito raros.

Se a teoria do “Big bang” está correta, os elementos foram formados a milhares de milhões de anos a partir de prótons, nêutrons e elétrons, mediante reações nucleares que tiveram lugar à temperatura de milhões de graus dentro do sol e das demais estrelas, havendo sobrevivido os dotados de estruturas nucleares mais estáveis.

Observando-se o gráfico de abundância dos elementos no universo (Figura 1.1), nota-se que, suas abundâncias seguem três regras simples:

- **Os elementos leves são em geral mais abundantes que os pesados.**
- **Os elementos que possuem números pares de prótons ou nêutrons (ou ambos) são amplamente predominantes sobre os demais.**
- **Os elementos que apresentam núcleos com camadas nucleares completas de acordo com um esquema mecânico-quântico são especialmente dominantes.**

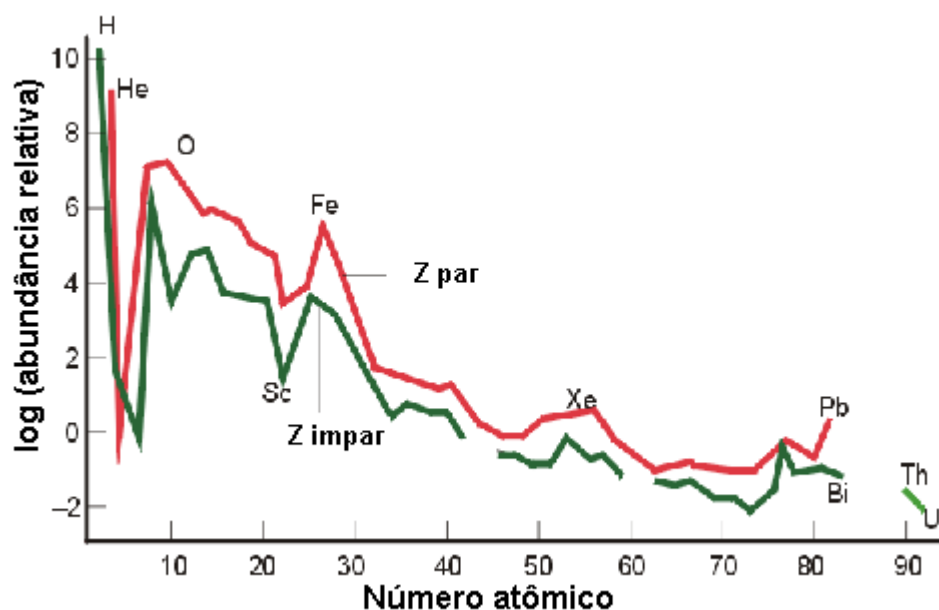


Figura 1.1. Abundância dos elementos no universo. Referem-se ao número de átomos de cada elemento em relação ao Si, considerado  $10^6$ .  
Fonte: Química Inorgânica - Shriver e Atkins 3ª Ed.

Isso sugere que os núcleons podem ser emparelhados no núcleo, de modo semelhante ao emparelhamento de elétrons nos orbitais atômicos e moleculares.

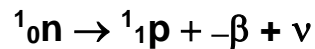
As camadas nucleares completas contêm **2, 8, 20, 28, 50, 82 e 126 núcleons** (nêutrons ou prótons). Estes números mágicos correspondem ao **He, O<sub>2</sub>, Ca e Ne**. Existem também subcamadas completas para **6, 14, 16 e 26** núcleons que correspondem ao **C, Si, S e Fe**.

A estabilidade de um núcleo depende do número de prótons e nêutrons presentes.

Assim, entre os núcleos mais abundantes e mais estáveis o  **$A = 2Z$** . Logo,  **$Z=N$  e  $N/P = 1$** . Elementos com números atômicos maiores são mais estáveis se tiverem um pequeno excesso de nêutrons, pois isso aumenta a força de atração e diminui a repulsão entre os prótons. Assim a relação  **$N/P$**  aumenta progressivamente até cerca de **1,6** no elemento  $Z = 92$  (urânio). Em elementos com números atômicos ainda maiores, os núcleos se tornam tão grandes que sofrem fissão espontânea.

Os núcleos com **números excessivos de nêutrons** (relação  $N/P$  alta) realizam o ajuste desta relação, aumentando a sua carga nuclear, através de:

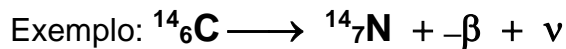
- **Emissão beta** ( $-\beta$ ): um nêutron é convertido num próton, um elétron e um neutrino ( $\nu$ ) e é representada pela equação:



**Obs:** O neutrino ( $\nu$ ) é uma partícula de carga zero e massa zero e é formulada para garantir o equilíbrio de spins.

A perda de um elétron pelo núcleo, da maneira descrita, provoca a diminuição da relação N/P. Desse modo, um núcleo ao sofrer um decaimento beta seu número de massa permanece inalterado, mas a carga nuclear aumenta em uma unidade. Logo,

$$Z \rightarrow Z + 1$$



- **Emissão de nêutrons** ( ${}^1_0\text{n}$ ): faz o número de massa (**A**) diminuir de uma unidade. Logo:

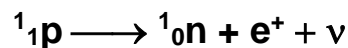
$$A \longrightarrow A - 1$$

Essa forma de decaimento é rara e só ocorre com núcleos altamente energéticos. Isto porque a energia de ligação nuclear do nêutron no núcleo é elevada, cerca de 8 Mev. Um dos poucos exemplos envolve o  ${}^{87}_{36}\text{Kr}$ , que pode sofrer decaimento por emissão de nêutron ou por decaimento beta.



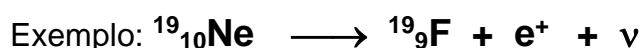
Os núcleos com **números excessivos de prótons** (relação N/P baixa) realizam o ajuste, desta relação, por perda de carga positiva da seguinte maneira:

- **Emissão de pósitron** ( $e^+$ ): resulta da transformação de um próton em um nêutron e é representada pela equação:

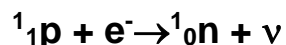


Desse modo ocorre um aumento da relação N/P e uma diminuição do número atômico de uma unidade. Logo,

$$Z \rightarrow Z - 1$$



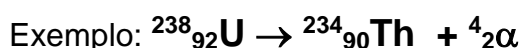
- **Captura de elétrons orbitais ou elétrons K:** O núcleo captura um elétron da camada mais próxima, a camada K, e assim converte um próton em nêutron, com a emissão de um neutrino:



Um elétron de um nível energético mais elevado recua para preencher a lacuna assim surgida na camada K, ocorrendo a emissão de uma radiação característica de raios X.



Os núcleos que possuem **massas excessivas** reajustam suas massas através da emissão de partículas alfa ( ${}^4_2\alpha$ ). A emissão desta partícula faz diminuir o número de massa de 4 unidades e o número atômico de 2 unidades.



Em todos os átomos, com exceção do átomo de hidrogênio, a massa do átomo é menor que a soma das massas dos prótons, nêutrons e elétrons constituintes. A diferença é chamada de perda de massa (defeito de massa,  $\Delta m$ ).

$$\Delta m = m_{\text{núcleons}} - m_{\text{núcleo}}$$

A perda de massa está relacionada à energia de ligação, que mantém unidos no núcleo os prótons e nêutrons.

**Energia de ligação: energia equivalente a perda de massa proveniente da síntese de qualquer núcleo a partir de suas partículas componentes.**

Um núcleo estável deve ter menos energia que as partículas constituintes, caso contrário ele não se formaria. Quanto **maior** for a energia liberada para formar um núcleo, **menor** será o conteúdo de energia do núcleo e, portanto, **maior** será sua estabilidade (Figura 1.2).

Haverá liberação de energia quando:

**Os núcleos mais pesados se cindirem;**

**Os núcleos mais leves se fundirem.**

Energia e massa se relacionam entre si pela equação de Einstein,  $\mathbf{E = mc^2}$ , onde, **E** é a energia liberada, **m** a massa e **c** a velocidade de luz ( $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ).

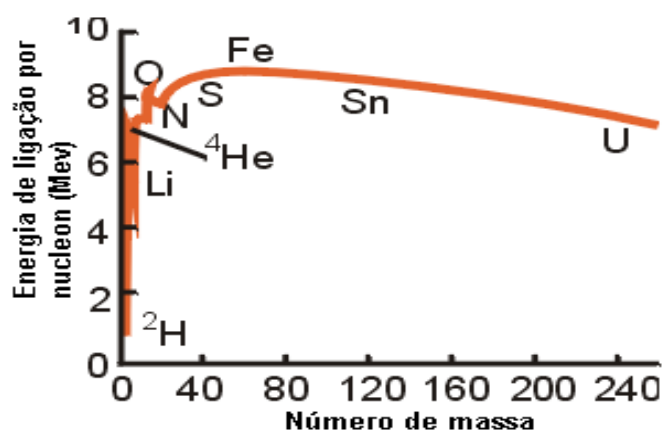


Figura 1.2. Energias de ligação nuclear. Quanto maior a energia de ligação, mais estável é o núcleo. O nuclídeo mais estável é  $^{56}_{26}\text{Fe}$ .  
Fonte: Química Inorgânica - Shriver e Atkins 3ª Ed.

O defeito de massa pode ser calculado e convertido em energia de ligação nuclear através da equação:  $E_{\text{ligação}} = \Delta mc^2$ .

Para se calcular a energia de ligação em **Mev** utiliza - se a seguinte relação simplificada:  $E_{\text{ligação}} = 931\Delta m$

Para se comparar a estabilidade de núcleos de elementos diferentes, calculamos a energia de ligação nuclear média por nucleon.

**A energia de ligação por nucleon é expressa dividindo-se a energia de ligação total pelo número de núcleons.**

**Exemplo:** Calcular a energia de ligação por nucleon em Mev para o  $^4_2\text{He}$ ? Dados:  $m_{\text{He}} = 4,0028\text{u}$  ;  $m_p = 1,0078\text{u}$  ;  $m_n = 1,0087\text{u}$ .

**Resposta:** O núcleo do hélio é formado por dois prótons e dois nêutrons.

Assim,  $m_{\text{núcleons}} = (2 \times 1,0078) + (2 \times 1,0087) = 4,033\text{u}$ .

Como,  $\Delta m = m_{\text{núcleons}} - m_{\text{núcleo}} = 4,033 - 4,0028 = 0,00302\text{u}$ , sua energia de ligação será:

$$E_{\text{ligação}} = 931\Delta m = 931 \times 0,00302 = 28,1162 \text{ Mev}$$

$$E_{\text{ligação/núcleo}} = E_{\text{ligação}} / n^{\circ} \text{ de núcleons} = 28,1162 / 4 = 7,03 \text{ Mev.}$$

## **Nas Estrelas**

O Sol é constituído de **80% de H<sub>2</sub>, 19% de He e 1% de outros**.

As demais estrelas são constituídas predominantemente de **H<sub>2</sub> e He**. Se formam também grandes quantidades de **C, N, Ne, Mg, Si e Fe**, conjuntamente com quantidades menores de outros elementos.

## **Na Terra**

De todas as hipóteses sobre o começo da Terra, a mais certa postula uma época quando sua substância era uma massa homogênea de matéria cósmica. A origem desta matéria tem duas hipóteses:

- **Fragmentos vindo do sol ou estrelas semelhantes.**

A dificuldade mecânica na geração de um sistema planetário a partir de uma estrela já formada e o começo sob a forma de um fragmento enorme de matéria incandescente eliminaria os dados sobre a concentração relativa de elementos na terra e no universo, onde a quantidade de voláteis é grande nos materiais cósmicos (estelares).

- **Nuvem de gás com partículas diminutas dispersas (Material cósmico ou Planetesimais)**

Partindo desta hipótese e supondo ser a nuvem inicialmente fria, dá condições aos planetesimais de reterem os gases. Desde então a Terra começou a aquecer devido ao surgimento de energia cinética e radioativa dos materiais originais, e devido a pouca atração gravitacional os gases mais leves se desprenderam e os planetesimais se aglomeraram. Com o crescimento do planeta o calor foi sendo retido, uma vez que as rochas não são boas condutoras de calor, a temperatura foi crescendo continuamente.

Com o resfriamento das camadas externas, a Terra sofreu divisões e como critério de classificação tomou-se por base a composição química e física:

**Núcleo ou Nife** - fundido e composto de **ferro e níquel**.

**Manto: Inferior** - líquido e composto de **sulfeto e óxido**

**Superior** - líquido e composto de **magnésio, ferro e silício**.

**Crosta: Inferior ou Oceânica ou Sima** - sólida e composta de rochas basálticas, caracterizadas pelos elementos **silício e Magnésio**.

**Superior ou Continental ou Sial** - sólido e composto de rochas graníticas, caracterizadas pelo elemento **silício e alumínio**.

O cálculo da constituição química da crosta faz-se com base no conhecimento da composição e volume (com base no diâmetro atômico) de diferentes rochas.

Autores como CLARK e WASHINGTON calcularam a média ponderada de numerosas análises:

Tabela 1.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CROSTA TERRESTRE EM % E VOLUME.

ELEMENTO	%	VOLUME
Oxigênio (O)	46,6	91,77
Silício (Si)	27,7	0,80
Alumínio (Al)	8,1	0,76
Ferro (Fe)	5,0	0,68
Cálcio (Ca)	3,6	1,48
Sódio (Na)	2,8	1,60
Potássio (K)	2,6	2,14
Magnésio (Mg)	2,1	0,56
Total	98,5	99,87

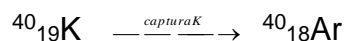
Estes oitos elementos básicos perfazem 98,5 % do peso da crosta. A maioria dos metais úteis ao homem ocorre apenas em lugares onde são enriquecidos (jazidas) graças a diferentes processos geológicos, como: diferenciação magmática, hidrotermalismo, sedimentação, decomposição química diferencial e outros.

Se analisarmos as abundâncias dos elementos sobre a Terra, diversas generalizações são possíveis:

- Os elementos pesados são mais abundantes na terra que no universo. Isto indica que a matéria da terra teria passado pelos diversos ciclos: formação de estrela, evolução e morte, antes de atingir a presente composição.
- Os elementos formados por fusão nos ciclos de estágio de queima do He, C, N e O são mais abundantes que aqueles com  $Z > 26$  que são formados por processos de captura de nêutrons relativamente raros.
- O hidrogênio e os gases nobres se encontram em proporções notavelmente baixa na lista dos elementos da terra. Os gases nobres, porque não são reativos, foram perdidos para o espaço durante o processo de condensação.



- O argônio é mais abundante que os outros gases nobres, porque é produzido por decaimento do potássio-40 já depois da formação da terra.



- Unicamente o hidrogênio combinado, presente na água ou nos minerais hidratados ou em forma de petróleo ou carvão permanece na terra.
- Como o hélio não forma compostos, nos abandonou há muito tempo a não ser no que se refere as pequenas quantidades contidas no gás natural e nos minerais radioativos.
- O oxigênio é o elemento mais abundante da terra. Participa da formação de quase todos os materiais que constituem o mundo, inclusive nós. Uma enorme quantidade de átomos de oxigênio e silício forma o embasamento da terra. Na hidrosfera está presente na forma de oxigênio combinado (oceanos, lagos e rios). Na atmosfera, está presente na forma de oxigênio molecular gasoso.

### No Corpo Humano

Os seres vivos se encontram na biosfera de forma organizada, em que das células formaram-se os tecidos; destes tecidos formaram-se os organismos e os indivíduos.

Célula → Tecido →  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Organismo} \\ \text{Indivíduo} \end{array} \right.$

Neste mosaico, os elementos químicos estão presentes como: **integrantes, transportadores, coparticipadores e excretos etc...**

Como tudo isso se organizou é ainda matéria de investigação. É tão antiga a curiosidade do homem neste assunto, que as explicações filosóficas baseadas no misticismo (a geração espontânea) até a comprovação científica da fotossíntese, muitas gerações se passaram e a indagação ainda persiste.

Como já sabemos a atmosfera primitiva não continha oxigênio havendo, entretanto, abundância em **H<sub>2</sub>O, HCl, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub>**.

Experiências realizadas por S. L. MILLER em 1953, mostraram que:

- **As descargas elétricas (como os raios) e a luz ultravioleta (como a presente na luz solar) ao atuar sobre uma atmosfera redutora como a descrita, dão origem à formação de aminoácidos, hidroxiácidos, uréia e açúcares simples.**
- **Dentro dessa mistura, aquecida e diluída, formada por tais substâncias orgânicas dissolvidas em água, pode chegar a desenvolverem-se organismos com capacidade para autoduplicar-se e é provável que se desenvolva.**
- **Estes organismos eventualmente puderam dar origem à vida vegetal simples dos oceanos e a vida dos vegetais terrestres, menos extensas, porém mais desenvolvida.**
- **A ação de luz solar fez com que as plantas liberassem oxigênio por fotossíntese e gradualmente se desenvolveu uma atmosfera oxidante em que o amoníaco foi oxidado a nitrogênio e o metano deu origem a água e anidrido carbônico (que por sua vez é consumido pelas plantas) .**
- **É evidente que os primeiros organismos vivos são os produtores de matéria prima (elementos autotóficos). São indispensáveis para alimentar todos os outros seres vivos. É daí que parte a cadeia alimentar trófica.**

Os elementos indispensáveis ao metabolismo orgânico são classificados em:

- **Macronutrientes:** assim chamados pela necessidade de grandes quantidades a serem absorvidos, são: **O<sub>2</sub>, C, H<sub>2</sub>, Ca, Mg, P, K, N<sub>2</sub> e S.**
- **Micronutrientes:** assim chamados pela necessidade de pequenas quantidades a serem absorvidos, são: **Cl<sub>2</sub>, Cu, Zn, Co, Na, etc...**

O homem expira CO<sub>2</sub> para atmosfera (resultado da excreção celular) através dos pulmões. Os demais elementos, quando em excesso, são eliminados principalmente pelos rins.

O excesso ou a falta desses elementos acarreta o desequilíbrio homeostático do organismo e as reações são manifestadas por sinais e sintomas clínicos.

Tabela 1.3. **COMPOSIÇÃO DO CORPO HUMANO**

ELEMENTO	%PESO
Oxigênio	65
Carbono	18
Hidrogênio	10
Nitrogênio	3
Cálcio	2
Fósforo	1
Traços outros elementos	1

Tabela 1.4. FUNÇÃO CLÍNICA DOS ELEMENTOS (NUTRIENTES) NO ORGANISMO HUMANO.

ELEMENTO	FUNÇÃO
Nitrogênio	Faz parte da composição protéica e de outros compostos como a uréia.
Fósforo	Faz parte da composição de ácidos nucleicos (ADN e RNA) ATP (Adenosina Trifosfato), e também é fornecedor de energia ao processo metabólico.
Potássio	Fundamental na descarga energética das células nervosas e cardíacas. É abundante no interior das células (metabolismo).
Sódio	Participante na manutenção do equilíbrio hídrico do SER e no processo de despolarização da célula nervosa e cardíaca.
Enxofre	Algumas proteínas e vitaminas o têm nas suas composições
Cálcio	Influencia na permeabilidade da membrana celular.
Ferro	Presente na hemoglobina - muito importante no carregamento do oxigênio no sangue.
Zinco	Necessário para síntese de substâncias, para o crescimento (sua ação é no nível de Sistema Nervoso Central).
Iodo	Compõe os hormônios tireodíanos.

## 1.2 Átomos Hidrogenóides

Como foi visto anteriormente os 110 elementos formados a partir das partículas subatômicas são diferenciados pelo seu:

Número atômico **Z = Número de prótons**

Número de massa **A = Z + N.**

Assim o núcleo sempre contém prótons, e todos os núcleos mais pesados que o hidrogênio(H) também contém nêutrons. Juntos prótons e nêutrons constituem a maior parte da massa do átomo.

O número de cargas positivas no núcleo é exatamente equilibrado por igual número de elétrons circundantes, cada um dos quais possui uma carga negativa.

O elétron ( $e^-$ ) é relativamente mais leve – possui cerca de  $1/1832$  da massa do próton.

O Hidrogênio é o primeiro e mais simples dos elementos. É constituído por um núcleo contendo um próton e tem, portanto, uma carga positiva, que é contrabalançada por um elétron circundante contendo uma carga negativa. Sendo assim, podemos definir átomos hidrogenóides como sendo:

**Átomos Hidrogenóides** átomos que possuem somente um elétron e assim estão livres de efeitos complexos como repulsão elétron-elétron. São positivamente carregados e normalmente referidos como íons. **Exemplos: H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, etc...**

Utilizaremos o conceito que estes átomos introduzem para construir uma descrição aproximada das estruturas dos átomos **multieletrônicos**, que são átomos com mais de um elétron.

A teoria planetária da estrutura atômica proposta por Rutherford e Bohr descreve o átomo como um núcleo central circundado por elétrons situados em certas órbitas. O elétron é, pois, considerado como uma **partícula**. Na década de 1920, mostrou-se que partículas em movimento, como os elétrons, comportavam-se em alguns aspectos como ondas.

Como a estrutura eletrônica dos átomos deve ser expressa em termos da mecânica quântica, necessitamos revisar alguns conceitos e terminologias.

Um conceito fundamental da mecânica quântica é que a **matéria possui propriedades iguais a de uma onda**. Este atributo não é normalmente evidente em objetos macroscópicos, mas ele domina a natureza das partículas subatômicas, **como o elétron**.

Um elétron é descrito por uma **função de onda,  $\psi$  (psi), que é uma função matemática das coordenadas de posição  $x, y$  e  $z$  e do tempo  $t$** .

Interpretamos a função de onda usando a **interpretação de Born**, na qual **a probabilidade de encontrar a partícula numa região infinitesimal do espaço é proporcional ao quadrado da função de onda,  $\psi^2$** .

De acordo com essa interpretação, há **uma alta possibilidade** de encontrar uma partícula onde  $\psi^2$  é **grande**, e a partícula **não será encontrada** onde  $\psi^2$  é **zero** (Figura 1. 3).

A quantidade  $\psi^2$  é denominada **densidade de probabilidade** da partícula. Esta densidade significa que o produto de  $\psi^2$  e o elemento de volume infinitesimal  $d\tau = dx dy dz$  é proporcional à probabilidade de encontrar o elétron naquele elemento de volume. A probabilidade é igual a  $\psi^2 d\tau$  se a função de onda é **normalizada**, ou seja:

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

Esta expressão simplesmente exprime que a probabilidade total de encontrar o elétron em algum lugar deve ser 1.

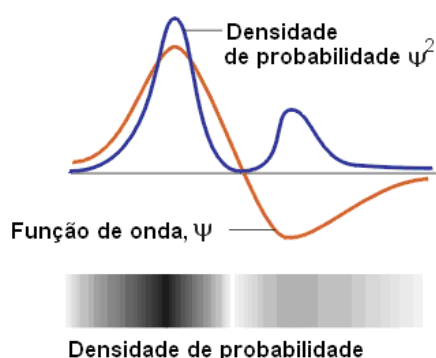


Figura 1.3. A interpretação de Born da função de onda é que seu quadrado é uma densidade de probabilidade. Há densidade de probabilidade zero no nó. Na parte inferior da ilustração, a densidade de probabilidade é indicada pela densidade da sombra.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Igual a outras ondas, as funções de onda em geral possuem regiões de amplitude **positiva e negativa**. O sinal da função de onda é de importância crucial quando duas funções de onda propagam na mesma região do espaço.

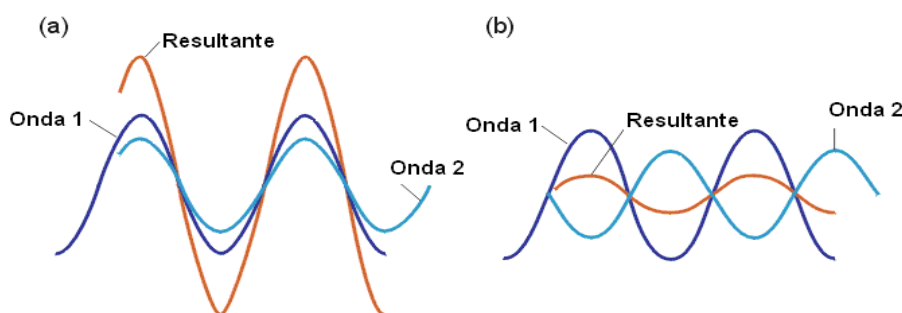


Figura. 1.4. (a) Interferência construtiva. (b) Interferência destrutiva.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

**Interferência construtiva** ocorre quando uma região positiva de uma função de onda pode se juntar a uma região positiva de outra função de onda para originar uma região de amplitude máxima (Figura 1.4a). Isto significa que, quando dois

átomos estão próximos o suficiente para formar uma ligação, pode haver um significativo aumento da probabilidade de encontrar as partículas naquela região.

**Interferência destrutiva** ocorre quando uma região positiva de uma função de onda pode ser cancelada por uma região negativa de uma segunda função de onda. Este tipo de interferência reduz muito a probabilidade de uma partícula ser encontrada naquela região (Figura 1.4b).

**A interferência de funções de onda é de grande importância na explicação das ligações químicas.**

**Orbitais Atômicos** são as funções de onda de um elétron em um átomo hidrogenóide. São fundamentais para a maioria das interpretações da química inorgânica e vamos nos deter na descrição de suas formas e significado.

A função de onda para uma partícula é encontrada resolvendo-se a **equação de Schrödinger**, uma equação diferencial parcial proposta por Erwin Schrödinger em 1926.

A equação de Schrödinger, para sistema tridimensional é:

$$-(\hbar^2/2m_e)(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)\psi + V\psi = E\psi$$

Quando esta equação é resolvida para uma partícula livre, descobre-se que não há restrições em energia, assim, ela pode existir com todas as energias possíveis. Entretanto, quando a equação é resolvida para uma partícula que está confinada a uma região pequena do espaço ou está ligada a um centro atrativo, igual um elétron em um átomo, soluções aceitáveis podem ser obtidas somente para determinadas energias. Falamos de energia como sendo **quantizada**, significando que está confinada a valores discretos. **Esta quantização é da maior importância em química no que se refere aos átomos e moléculas, e determina as ligações que podem formar.**

As funções de onda obtidas pela resolução da equação de Schrödinger para átomos hidrogenóides são especificadas por valores de três números, denominados **números quânticos**.

Esses números quânticos são: **n, ℓ e m<sub>ℓ</sub>**

**n**, número quântico principal, indica a quantidade de energia - termo gráfico, número quântico do volume orbital. Pode ter qualquer valor de 1 a  $\infty$ .

Em átomos hidrogenóides todos os orbitais de mesmo valor de **n** são degenerados (mesma energia). **n** determina as energias permitidas.

$$E = -hcRZ^2/n^2, \text{ onde } n = 1,2,3,\dots$$

$$R = \text{constante de Rydberg} = 1,097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ ou } 13,6 \text{ eV.}$$

A energia igual à zero corresponde à situação onde o elétron e o núcleo, estão bastante separados e fixos; as energias dadas por esta expressão são todas negativas, significando que os átomos têm uma energia menor do que o elétron e o núcleo, bastante separados um do outro.

A dependência da energia com  $1/n^2$  conduz a uma rápida convergência dos níveis de energia para os valores de energia mais altos, isto é, menos negativos (Figura 1.5)

O zero de energia, que ocorre quando  $n = \infty$  corresponde à separação de um núcleo fixo e um elétron, e, portanto, à ionização de um átomo. Acima deste zero de energia, o elétron não está ligado e pode viajar a qualquer velocidade e deste modo possui qualquer energia (Figura 1.5).

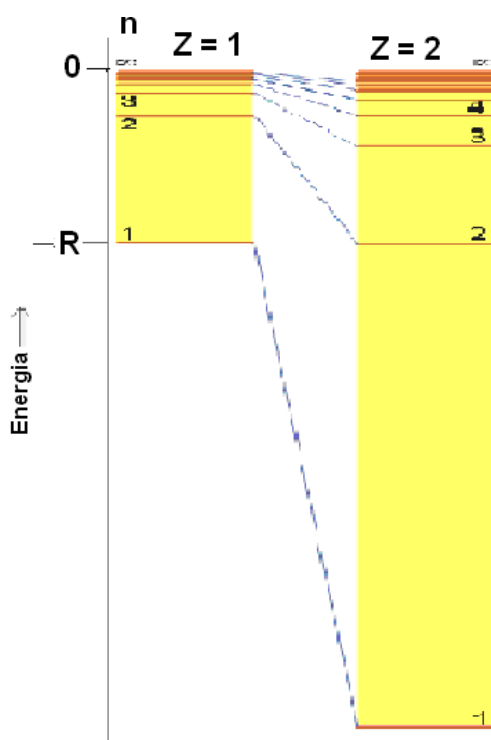


Figura 1.5. Níveis de energia quantizada de um átomo de H( $Z=1$ ) e um íon  $\text{He}^+$  ( $Z=2$ ). Os níveis de energia dos átomos hidrogenóides são proporcionais a  $Z^2$ .  
Fonte: Química Inorgânica - Shriver e Atkins 3ª Ed.

**$\ell$ , número quântico do momento angular orbital**, indica o **momento angular orbital quantizado** - termo gráfico, **número quântico da forma orbital**. Para um valor de  $n$ ,  $\ell$  pode adotar qualquer valor de zero até  $(n-1)$ .

**$m_\ell$ , número quântico magnético**, indica a **orientação quantizada do momento angular** - termo gráfico, **número quântico da orientação orbital**, o qual pode apresentar um total de  $2\ell + 1$  valores; tomando qualquer valor inteiro de  $-\ell$  até  $+\ell$ .

Além dos três números quânticos requeridos para especificar a distribuição parcial de um elétron em um átomo hidrogenóide, mais dois números quânticos são necessários para definir completamente o estado de um elétron, o seu **spin** (do inglês que significa girar)

O **spin** é descrito por dois números quânticos,  **$s$**  e  **$m_s$** .

**$s$ , momento angular spin**, está restrito a um único e invariável valor igual a  $\frac{1}{2}$ .

**$m_s$ , número quântico de spin magnético**, está relacionado com o momentum angular intrínseco do elétron. Pode somente ter 2 sentidos: horário e anti-horário, que são designados por  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ . É um valor característico da partícula e não pode ser alterado. Os dois estados são freqüentemente representados por duas setas  $\uparrow$  ("spin para cima",  $m_s = +\frac{1}{2}$ ) e  $\downarrow$  ("spin para baixo",  $m_s = -\frac{1}{2}$ ).

### **Níveis, Subníveis e Orbitais.**

**Nível energético**: conjunto de funções de onda  $\psi$  com um dado valor do número quântico principal,  **$n$** .

**Subnível energético**: definido pelas combinações permitidas de  $n$  e  $\ell$ . São constituídos pelas funções de onda com certo valor de  **$n$** , mas com  $\ell$  diferentes.

O exame de todas as soluções permitidas para a equação de onda mostra que os orbitais se classificam em grupos.

**No primeiro grupo de soluções**, o valor da função de onda  $\Psi$ , e, portanto, a probabilidade de encontrar um elétron  $\Psi^2$ , depende somente da distância  **$r$**  ao núcleo, que é a mesma em todas as direções.

$$\Psi = f(r)$$

Esse fato leva a um **orbital esférico**, e ocorre quando o número quântico secundário  $\ell$  é igual a zero. Esses orbitais são chamados de **orbitais  $s$** . Quando  $\ell = 0$ , o número quântico magnético  **$m_\ell = 0$** , de modo que só existe um orbital deste tipo para cada valor de  **$n$** .



**No segundo grupo de soluções** da equação de onda,  $\Psi$  depende tanto da distância ao núcleo, como da direção no espaço (**x, y e z**).

Orbitais desse tipo ocorrem quando o número quântico secundário  $\ell = 1$ . Esses orbitais são chamados de **orbitais p** e existem três valores para o número quântico magnético ( $m_\ell = -1, 0, +1$ ). Existem, pois três orbitais idênticos em energia, forma e tamanho, que diferem somente em sua orientação no espaço. Essas três soluções para a equação de onda podem ser escritas:

$$\Psi_x = f(r) \cdot (x)$$

$$\Psi_y = f(r) \cdot (y)$$

$$\Psi_z = f(r) \cdot (z)$$

**O terceiro grupo de soluções** da equação de onda depende da distância ao núcleo  $r$  e de duas direções no espaço, por exemplo:

$$\Psi = f(r) \cdot f(x) \cdot f(y)$$

Tal grupo de orbitais possui  $\ell = 2$ , e são chamados de **orbitais d**. Há cinco soluções, correspondentes aos valores de  $m_\ell = -2, -1, 0, +1, +2$ , todas de igual energia. Ocorrem, portanto, cinco orbitais degenerados **d** para cada um dos valores de  $n = 3, 4, 5 \dots$

Outra série de soluções ocorre quando  $\ell = 3$ , sendo os orbitais em questão chamados de orbitais **f**. Existem sete valores de  $m_\ell = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ , formando-se sete orbitais **f** degenerados quando  $n = 4, 5, 6 \dots$

As letras **s, p, d e f** provêm dos termos espectroscópicos **sharp, principal, diffuse e fundamental** que são usados para descrever as linhas nos espectros atômicos.

$$\ell = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$$

$$s, p, d, f, g \dots$$

Para a maioria dos propósitos em química, necessitamos considerar somente as subníveis **s, p, d e f**.

**Exemplo:** Quais são os subníveis associados ao nível  $n=3$ ?

**Resposta:** Para  $n = 3$ , temos:  $3s(\ell = 0)$ ,  $3p(\ell = 1)$ ,  $3d(\ell = 2)$ .

Pelo fato de o potencial Coulômbico do núcleo apresentar simetria esférica (proporcional a  $Z/r$  e independe da orientação relativa ao núcleo), os orbitais são melhores expressos em termos das coordenadas esféricas polares definidas na figura 1.6. Nessas coordenadas, todos os orbitais têm a forma:

$$\psi_{nlm\ell} = R_{nl}(r)Y_{lm\ell}(\theta, \phi)$$

Que expressa a idéia simples de que o orbital hidrogenóide pode ser escrito como produto de uma função **R** do raio e a função **Y** das coordenadas angulares.

**A função de onda radial, R**, determina a variação do orbital com a distância do núcleo e tem a forma:

$$R_{nl}(r) = f(r) (Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho/2}$$

Onde  $a_0$  é o raio de Bohn ( $0,53\text{\AA}$ ) e  $\rho = 2Zr/na_0$ .

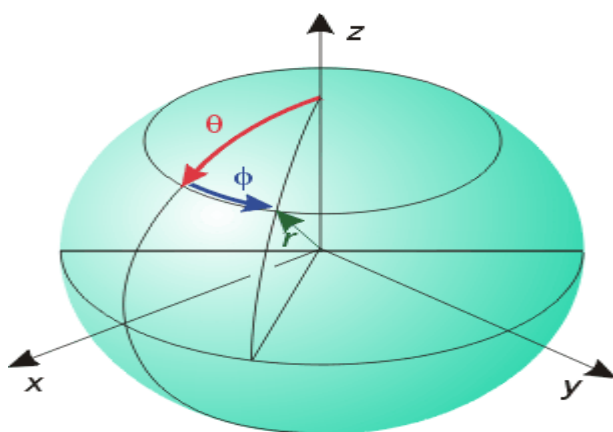


Figura 1.6. Coordenadas polares esféricas:  $r$  é o raio,  $\theta$  a co-latitudo, e  $\phi$  o azimute.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

**A função de onda angular, Y**, expressa a forma angular do orbital e é definida pela equação:

$$Y_{lm\ell}(\theta, \phi) = (1/4\pi)^{1/2} y(\theta, \phi)$$

Pelo fato dessas fórmulas e seus valores parecerem complicados, usaremos aqui representações ilustradas e não expressões.

As variações da função de onda com o raio são mostradas na figura 1.7 e 1.8.

**As regiões** onde a função de onda radial passa pelo zero são chamadas de **nódulos** ou **nós radiais**.

**Os planos** nos qual a função de onda passa pelo zero são chamados nódulos angulares ou **planos nodais**.

**Um orbital s** tem uma amplitude não-nula no núcleo, todos os outros orbitais (aqueles com  $\ell > 0$ ) tendem a zero no núcleo.

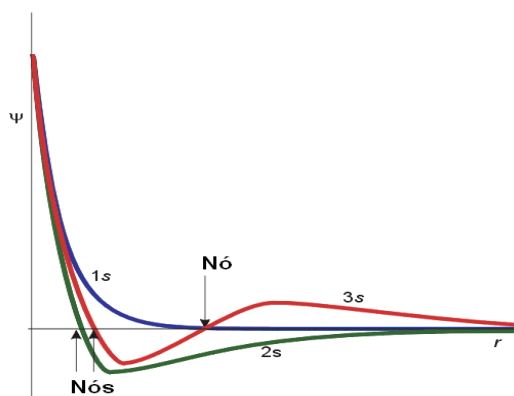


Figura 1.7. Funções de onda dos orbitais hidrogenóides 1s, 2s e 3s. Observe que o número de nós radiais é 0, 1 e 2, respectivamente. Cada orbital tem uma amplitude não-nula no núcleo (para  $r = 0$ ); as amplitudes foram ajustadas para igualar-se em  $r = 0$ .

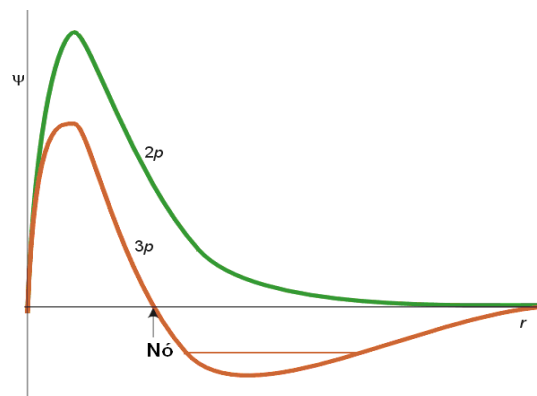


Figura 1.8. Função de onda radial dos orbitais hidrogenóides 2p e 3p. Observe que o número de nós radiais é 0 e 1, respectivamente. Cada orbital tem amplitude nula no núcleo (para  $r = 0$ ).  
Fonte das figuras: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

A probabilidade de encontrar o elétron em uma camada esférica de **raio  $r$**  e **espessura  $dr$**  é a integral de  $\psi^2 d\tau dt$  em todos os ângulos. Este resultado é escrito normalmente como  $Pdr$  e, para uma função de onda esférica,

$$P = 4\pi r^2 \psi^2$$

A função  $P$  é chamada de **função de distribuição radial** e fornece a probabilidade de um elétron ser encontrado numa dada distância do núcleo, independentemente da direção (Figura 1.9).

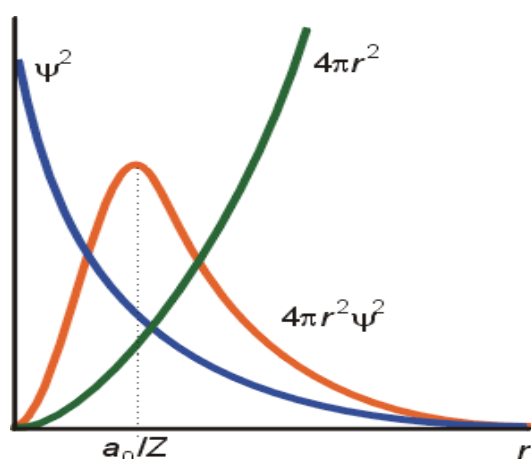


Figura 1.9. Função de distribuição radial de um orbital hidrogenóide 1s. O produto de  $4\pi r^2$  (o qual aumenta com o aumento de  $r$ ) e  $\psi^2$  (o qual decresce exponencialmente) passa pelo máximo em  $r = a_0/Z$ .  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Pelo fato de um orbital 1s decrescer exponencialmente com a distância do núcleo, e  $r^2$  aumentar, a função de distribuição radial de um orbital 1s atinge um máximo.

Desse modo, há uma distância na qual o elétron pode ser mais facilmente encontrado. Em geral esta distância **decrece** à medida que a carga nuclear aumenta (porque o elétron é atraído mais firmemente para o núcleo) e **aumenta** com o aumento em  $n$  porque, sendo a energia maior, mais facilmente o elétron será encontrado longe do núcleo.

A distância mais provável de um elétron estar do núcleo no estado de menor energia de um átomo hidrogenóide é no ponto onde  $P$  é mínimo. Para um elétron  $1s$ , num átomo hidrogenóide de número atômico  $Z$ , este máximo ocorre em:

$$r_{\max} = a_0/Z$$

Percebemos que a distância mais provável de um elétron  $1s$  **decrece** com o aumento do número atômico.

**Exemplo:** A **Figura 1.10** mostra as funções de distribuição radial para os orbitais hidrogenóides **2s e 2p**. Qual orbital permite ao elétron ter maior probabilidade de se aproximar do núcleo?

**Resposta:** A função de distribuição radial do orbital **2p** aproxima-se de zero no núcleo mais rapidamente do que a do elétron **2s**. Esta diferença é consequência do fato de que o orbital **p** possui amplitude zero no núcleo em razão de seu momento angular orbital. **Assim, o elétron 2s tem a maior probabilidade de aproximar-se do núcleo.**

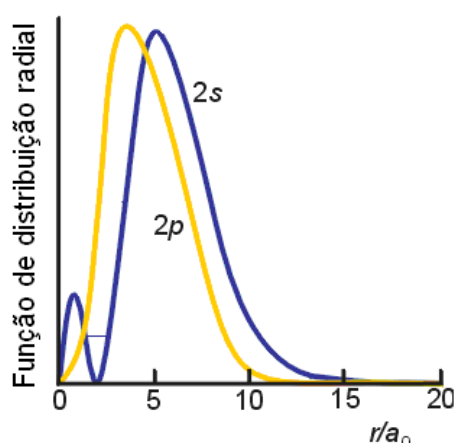


Figura 1.10. Funções de distribuição radial de orbitais hidrogenóides. Embora o orbital  $2p$  esteja em média mais próximo ao núcleo (observe onde seu máximo se encontra), o orbital  $2s$  tem uma probabilidade alta de estar próximo ao núcleo por causa do máximo interno.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

### Formas de representação dos orbitais

Os orbitais podem ser representados graficamente de diversos modos.

### Principais tipos de representação:

- Diagramas de superfície limite
- Gráficos de  $\psi$  e  $\psi^2$  em função da distância ao núcleo
- Diagramas de nuvens de densidade eletrônica
- Mapas de densidade eletrônica constante.

### Diagramas de superfície-limite

**Superfície-limite de um orbital indica a região dentro da qual o elétron é mais facilmente encontrado;** orbitais com números quânticos  $l$  possuem  $l$  planos nodais.

Provavelmente o meio mais usado para a representação gráfica dos orbitais.

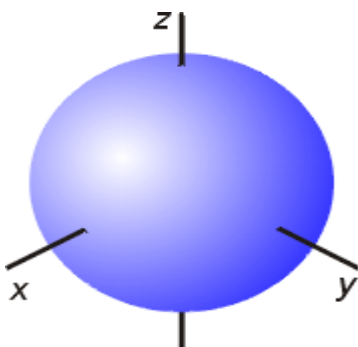


Figura 1. 11. Superfície-limite esférica de um orbital s.

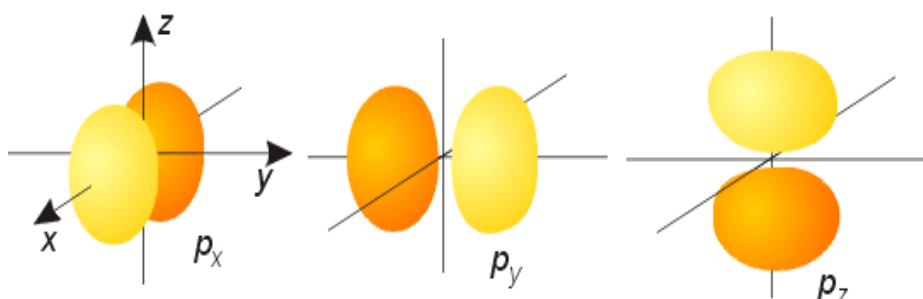


Figura 1.12. Superfície-limite dos orbitais p. Cada orbital tem um plano nodal cortando o núcleo. Por exemplo, o plano nodal do orbital  $p_z$  é o plano  $xy$ . O lóbulo amarelo tem uma amplitude positiva; o laranja é negativo.

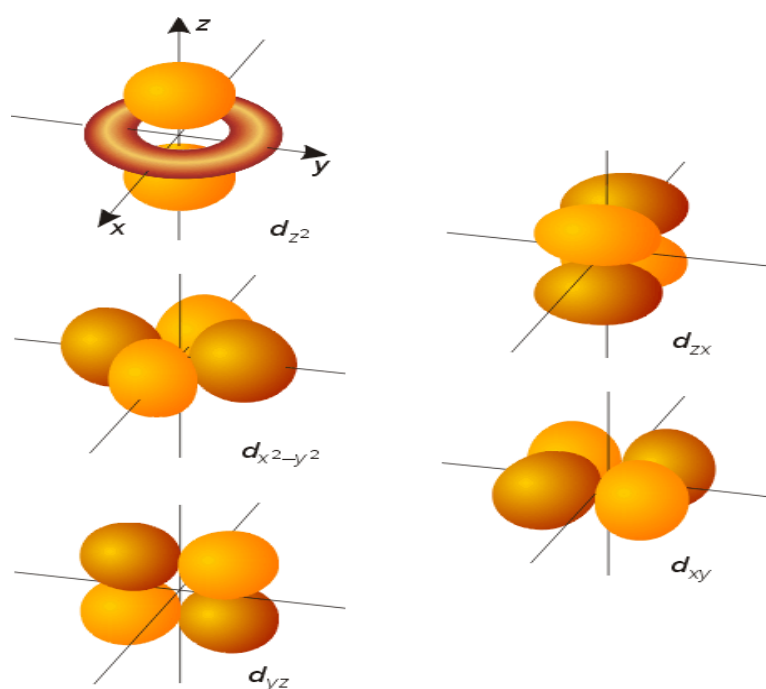


Figura 1.13. Uma representação das superfícies-limite dos orbitais d. Quatro dos orbitais têm dois planos nodais perpendiculares que cruzam a linha que passa pelo núcleo. No orbital  $d_{z^2}$ , a superfície nodal forma dois cones que se encontram no núcleo.

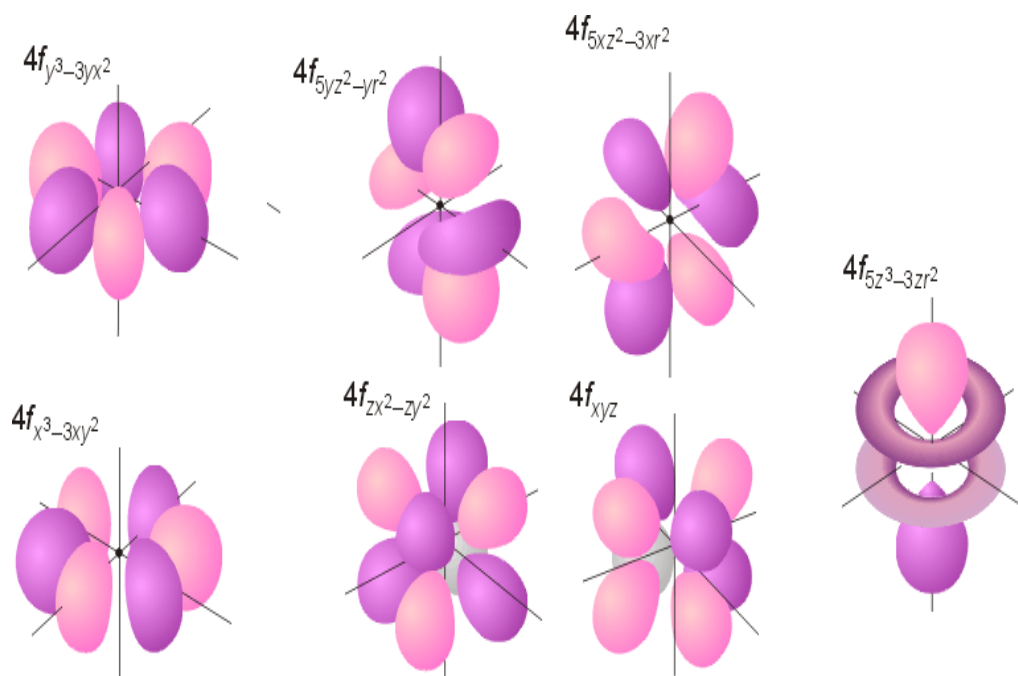


Fig.1.14 Uma representação das superfícies-limite dos orbitais f.  
Fonte das figuras de 11 a 14: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

### Gráficos de $\psi$ e $\psi^2$ em função da distância ao núcleo

As expressões matemáticas das funções de onda são complicadas. Como exemplo, a mais simples delas, para o orbital 1s, é a seguinte:

$$\psi_{1s} = (1/\sqrt{\pi}) e^{-r}$$

Para se traçar o gráfico, calcula-se os  $\psi$ 's para uma série de valores de  $r$ , e desenha-se a curva (figuras 1.15 a e 1.15 b).

**Diagrama de nuvens de densidade eletrônica** (figura 1.15 c).

- Permitem visualizar os orbitais mais facilmente.
- São semelhantes aos diagramas de superfície limite na medida em que dão as formas dos orbitais.
- São mais informativos, pois mostram como a densidade de probabilidade varia no espaço em torno do núcleo.
- Quanto mais escura uma região, maior a densidade de probabilidade.

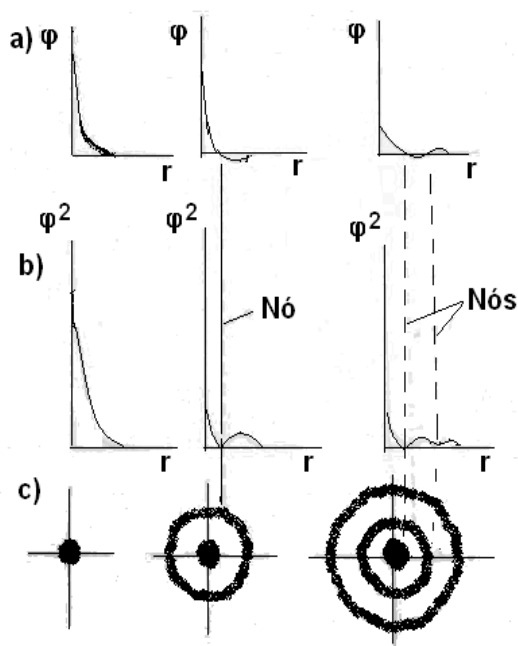


Figura 1.15. a) Gráfico de  $\Psi \times r$  para os orbitais 1s 2s e 3s. b) Gráfico de  $\Psi^2 \times r$  para os orbitais 1s 2s e 3s. c) Gráfico de nuvens de densidade eletrônica para os orbitais 1s 2s e 3s.

Mapas de densidade de probabilidade constante (figura 1.16).

- Mapas quantitativamente precisos.
- Apresentam um conjunto de linhas que unem os pontos que têm uma mesma densidade de probabilidade.

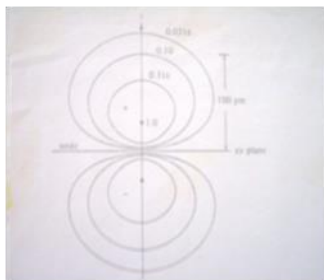


Figura 1.16. Mapa de densidade de probabilidade constante para o orbital 2pz do C

### 1.3 Átomos Polieletrônicos

São átomos com mais de um elétron. Como exemplo, podemos citar o átomo de **He**, com dois elétrons no orbital 1s, é tecnicamente um átomo polieletrônico ou multieletrônico.

A equação de Schrödinger só foi resolvida exatamente para espécies contendo um elétron, isto por que, a solução exata dessa equação para um átomo com **N** elétrons seria uma função de **3N** coordenadas de todos os elétrons, gerando com isso dificuldades matemáticas para sua resolução.

Contudo, cálculos aproximados e evidências espectroscópicas indicam, todavia, que espécies poliatômicas possuem orbitais análogos ao do átomo de hidrogênio, sendo, porém **menores**, devido às cargas nucleares **mais elevadas** que aumentam a atração eletrostática **núcleo-elétron**.

#### Aproximação Orbital

Utilizada pelos químicos inorgânicos para explicar as formas aproximadas dos átomos polieletrônicos.

- Considera que cada elétron ocupa um orbital que relembra aquele encontrado nos átomos hidrogenóides.
- Trata a repulsão entre os elétrons de maneira aproximada, supondo que a carga eletrônica está esfericamente distribuída ao redor do núcleo.
- Assim, cada elétron se move em um campo atrativo do núcleo acrescido desta distribuição de carga repulsiva média.



- O campo que surge da distribuição de carga elétrica esférica é equivalente ao campo gerado por uma carga pontual única no centro da distribuição. Esta carga reduz a carga nuclear  $Z_e$  para uma carga nuclear efetiva  $Z_{ef}$ . Esta redução é chamada de **blindagem** e o **parâmetro de blindagem**,  $\delta$ , é uma correção para uma carga nuclear verdadeira:

$$Z_{ef} = Z_e - \delta$$

- Como a carga nuclear efetiva varia com a distância do núcleo, as funções radiais serão marcadamente diferentes daquelas dos átomos hidrogenóides e suas formas e energias responderão de forma complexa à troca na população de elétrons.
- Conhecida a carga nuclear efetiva podemos escrever formas aproximadas dos orbitais atômicos e começar a fazer estimativas de sua extensão e outras propriedades.
- J.C.Slater, foi o primeiro a estabelecer uma série de regras para se estimar o valor da  $Z_{ef}$  para um determinado elétron em um átomo e, empregando os valores descrever os orbitais atômicos aproximados.
- Valores com cálculos mais precisos do que os obtidos por Slater estão colocados na tabela 5, abaixo.

Tabela 1.5. Carga nuclear efetiva  $Z_{ef}$  de alguns elementos da tabela periódica.

	<b>H</b>							<b>He</b>
<b>Z</b>	<b>1</b>							<b>2</b>
<b>1s</b>	<b>1,00</b>							<b>1,69</b>
	<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
<b>Z</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>1s</b>	<b>2,69</b>	<b>3,68</b>	<b>4,68</b>	<b>5,67</b>	<b>6,66</b>	<b>7,66</b>	<b>8,65</b>	<b>9,64</b>
<b>2s</b>	<b>1,28</b>	<b>1,91</b>	<b>2,58</b>	<b>3,22</b>	<b>3,85</b>	<b>4,49</b>	<b>5,13</b>	<b>5,76</b>
<b>2p</b>			<b>2,42</b>	<b>3,14</b>	<b>3,83</b>	<b>4,45</b>	<b>5,10</b>	<b>5,76</b>
	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
<b>Z</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
<b>1s</b>	<b>10,63</b>	<b>11,61</b>	<b>12,59</b>	<b>13,57</b>	<b>14,56</b>	<b>15,54</b>	<b>16,52</b>	<b>17,51</b>
<b>2s</b>	<b>6,57</b>	<b>7,39</b>	<b>8,21</b>	<b>9,02</b>	<b>9,82</b>	<b>10,63</b>	<b>11,43</b>	<b>12,23</b>
<b>2p</b>	<b>6,80</b>	<b>7,83</b>	<b>8,96</b>	<b>9,94</b>	<b>10,96</b>	<b>11,98</b>	<b>12,99</b>	<b>14,01</b>
<b>3s</b>	<b>2,51</b>	<b>3,31</b>	<b>4,12</b>	<b>4,90</b>	<b>5,64</b>	<b>6,37</b>	<b>7,07</b>	<b>7,76</b>
<b>3p</b>			<b>4,07</b>	<b>4,29</b>	<b>4,89</b>	<b>5,48</b>	<b>6,12</b>	<b>6,76</b>

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Dos valores apresentados nesta tabela, alguns comentários merecem ser feitos:

- Nota-se que através de cada período a carga nuclear efetiva dos elétrons de Valência **umenta** com o **umento** do número atômico.
- A carga nuclear efetiva para um elétron em um orbital de Valência **s** é maior que para o correspondente orbital **p** do mesmo átomo.
- A carga nuclear efetiva para os elétrons de Valência dos elementos do período três são apenas **um pouco maior** que aquelas para os elementos do período dois, embora a própria carga nuclear seja consideravelmente maior.

### O princípio de Pauli

***No máximo dois (2) elétrons podem ocupar um único orbital e, se os dois ocupam o mesmo orbital, seus spins devem estar emparelhados.***

Na notação usual “emparelhado” significa que um elétron deve ter **spin**  $\uparrow$ , o outro  $\downarrow$  e o par  $\uparrow\downarrow$ .

Outra forma de expressar este princípio vem da observação de que:

***Um elétron em um átomo é descrito por quatro (4) números quânticos e, assim, dois (2) elétrons não podem possuir os quatro números quânticos iguais.***

**Configuração do estado fundamental de um átomo:** é a seqüência de ocupação dos orbitais por seus elétrons no estado fundamental.

**Estado Fundamental:** estado de menor energia.

Podemos investigar, agora, a questão da configuração eletrônica dos átomos de cada elemento no estado fundamental. O que se faz sistematicamente, organizando as configurações na ordem crescentes dos números atômicos. Nessa construção deve-se respeitar o princípio da exclusão, e cada elétron deve ir para o orbital de mais baixa energia que não estiver ainda ocupado. Assim, o segundo elétron do hélio pode ir para o orbital 1s, dando  $1s^2$ . Isto porque, de acordo com a aproximação orbital, supõe-se que ambos os elétrons ocupam um orbital atômico que teria a mesma forma esférica do orbital hidrogenóide  $1s$ , porém com uma forma radial mais compacta: a carga nuclear efetiva é **+ 1, 69**, e

assim os elétrons são atraídos para mais próximo do núcleo do que o único elétron no átomo de hidrogênio.

Passando para o **Li (Z=3)**, a configuração eletrônica do estado fundamental deveria ser **1s<sup>3</sup>**, mas não é. Isto porque, esta configuração é proibida por uma característica fundamental conhecida como **Princípio da Exclusão de Pauli**. Portanto, o terceiro elétron do **Li** deve ocupar a camada seguinte de maior energia, a camada com **n = 2**.

A questão é, qual orbital o terceiro elétron do **Li** ocupará, o orbital **2s** ou o orbital **2p**?

Para responder a esta questão, necessita-se examinar as energias das duas subcamadas, porque embora elas possuam a mesma energia nos átomos hidrogenóides isto não é verdade para átomos polieletrônicos. A razão básica da separação entre os orbitais de diferentes tipos, com o mesmo **n** é sempre a mesma; entendida num caso particular, as outras serão entendidas também, pelo menos em princípio.

### Penetração e Blindagem

Para um determinado elétron em um átomo, quanto mais próximo do núcleo ele puder **penetrar**, maior será o valor da **Z<sub>ef</sub>** que ele sentirá.

No caso do **Li**, se considerarmos o elétron **2s** externo a **dois elétrons 1s** de uma camada interna, ele (o elétron) experimentaria uma carga nuclear centrossimétrica líquida de **3e - 2e = +e**; isto é, **Z<sub>ef</sub>** seria igual a **1**. Mas, a **Z<sub>ef</sub>** do **elétron 2s** é de **1,28**, o que sugere que o elétron **2s** não permanece totalmente fora da camada dos elétrons **1s**.

Podemos observar através da figura 1.17, que existe uma probabilidade maior que zero de o elétron **2s** penetrar a **camada 1s**, e experimentar a carga nuclear total.

Um elétron **2p** não penetra na camada interna tão efetivamente porque ele possui um plano nodal no núcleo; deste modo, está mais **blindado** a partir do núcleo pelos elétrons mais internos.

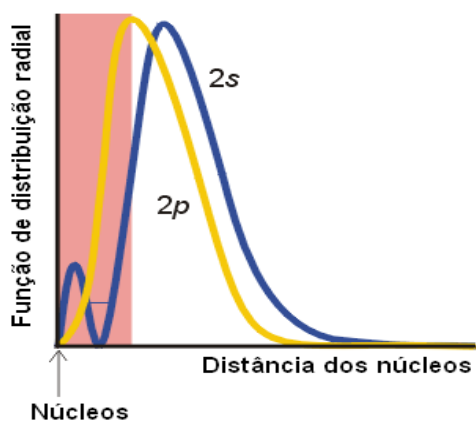


Figura 1. 17. A penetração de um elétron 2s na camada interna é maior do que a de um elétron 2p porque o último cai a zero no núcleo. Deste modo, elétrons **2s** são menos blindados do que elétrons **2p**.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Podemos concluir que um elétron **2s** tem uma energia menor (está ligado mais firmemente) do que o elétron **2p**, e desse modo à configuração eletrônica do estado fundamental do **Li** é: **1s<sup>2</sup> 2s<sup>1</sup>**.

Como resultado do efeito de **penetração e blindagem**, a ordem de energia para átomos polieletrônicos é normalmente:

$$ns < np < nd < nf.$$

A variação da energia dos orbitais através da Tabela Periódica está mostrada na figura 1.18.

Como pode ser observado, os efeitos são bastante sutis e a ordem de energia dos orbitais depende muito do número de elétrons presentes no átomo.

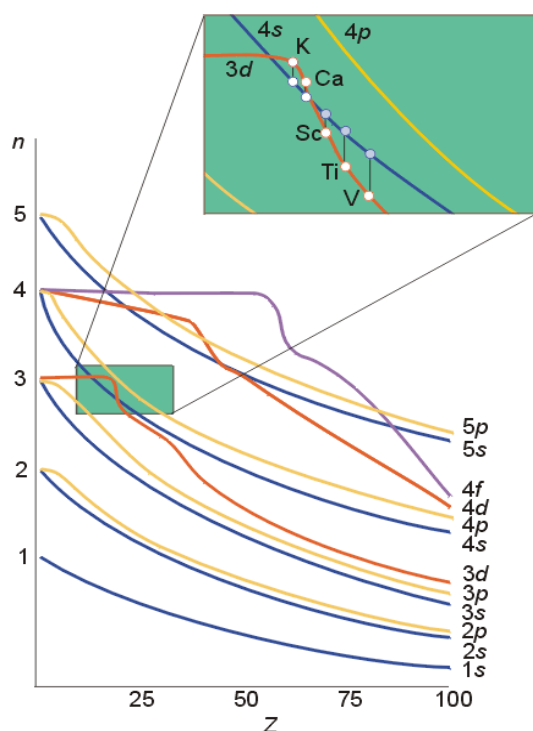


Figura 1.18. Uma representação mais detalhada dos níveis de energia de átomos polieletrônicos na tabela periódica.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Por exemplo, os **efeitos de penetração** são muito pronunciados para os **elétrons 4s no K e no Ca** e nestes átomos os **orbitais 4s** tem uma **energia menor** que os **orbitais 3d**.

Contudo, do **Sc até o Zn** os **orbitais 3d** no átomo neutro tem energia muito próxima, **porém menor**, que a energia dos **orbitais 4s**; por isso, os 10 elétrons seguintes entram nos orbitais 3d, na seqüência de elementos.

Do átomo de **Ga (Z=31)** para frente, a energia dos **orbitais 3d** se torna muito menor que a energia dos **orbitais 4s**, e os elétrons mais externos são, sem dúvida, aqueles das subcamadas **4s e 4p**. Nestes elementos os **orbitais 3d não são considerados orbitais de Valência**.

### O princípio da Edificação ou Aufbau

É um procedimento que pode conduzir a uma plausível configuração do estado fundamental.

***Estabelece que no processo mental de “construção” de um átomo a partir do átomo de hidrogênio, adicionam-se próton ao núcleo e elétrons aos orbitais de acordo com as energias crescentes desses e respeitados o princípio de Pauli e a regra de Hund.***

A seqüência para o preenchimento dos subníveis é:

**1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 4f, etc...**

Esta ordem de energia é determinada em parte pelo **número quântico principal (n)** e em parte pela **penetração e blindagem**.

A cada orbital, de acordo com o princípio da exclusão de Pauli, é permitido acomodar **dois (2) elétrons**. Assim, uma **subcamada p** pode acomodar **seis (6) elétrons** e uma subcamada **d** **dez (10) elétrons**.

Quando mais que um orbital estiver disponível para ser ocupado, tal como quando os **orbitais 2p** estão começando a serem preenchidos, como nos átomos de **B e C**, adota-se a seguinte regra:

**Regra de Hund:** Quando se tem mais de um orbital com a mesma energia, os elétrons ocupam orbitais separados e possuem spins paralelos.

Explicação:

- O preenchimento de orbitais separados pode ser entendido porque as interações repulsivas entre os elétrons que ocupam diferentes regiões do espaço são menores que aqueles onde os elétrons se encontram na mesma região do espaço.
- A necessidade dos elétrons que ocupam diferentes regiões do espaço terem spins paralelos é consequência de um efeito mecânico-quântico conhecido como **correlação de spin**.

**Correlação de spin:** dois elétrons com spins paralelos tendem a se afastarem mutuamente, e por isso repelindo-se em menor extensão.

## Configuração eletrônica do estado fundamental dos elementos

### Algumas nomenclaturas

- **Orbitais de valência:** orbitais mais externos ocupados de um átomo.
- **Camada de valência:** contém os orbitais de valência.

**Exemplo:** Li  $1s^2 2s^1$ . **Orbitais de valência** = 2s; **camada de valência** = 2

- **Camadas internas:** camadas anteriores a de valência do átomo.
- **Orbitais internos:** orbitais das camadas internas dos átomos.

**Exemplo:** Para o Li. **Camada interna:** 1. **Orbital interno:** 1s. Como a camada interna do Li tem configuração  $1s^2$ , a mesma do He, ela é algumas vezes referida como **[He]**

A configuração do Li pode ser escrita: **[He]  $2s^1$** . Este tipo de representação abreviada, usando-se o caroço (cerne) do gás inerte mais próximo, é chamado de **configuração espectroscópica simplificada**.

- **Camada interna fechada:** Quando todos os elétrons internos estão emparelhados.

Assim, seguindo o princípio da edificação, podemos fazer a distribuição eletrônica dos elementos.

H  $1s^1$

He  $1s^2$

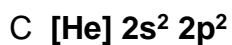
Li **[He]  $2s^1$**

Be **[He]  $2s^2$**

B **[He]  $2s^2 2p^1$**

O preenchimento do primeiro orbital p é arbitrário. É comum adotar-se a ordem  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ .

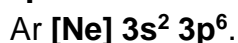
Continuando:



:



:



:

Desde que os orbitais  $3d$  são muito mais energéticos, esta configuração é afetivamente uma configuração de camada fechada.

Continuando:

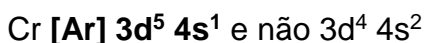


$\text{Sc } [\text{Ar}] 3d^1 4s^2$  em vez de  $4s^2 3d^1$ . Isto, porque, os níveis de energia apresentados na seqüência energética são para orbitais atômicos individuais e não levam em consideração as repulsões intereletrônicas.

Para a maior parte dos elementos do **bloco d**, as determinações espectroscópicas dos estados fundamentais (juntamente com cálculos detalhados) mostraram que é vantajoso ocupar o orbital de maior energia que vem a seguir (o orbital  $4s$  p.ex.). Isto, porque, o preenchimento de orbitais de **energia mais elevada** pode resultar em uma **repulsão entre os elétrons**, menor do que a que ocorreria se os orbitais  $3d$ , de menor energia, fossem ocupados.

Em alguns casos, a menor energia total pode ser obtida pela formação de **subcamadas d preenchidas ou semipreenchidas** à custa de um **elétron s**.

Assim:



Um efeito similar ocorre no **bloco f** onde os **orbitais f** estão sendo ocupados.

Por ex., a configuração do **Gadolínio (Gd)** é:  $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$  e não  $[\text{Xe}] 4f^6 5d^2 6s^2$ .

## 1.4 Parâmetros Atômicos

Os 110 elementos estão listados na tabela periódica (anexo 1) em termos de **número atômico, Z**.

As listas horizontais da tabela são chamadas de **Períodos**, que são em número de sete (7).

As colunas verticais são chamadas de **Grupo**, que são em número de dezoito (18).

Desde 1990 a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, sigla em inglês) recomenda a utilização do sistema de numeração, na qual os grupos são numerados com algarismos arábicos de 1 a 18.

A forma moderna da tabela periódica reflete a estrutura eletrônica fundamental dos elementos. Sendo assim, podemos observar que:

- O **número do período** é o valor do **número quântico principal, n**, da camada que está sendo corretamente preenchida.
- O **número do grupo** está relacionado com o **número de elétrons na camada de valência**.

No sistema de numeração recomendado pela IUPAC, a relação adequada depende do **Número G** do grupo. Assim temos:

Bloco	Nº de e <sup>-</sup> de valência
s, d	G
p	G - 10
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª ED.	

Nesta expressão, elétrons de valência dos elementos do bloco d incluem os elétrons dos orbitais d e os elétrons mais externos.

Desse modo, a tabela periódica está dividida em 4 blocos:

Bloco s	ns	Elementos do grupo
Bloco p	ns <sup>2</sup> , np	principal
Bloco d	(n-1)d, ns <sup>2</sup>	Metais de transição
Bloco f	(n-2)f, (n-1)d <sup>0</sup> , ns <sup>2</sup>	Metais de transição interna

Certas propriedades características dos átomos, particularmente seus tamanhos e as energias associadas com a remoção e a adição de elétrons mostram variações periódicas com o número atômico. Estas propriedades



atômicas são de considerável importância para explicar algumas propriedades químicas dos elementos. O conhecimento da variação permite aos químicos organizar observações e prever o comportamento químico e estrutural sem recorrer a uma tabela de dados para cada elemento

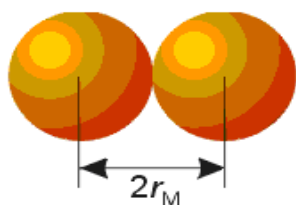
### Raio Atômico e Raio Iônico

Uma das propriedades atômicas mais úteis de um elemento é o volume de seus átomos e íons.

A teoria quântica do átomo não produz valores precisos de raios atômicos ou iônicos, porque a função de distribuição radial diminui exponencialmente com o aumento da distância ao núcleo. Apesar desta falta de valores de raios precisos, podemos esperar que átomos com muitos elétrons sejam maiores do que átomos que possuem poucos elétrons. Tais considerações têm permitido aos químicos propor uma variedade de definições de raio atômico, com base em considerações empíricas.

**Raio Atômico:** conjunto de raios metálicos e covalentes.

**Raio metálico** de um elemento metálico é definido como a metade da distância determinada entre os núcleos dos átomos vizinhos próximos em um sólido



**Raio metálico**

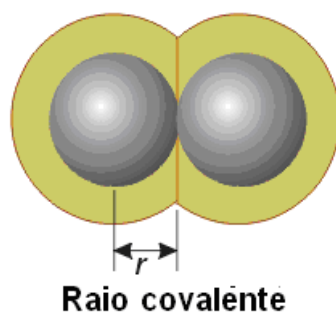
NC	Raio relativo
12	1,00
8	0,97
6	0,96
4	0,88

Contudo encontra-se que esta distância geralmente aumenta com o número de coordenação (NC) do retículo.

Em um estudo extensivo da separação internuclear em uma grande variedade de elementos Goldschmidt, encontrou que o raio relativo médio varia conforme a tabela ao lado.

É necessário colocar todos os elementos nas mesmas condições para que se possam comparar tendências em suas características, assim, ajustaram-se todos os raios para NC igual a 12.

**Raio covalente:** metade da separação internuclear de dois átomos vizinhos de um mesmo elemento em uma molécula.



As tendências periódicas nos raios podem ser observadas na tabela 1. 6. A análise desses dados mostram que o raio atômico:

**Aumenta ao se descer nos grupos e diminui da esquerda para a direita nos períodos**

**Interpretação em termos da estrutura eletrônica dos átomos:**

- Ao se **descer nos grupos**, os elétrons de valência são encontrados em orbitais com números quânticos sucessivamente maiores ocupando, assim orbitais maiores.
- **Através do período**, os elétrons de valência são adicionados em **orbitais de mesma camada**; contudo, o aumento na carga nuclear efetiva através do período atrai os elétrons e resulta em átomos cada vez mais compactos.

Tabela 1.6. Raios Atômicos (em Å°)

Li	Be											B	C	N	O	F
1,57	1,12											0,88	0,77	0,74	0,66	0,64
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
1,91	1,60											1,43	1,18	1,10	1,04	1,14
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
2,35	1,97	1,64	1,47	1,35	1,29	1,27	1,26	1,25	1,25	1,28	1,37	1,53	1,22	1,21	1,04	1,14
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
2,50	2,15	1,82	1,60	1,47	1,40	1,35	1,34	1,34	1,37	1,44	1,52	1,67	1,58	1,41	1,37	1,33
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
2,72	2,24	1,72	1,59	1,47	1,41	1,37	1,35	1,36	1,39	1,44	1,55	1,71	1,75	1,82		

Os valores são referentes ao NC 12.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

### Modificações importantes nas tendências gerais

- Pode-se observar através da tabela 1.6, que o raio metálico dos elementos do **terceiro período do bloco d (período 6)** são **muito similares aqueles do segundo período**, e não maiores, como seria de se esperar com base no fato do número de elétrons ser consideravelmente maior.

Exemplo: **Mo** raio metálico = **1,40 Å**

**W** raio metálico = **1.41 Å**

A redução do raio chama-se **contração lantanídica**.

#### Explicação:

- Os elementos do **terceiro período do bloco d** são precedidos pelos elementos do **primeiro período do bloco f, os lantanídeos**, nos quais os **orbitais 4f** estão sendo ocupados. Estes orbitais possuem uma **pequena capacidade de blindagem** e os elétrons, adicionados ao longo do **período 4f**, sentem uma carga nuclear efetiva maior.
- Contração similar é encontrada nos elementos posteriores aos do **bloco d**. Exemplo: Embora haja um substancial aumento no raio atômico do **B (0,88 Å)** para o **Al (1,43 Å)**, o raio atômico do **Ga (1,53 Å)** é somente **pouco maior que o do Al**. Este efeito pode ser entendido em termos da **pobre capacidade de blindagem dos elementos que o antecede no período**.

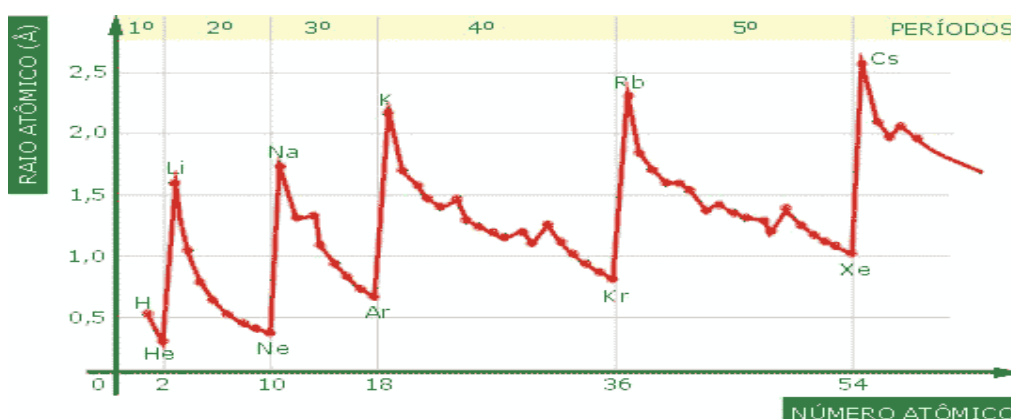
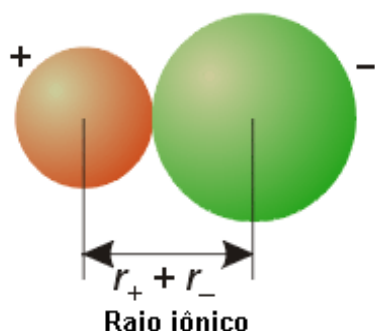


Figura 1.19. Variação dos raios atômicos através da tabela periódica.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

**Raio iônico:** está relacionado com a distância entre os núcleos de cátions e ânions vizinhos.



Torna-se, assim, necessário dividir uma única separação internuclear de íons vizinhos entre duas espécies diferentes (p.ex., um íon  $\text{Na}^+$  e um íon  $\text{Cl}^-$  em contato).

A forma mais direta para resolver este problema é determinar arbitrariamente o raio de um íon e, então, utilizá-lo para determinar os raios de todos os outros íons.

O íon escolhido foi o  $\text{O}^{2-}$ , por ter a vantagem de poder se combinar com a maioria dos elementos e ser pouco polarizável, e assim seu volume não varia muito em função da troca do cátion que o acompanha.

$$R(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$$

Da mesma forma que o raio atômico, o raio iônico, aumenta com o número de coordenação. Assim, ao se comparar raios iônicos deve-se também observar se eles têm o mesmo NC. Os valores normalmente empregados referem-se ao NC igual a seis (6), o NC mais comum.

Uma característica comum ao se comparar o raio atômico com o iônico é:

**Todos os ânions são maiores que os átomos que lhes deram origem e todos os cátions são menores.**

Explicação:

O aumento do raio do ânion em relação ao átomo é o resultado da maior repulsão elétron-elétron que ocorre no ânion, quando comparado com o átomo neutro.

O menor raio do cátion, comparado com o elemento que lhe deu origem, é uma consequência da diminuição da repulsão elétron-elétron, devido a perda de elétron.

As tendências gerais para os raios iônicos são semelhantes a dos raios atômicos, assim:

- O raio iônico aumenta ao se descer em um grupo.

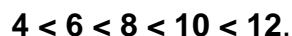


A contração lantanídica restringe o aumento entre os íons mais pesados.

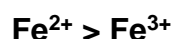
- O raio dos íons de mesma carga diminui através do período.



- Quando um íon pode ocorrer em ambientes com diferentes números de coordenação, seu raio aumenta com o aumento do NC.



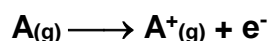
- Se um elemento pode existir em diferentes estados de oxidação, então para um dado NC seu raio iônico diminui com o aumento do  $N_{\text{ox}}$ .



- Como uma carga positiva indica um número reduzido de elétrons e, assim, uma atração nuclear maior, **cátions são usualmente menores que ânions.**

### Energia de Ionização (I)

A facilidade com a qual um elétron pode ser **retirado** de um átomo é medida pela sua **energia de ionização, I**, a **energia mínima necessária para remover um elétron de um átomo isolado e na fase gasosa**:



**A primeira energia de ionização  $I_1$**  é a energia necessária para remover o elétron mais fracamente ligado ao átomo neutro.

**A segunda energia de ionização  $I_2$**  é a ionização do cátion resultante, e assim por diante.

São convenientemente expressas em elétronvolt (eV), onde 1 eV é a energia adquirida por um elétron quando ele é submetido a uma diferença de potencial de 1V. Como esta energia é igual a  **$e \times 1V$** , é fácil deduzir que:

$$1 \text{ eV} = 96,49 \text{ KJmol}^{-1}$$

Em sua maior parte, a **primeira energia de ionização** de um elemento é determinada pela **energia do último orbital ocupado de sua configuração do estado fundamental**.

A tendência geral dos valores pode ser resumida como segue:

- **A primeira energia de ionização ( $I_1$ )** varia sistematicamente através da tabela periódica, sendo que a **menor** está na parte **inferior esquerda** (próximo ao Cs) e a **maior no canto superior direito** (próximo ao F).

Comportamento:  **aumenta com o aumento da carga nuclear efetiva ( $Z_{ef}$ ) e com a diminuição do raio atômico**, conforme gráfico apresentado na figura 1.20.

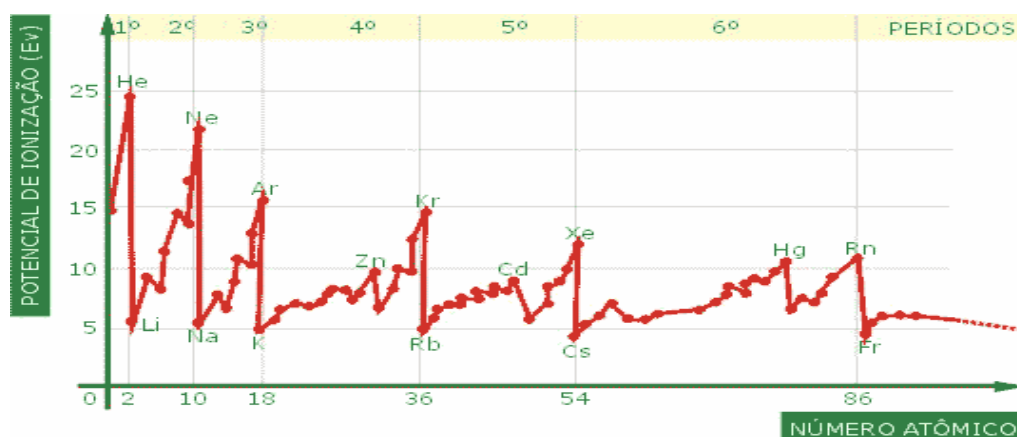


Figura 1.20. Variação da Energia de Ionização através da tabela periódica.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª ed.

Alterações na tendência geral são originadas pelo efeito da repulsão elétron-elétron dentro da mesma subcamada.

Exemplos:

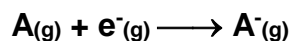
- A primeira energia de ionização do **B** é menor que a do **Be**, apesar da maior carga nuclear efetiva do **B**. Isto porque, no **B** o elétron de valência ocupa um **orbital de valência 2p**, estando assim mais fracamente ligado do que se ele tivesse entrado em um orbital 2s. Como resultado a **primeira energia de ionização tem um valor menor que o esperado**.
- A diminuição da primeira energia de ionização entre **N** e **O** é devida ao fato de que, no átomo de **O (conf. [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub><sup>2</sup>, 2p<sub>y</sub><sup>1</sup>, 2p<sub>z</sub><sup>1</sup>)** um dos **orbitais 2p tem dois elétrons**, esses elétrons estão muito próximos, repelindo-se mutuamente de maneira mais intensa, e esta repulsão extra compensa a maior carga nuclear.

É também importante considerar as energias de ionização sucessivas de um mesmo átomo. Assim,  $I_1 < I_2 < I_3 \dots$

Este aumento na energia deve-se a necessidade de se remover um elétron de um átomo positivamente carregado. O aumento na energia é maior quando o elétron a ser removido pertence à camada interna do átomo, porque o elétron está situado em um orbital mais compacto que interage de maneira muito mais intensa com o núcleo.

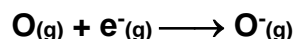
### Afinidade Eletrônica (Ae)

Energia liberada quando um elétron é adicionado a um átomo neutro gasoso em seu estado fundamental.

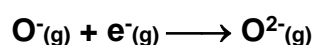


É medida em **elétronvolt (eV)**. E a entrada de elétrons pode ser tanto **endotérmica** como **exotérmica**.

A **primeira afinidade eletrônica** é um processo exotérmico.



A **segunda afinidade eletrônica** é um processo endotérmico.



É determinada em grande parte pela **energia do primeiro orbital vazio (ou parcialmente preenchido) do átomo no estado fundamental**.

Comportamento:

Um elemento terá alta afinidade eletrônica se o elétron adicional entrar em uma camada onde ele experimente uma forte carga nuclear efetiva (**Z<sub>ef</sub>**) conforme tabela 1.7.

Tabela 1.7. Afinidades eletrônicas dos principais grupos de elementos (em eV\*)

H								He
0,754								-0,5
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
0,618	-0,5	0,277	1,263	-0,07	1,461	3,399		-1,2
					-8,75			
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
0,548	-0,4	0,441	1,385	0,747	2,077	3,617		-1,0
					-5,51			
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
0,502	-0,3	0,30	1,2	0,81	2,021	3,365		-1,0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
0,486	-0,3	0,3	1,2	1,07	1,971	3,059		-0,8

\*Para converter em kJmol<sup>-1</sup>, multiplica-se por 96,485. Os primeiros valores se referem a formação do íon X<sup>-</sup> do átomo neutro X; o segundo valor a formação do X<sup>2-</sup> do X<sup>-</sup>. Convenções: (+) exotérmico; (-) endotérmico.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Assim:

- **Átomos muito pequenos e com camadas mais externas que sentem uma elevada  $Z_{ef}$  (ex. elementos da parte superior direita da tabela periódica) têm afinidades eletrônicas muito elevadas.**
- **Átomos grandes e cujas camadas mais externas sentem o efeito de uma pequena  $Z_{ef}$  (tais como os elementos dos grupos 1 e 2) devem possuir pequenas afinidades eletrônicas.**

Examinado a tabela 1.7 constataremos que o **F**, que é **menor** que o **Cl**, tem também uma **menor** afinidade eletrônica.

**Justificativa:** aparentemente, as maiores repulsões intereletrônicas sofridas por um elétron que entra na pequena camada mais externa do **F** superam o fato de o elétron adicionado ao **F** situar-se mais próximo ao núcleo do que no átomo do **Cl**.

O carbono tem uma afinidade eletrônica substancialmente **exotérmica**, enquanto que a do nitrogênio é efetivamente **endotérmica**.

**Justificativa:** no carbono o elétron que entra pode ocupar **um orbital vazio 2p** e, portanto, sofrer apenas uma repulsão intereletrônica mínima. Com o nitrogênio, todavia, um elétron adicional deve ser colocado em **um orbital que já esta ocupado por um elétron**. A maior repulsão intereletrônica resultante faz com que a afinidade eletrônica seja uma quantidade endotérmica.

### **Eletronegatividade, $\chi(\text{chi})$**

De maneira geral, se um átomo tem forte tendência em **adquirir elétrons**, diz-se que ele é **eletronegativo**. Se tiver tendência a **perder elétrons**, diz-se que ele é **eletropositivo**.

Tem sido definida de muitas maneiras diferentes e sua interpretação correta ainda é motivo de debate. Veremos a seguir algumas definições propostas.

### **Eletronegatividade de Pauling ( $\chi_p$ )**

Pauling foi o primeiro a elaborar o conceito de eletronegatividade. Em sua definição, eletronegatividade, **é a capacidade de um elemento atrair elétrons para si quando ele faz parte de um composto**.



Ele argumentou que o excesso de energia  $\Delta$ , de uma ligação **A – B** em relação à energia média das ligações **A – A** e **B – B** pode ser atribuída a presença de uma contribuição iônica á ligação covalente. Ele definiu a diferença de eletronegatividade como

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102 \sqrt{\Delta}$$

Onde  $\Delta$  é medida em  $\text{kJmol}^{-1}$  e é determinado pela expressão:

$$\Delta = E_{(A-B)} - \frac{1}{2} \{E_{(A-A)} + E_{(B-B)}\}$$

Assim, se a energia de ligação **A – B** difere marcadamente da média das ligações não polares **A – A** e **B – B**, presume-se que há uma substancial contribuição iônica para a ligação **A – B** e assim, uma grande diferença de eletronegatividade entre os dois átomos.

Muito mais que imaginar duas formas extremas de ligações (iônicas e covalentes), Pauling introduziu a idéia de que o grau de caráter iônico de uma ligação varia com a diferença de eletronegatividade. Ocorre uma ligação com 50% de caráter iônico quando a diferença de eletronegatividade dos átomos é de cerca de 1,7; se a diferença for maior, a ligação será mais iônica que covalente. Se a diferença for menor que 1,7, a ligação será mais covalente que iônica.

**Vantagem:** Útil para estimar entalpias de ligação entre elementos de diferentes eletronegatividades visando uma avaliação qualitativa da polaridade das ligações.

**Desvantagem:** aumenta com o estado de oxidação do elemento.

### Eletronegatividade de Alred – Rochow ( $\chi_{AR}$ )

‘Está baseada na visão de que a eletronegatividade é determinada pelo campo elétrico na superfície do átomo.

$$\chi_{AR} = 0,744 + 0,359Z_{ef}/r^2$$

De acordo com esta definição, os elementos com alta eletronegatividade são aqueles com alta carga nuclear efetiva e raio covalente pequeno.

Os valores obtidos são úteis para a discussão de distribuição de elétrons nos compostos.

## Eletronegatividade de Mulliken ( $\chi_M$ )

Mulliken propôs esta definição usando dados obtidos do espectro atômico, e a definiu como a média de energia de ionização e afinidade eletrônica de um elemento.

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + A_e)$$

Se ambos  $I$  e  $A_e$  são elevados, então a eletronegatividade é alta, se ambos são baixos a eletronegatividade é baixa.

Conversão entre a eletronegatividade de Pauling e Mulliken:

$$\chi_P = 1,35\sqrt{(\chi_M - 1,37)}$$

A variação da eletronegatividade na tabela periódica se encontra na figura 1.21, abaixo.

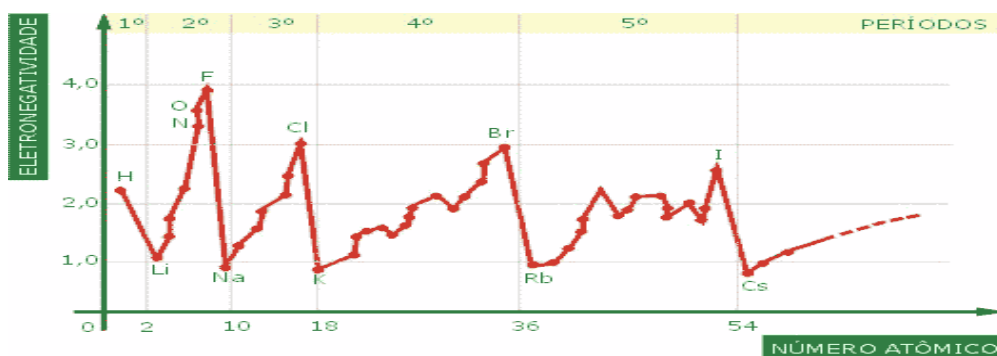


Figura 1.21. Variação da eletronegatividade através da tabela periódica.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

## Polarizabilidade ( $\alpha$ )

É a habilidade de um átomo ou íon (mais geralmente, um ânion) de ser distorcido por um campo elétrico.

Um átomo ou íon polarizável é aquele com orbitais de fronteira que possuem energias próximas; átomos e íons grandes, pesados, tendem a ser altamente polarizáveis.

## Propriedades Óticas

### Cor

A cor surge porque a energia **absorvida** ou **emitida** nas transições eletrônicas corresponde aos comprimentos de onda da região da **luz visível**.

## Cor das Chamas

Como resultado das baixas energias de ionização, elétrons podem ser excitados facilmente a um nível energético mais elevado, como no **teste da chama**. O calor da chama excita um dos elétrons externos do átomo a um nível energético mais alto. Quando o elétron excitado retorna ao nível energético original, ele libera a energia adicional absorvida. A energia emitida aparece como luz visível, provocando a cor característica da chama.

É característica dos metais alcalinos e alcalinos terrosos.

## Cor dos compostos e soluções

A absorção na região visível e UV do espectro são causadas por variações na energia eletrônica. É sempre possível promover um elétron de um nível energético para outro. Contudo, os saltos de energia geralmente são tão grandes que a absorção ocorre na região do UV. Circunstâncias especiais podem tornar possíveis saltos menores na energia eletrônica que aparecem como uma absorção na região do visível. Essas circunstâncias podem ser encontradas em íons contendo camadas *d* ou *f* incompletas.

Assim, em íons de elementos de transição com um nível *d* apenas parcialmente preenchido, será possível promover elétrons de um nível *d* para outro nível *d* de energia maior. Isso corresponde a uma diferença de energia bastante pequena, ocorrendo absorção de luz da região do visível.

Muitos compostos iônicos e covalentes dos elementos de transição são coloridos. Já os compostos dos elementos dos blocos *s* e *p* são quase sempre incolores.

## Propriedades Magnéticas

Quando uma substância é colocada num campo magnético de intensidade  $H$ , a intensidade do campo magnético na substância poderá ser maior ou menor que  $H$ .

Se o campo na substância for maior que  $H$ , a substância é **paramagnética**. **O paramagnetismo surge como uma consequência de spins de elétrons desemparelhados do átomo.**

Muitos dos compostos dos **elementos de transição** são **paramagnéticos**, pois contém níveis eletrônicos parcialmente preenchidos.

Se o campo na substância for menor do que  $H$ , a substância será **diamagnética**.

**Em compostos diamagnéticos todos os spins eletrônicos estão emparelhados.**

Quando os elementos do grupo dos **metais alcalinos** formam compostos todos os elétrons são emparelhados. Por causa disso, seus compostos são diamagnéticos.

### 1.5 Exercícios.

1. Quais são os subníveis associados ao nível  $n = 5$ ? Correlacione as letras simbolizando os subníveis aos valores correspondentes do número quântico do momentum angular.
2. Quais são os símbolos dos orbitais compreendidos:
  - a) no nível  $n = 1$ , subnível  $l = 0$  ?
  - b) no nível  $n = 3$ , subnível  $l = 2$  ?
  - c) no nível  $n = 2$  ?
3. Qual é o valor de  $\psi$  para  $r = \infty$  no orbital  $1s$  ?
4. Explique por que um átomo de um determinado elemento químico ao emitir uma partícula beta origina um átomo de outro elemento químico?
5. Determine o defeito de massa na reação  ${}^4_2\text{He} \longrightarrow {}^3_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$  a partir dos dados: Massa de  ${}^4_2\text{He} = 4,0028$  u.; Massa do  ${}^1_1\text{p} = 1,0078252$  u.; Massa do  ${}^1_0\text{n} = 1,0086654$  u.
6. Determine a energia de ligação em Mev no núcleo de Deutério cuja massa molar é de  $2,01355$  g.  
Dados: massa molar do H =  $1,0078252$  g ; massa de 1 mol de  ${}^1_0\text{n} = 1,0086654$  g ;  $1$  u. =  $931,4$  Mev.
7. Escreva as equações que representam cada um dos seguintes processos nucleares:
  - a) emissão de pósitron pelo  ${}^{120}_{51}\text{Sb}$ .
  - b) emissão beta pelo  ${}^{35}_{16}\text{S}$ .
  - c) emissão alfa pelo  ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ .
  - d) captura de elétrons K pelo  ${}^7_4\text{Be}$ .
8. Utilize o principio da edificação para escrever as configurações eletrônicas de elementos de números atômicos 7, 18, 29, 42, 52, 74, 78 e 92. Use a notação espectroscópica simplificada.
9.  $\text{He}^+$  e H são isoeletrônicos, ou seja, têm a mesma estrutura eletrônica, e seus espectros são semelhantes. A transição de  $n = 1$  para  $n = \infty$  em  $\text{He}^+$  envolve maior ou menor energia do que a transição correspondente em H? Explique.
10. Considere as designações  $4f$ ,  $3s$ ,  $3d_{z^2}$ ,  $4p$ ,  $3d$  e  $3p_x$ . Quantos orbitais há em cada uma delas?

11. Qual é o significado do termo “região nodal?” Qual é a probabilidade de o elétron ser encontrado numa região nodal?
12. Qual é o significado do termo função de onda? Que interpretação é dada ao quadrado da função de onda ?
13. No máximo, quantos elétrons pode haver em um átomo com cada um dos seguintes conjuntos de números quânticos?
- a)  $n = 1$  ;    b)  $n = 3, l = 1$  ;    c)  $n = 5, l = 1$ ;    d)  $n = 3, l = 1, m_l = 1$  ;  
 e)  $n = 2, l = 2, m_l = 0$  ;    f)  $n = 2, m_s = 1/2$ .
14. Considere os seguintes pares de orbitais pertencentes a espécies polieletrônicas isoladas. Em cada par, indique qual orbital tem menor energia, ou indique que as energias são iguais.
- a)  $2s, 3s$ .    b)  $3s, 3p_x$ .    c)  $3p_x, 3p_y$ .    d)  $3p_y, 3d_{z^2}$ .    e)  $3d_{z^2}, 4p$ .
15. Calcule a energia necessária para remover um elétron do nível de energia mais baixo do átomo de hidrogênio para produzir  $H^+$  ? Dados:  $R_H = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J}$  e  $1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg}$ .
16. Quantos prótons há no íon  $X^{3+}$  de configuração  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}$ ?
17. A distribuição eletrônica do átomo de molibdênio, Mo, é :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$ . O conjunto de números quânticos:  $n, l, m_l$  e  $m_s$  para o 5º elétron de  $2p^6$  é dado por:  $2, 1, 0, -1/2$ . Forneça, segundo esse modelo, o conjunto dos números quânticos para o 8º elétron do  $3d^{10}$ .
18. A qual das seguintes espécies aplica-se a teoria de Bohr? a) H; b)  $H^+$  ; c) He; d)  $He^+$  e) Li; f)  $Li^+$  ; g)  $Li^{2+}$  ; h) Be; i)  $Be^+$ ; j)  $Be^{2+}$  ; l)  $Be^{3+}$  .
19. Dê o nome e o símbolo para cada um dos átomos que têm no estado fundamental a seguinte configuração eletrônica no nível mais externo.
- a)  $2s^2$  ; b)  $3s^2 3p^5$  ; c)  $3s^2 3p^6 4s^2$  ; d)  $3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$  ; e)  $5s^2 5p^2$  ; f)  $5s^2 5p^6$  .
20. Escreva equações balanceadas para as seguintes reações nucleares (mostre as emissões do excesso de energia como um fóton de radiação eletromagnética,  $\gamma$ ): a)  $^{14}\text{N} + ^4\text{He}$  para produzir  $^{17}\text{O}$  ; b)  $^{12}\text{C} + p$  para produzir  $^{13}\text{N}$  ; c)  $^{14}\text{N} + n$  para produzir  $^3\text{H}$  e  $^{12}\text{C}$  (esta última reação é produzida constantemente na atmosfera superior).
21. Uma possível fonte de nêutrons no processo de captura de nêutrons é a reação do  $^{22}\text{Ne}$  com partículas alfa para produzir  $^{25}\text{Mg}$  e nêutrons. Escreva a equação balanceada para a reação nuclear.

22. Escreva a configuração eletrônica simplificada para  $Tl^+$ ,  $Cr$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni$  e  $Ni^{2+}$ .
23. Por que o Zn tem menor raio atômico que o Ca ?
24. Qual elemento em cada par tem maior potencial de ionização e por quê?  
 a) S ou P                      b) K ou Cu.
25. Explique por que a primeira energia de ionização diminui do F para o Cl .
26. Colocar os elementos dados a seguir em ordem de aumento do raio atômico e justifique sua resposta. Cs, F, Li, Cl.
27. Colocar os elementos dados a seguir em ordem de aumento de sua primeira energia de ionização e justifique sua resposta. Na, Mg, Al, Si.
28. Dispor os elementos dados a seguir em ordem de aumento da afinidade eletrônica e justifique sua resposta. Be, N, Na, Cl.
29. Colocar os elementos dados abaixo em ordem de aumento do raio iônico.  
 a)  $Ca^{2+}$                        $K^+$      $Al^{3+}$   
 b)  $S^{2-}$                        $Cl^-$      $Te^{2-}$
30. Colocar os seguintes elementos em ordem de aumento de eletronegatividade justificando sua resposta. B, Na, F, S.
31. Escreva a equação e a configuração eletrônica simplificada para cada uma das situações abaixo:  
 a) o primeiro potencial de ionização do K;  
 b) o terceiro potencial de ionização do Al;  
 c) a Segunda energia de ionização do Cl.
32. Um estudante procurou numa tabela os raios dos seguintes íons:  $Al^{3+}$ ,  $F^-$  e  $Na^+$ . Anotou os valores  $0,95 \text{ \AA}$ ,  $0,50 \text{ \AA}$  e  $1,36 \text{ \AA}$ , esquecendo-se de associar cada valor à respectiva espécie. Qual o valor correspondente a cada íon?
33. Escrevam as configurações eletrônicas dos seguintes íons isolados:  $B^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ . Quantos elétrons desemparelhados cada um têm?
34. Considere a seguinte tabela de energia de ionização (KJ/mol)
- | Elemento | 1ª  | 2ª   | 3ª    |
|----------|-----|------|-------|
| Li       | 520 | 7298 | 11815 |
| Mg       | 720 | 1451 | 7733  |
| Al       | 578 | 1817 | 2745  |

Pede-se:

- a) Qual desses elementos tem tendência para formar um cátion + 1?
- b) Formar cátion +2?
- c) Formar cátion +3?

35. Considere a seguinte tabela:

Elemento	1ª Ae (Kjmol <sup>-1</sup> )
Li	- 59,8
Be	0
B	- 27
C	- 122,3
N	7
O	- 141,1
F	- 328

- a) Qual é a tendência observada? Explique-a.
- b) Por que o Be é uma exceção à tendência geral?
- c) Por que a afinidade eletrônica do carbono é mais negativa do que a do N?



## CAPITULO 2 - LIGAÇÕES QUÍMICAS E ESTRUTURA

Grande parte da química inorgânica depende da capacidade de relacionar as propriedades químicas dos compostos com suas estruturas eletrônicas.

No capítulo anterior vimos os fundamentos teóricos que nos permitem deduzir as configurações eletrônicas dos átomos. Prosseguiremos agora tentando compreender como as ligações químicas e as geometrias das espécies se relacionam às configurações dos átomos.

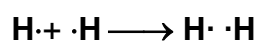
Vejamos em primeiro lugar, os modos de se formar uma ligação química.

- **Transferência de elétrons – ligação iônica.** Aquele que perde elétrons transforma-se num cátion (geralmente um metal dos grupos 1 e 2), enquanto o átomo que os ganha torna-se um ânion (geralmente, um não metal dos grupos 16 e 17). No caso limite de transferência total de elétrons, a ligação resultante seria 100% iônica. Na realidade isso não ocorre.
- **Compartilhamento de elétrons – constitui-se na característica fundamental das ligações covalentes.**
- **Movimentação dos elétrons de valência livremente através de todo o cristal – ligação metálica.**

A ligação covalente será estudada neste capítulo; os outros dois modos no capítulo 3.

Como definido acima, uma ligação covalente resulta do **compartilhamento de um par de elétrons** entre os átomos. A força de ligação resulta da atração entre estes elétrons compartilhados e os núcleos positivos dos átomos que participam da ligação. Neste sentido, os elétrons servem como uma espécie de cola que liga os átomos entre si. A estabilidade desta ligação provém de um decréscimo da energia do par de átomos que se ligam. A análise da variação dessa energia é complicada. e será discutida mais adiante, ainda neste capítulo.

A ligação covalente mais simples que podemos examinar ocorre entre átomos de hidrogênio (H) na molécula de  $\text{H}_2$ . Cada átomo de H completa sua camada de valência adquirindo uma fração de um elétron de outro átomo. Podemos indicar a formação da molécula do  $\text{H}_2$ , usando símbolos de Lewis, como



No qual o par de elétrons da ligação é mostrado como um par de pontos entre os dois átomos de H. Frequentemente usa-se um traço ao invés do par de pontos, de tal maneira que a molécula de  $\text{H}_2$  pode ser representada por  $\text{H} - \text{H}$ .

O número de ligações covalentes que um átomo formará pode, ser previsto, contando-se o número de elétrons que faltam para atingir uma configuração estável e que levou Lewis em 1916 a propor a regra do octeto.

### Regra do octeto

Diz que, **cada átomo em um composto covalente tende a adquirir octeto através do compartilhamento de elétrons.**

**Octeto:** significa o nível de valência com a configuração  $s^2p^6$ , que é a configuração estável característica dos gases nobres. Uma exceção é o átomo de hidrogênio, que preenche sua camada de valência, **o orbital 1s**, com dois elétrons.

**Um único** par de elétrons compartilhados é simbolizado por **A–B**; **ligações duplas (A=B)** consistem de **dois pares** de elétrons compartilhados; **ligações triplas (A≡B)** consistem de **três pares** de elétrons compartilhados.

Pares de elétrons de valência **não compartilhados** em átomos são chamados de **pares não ligantes ou pares solitários.**

A regra do octeto fornece uma maneira simples de construir uma estrutura de Lewis.

**Estrutura de Lewis: um diagrama que mostra o padrão de ligações e pares solitários em uma molécula.**

Etapas a serem seguidas para representar uma estrutura de Lewis:

1. **Calcular o número total de elétrons de valência disponíveis em todos os átomos, na molécula ou íon. Cada carga negativa sobre um íon corresponde a um elétron adicional; cada carga positiva corresponde à perda de um elétron.**
2. **Colocar os símbolos dos elementos próximos. O de menor eletronegatividade é normalmente o central, como em  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , mas há um grande número de exceções bem conhecidas ( $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$ , entre elas).**

3. Ligue todos os átomos apropriados entre si, usando um par de elétrons por ligação.
4. Distribua os elétrons restantes aos pares de modo que cada átomo tenha um octeto.
5. Se faltarem elétrons, faça ligações múltiplas.

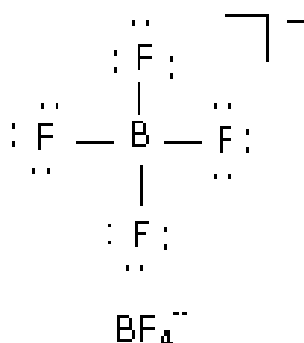
Cada par ligante é então representado por uma linha simples. A carga total de um íon poliatômico é atribuída ao íon como um todo, e não por um átomo individual em particular.

**Exemplo:** Escreva a estrutura de Lewis para o íon  $\text{BF}_4^-$ .

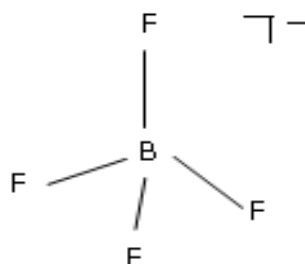
**Resposta:** Inicialmente devemos determinar o número total de elétrons de valência,

$$(\text{N}^\circ \text{ total ev}) = \text{B}(1 \times 3) + \text{F}(4 \times 7) + 1(\text{carga negativa do íon}) = 32$$

Devemos, desse modo, acomodar 32 elétrons em 16 pares ao redor de cinco átomos. Uma solução é

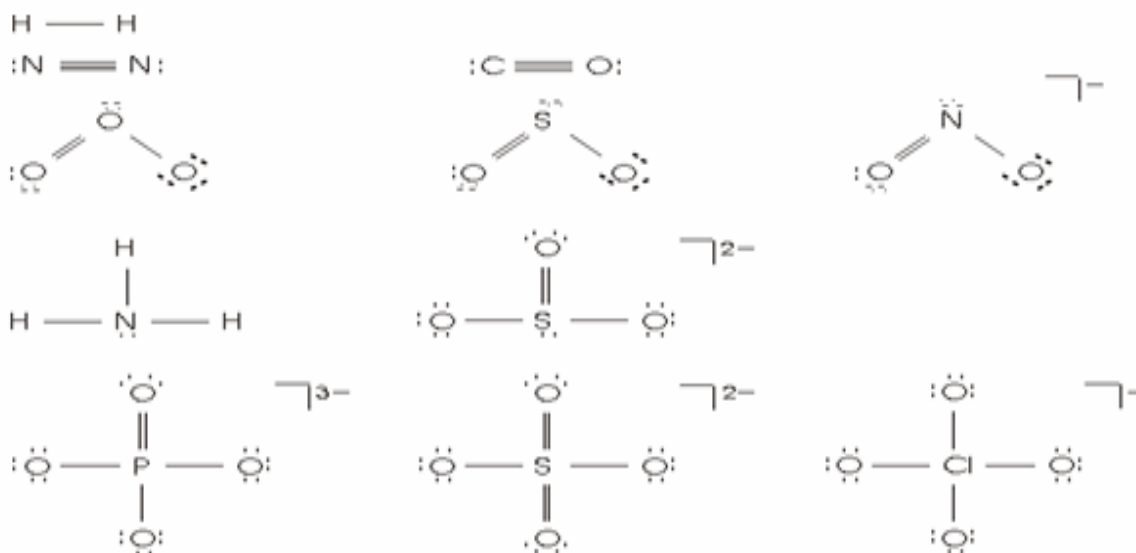


Exceto em casos simples, a estrutura de Lewis não representa a forma das espécies, mas somente o padrão de ligação e os pares solitários: ela mostra a topologia do elo, e não a geometria da molécula. Por exemplo, o íon  $\text{BF}_4^-$  é na realidade tetraédrico, não planar.



Uma estrutura simples de Lewis é normalmente uma descrição inadequada de uma molécula. Esta deficiência da descrição de Lewis é superada introduzindo o conceito de ressonância.

Estruturas de Lewis de algumas moléculas comuns são dadas abaixo



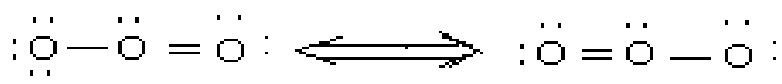
**Ressonância:** a estrutura real da molécula é considerada uma superposição de todas as estruturas de Lewis possível para um dado arranjo atômico.

**Exemplo:** A estrutura de Lewis do  $\text{O}_3$



Esta estrutura sugere incorretamente que uma ligação  $\text{OO}$  é diferente da outra, enquanto que de fato elas têm comprimentos idênticos (1,28Å) e intermediários entre aqueles de típicas ligações simples  $\text{O}-\text{O}$  e duplas  $\text{O}=\text{O}$  (1,48Å e 1,21Å respectivamente).

A ressonância é indicada por uma seta com duas pontas:



Deve ser entendida como uma mistura de estrutura, e não como uma alternância entre elas. A estrutura mista de duas ou mais estruturas de Lewis é chamada de **híbrido de ressonância**.

A ressonância tem dois efeitos principais:

1. **Define as características da ligação na molécula.**
2. **A energia de uma estrutura híbrida de ressonância é menor do que aquela de qualquer estrutura contribuinte simples.**

A energia do híbrido de ressonância do  $O_3$  é menor do que aquela de qualquer estrutura individual.

A decisão sobre qual estrutura de Lewis terá menor energia, e por esta razão contribui predominantemente para a ressonância, pode ser simulada em termos de uma base quantitativa simples estimando a **carga formal** (CF) sobre o átomo.

**Carga formal:** Definida para cada átomo em uma estrutura. Representa o número de elétrons que um átomo ganharia ou perderia na formação de uma ligação covalente pura com outros átomos.

$$CF = V - L - P \text{ onde,}$$

V = número de elétrons de valência do átomo.

L = número de elétrons solitários na estrutura de Lewis da molécula.

P = número de pares de elétrons compartilhados.

**A soma das cargas formais em uma estrutura de Lewis é igual a carga total da espécie (e é zero para uma molécula eletricamente neutra).**

**Exemplo:** Determinar a carga formal dos átomos na molécula do  $NH_3$ .

Resposta:  $CF_N = 5 - 2 - 3 = 0$  ;  $CF_{H1} = 1 - 1 = 0$  ;  $CF_{H2} = 1 - 1 = 0$  ;  $CF_{H3} = 1 - 1 = 0$ .

Logo a soma das cargas formais de todos os átomos na molécula do  $NH_3$  é zero.

Vejamos agora a viabilidade das estruturas de Lewis

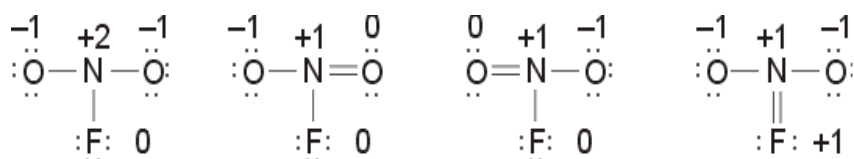
Com relação as cargas formais em espécies covalentes, não são eletrostaticamente favoráveis as estruturas que apresentarem:

1. **Cargas iguais em átomos adjacentes.**
2. **Cargas opostas em átomos não adjacentes.**
3. **Carga dupla em qualquer átomo.**
4. **Cargas em desacordo com as eletronegatividade relativas dos átomos.**
5. **Em princípio, uma espécie será tanto mais estável quanto maior for o número de ligações presentes.**

**6. Átomos com menos de oito elétrons de valência só são aceitáveis nos casos muito especiais de não haver elétrons em números suficientes.**

Exemplo: Escreva as estruturas de ressonância para a molécula do  $\text{NO}_2\text{F}$  e identifique as dominantes.

Resposta: As quatro estruturas de Lewis possíveis para a molécula do  $\text{NO}_2\text{F}$  estão representadas a seguir:



### 7 $\text{NO}_2\text{F}$

É muito improvável que a menor energia será alcançada com uma carga positiva sobre o átomo de F (regra 4) ou sobre um átomo de N (regra 3); assim, as duas estruturas com ligação  $\text{N}=\text{O}$  deverão predominar na ressonância.

### Hipervalência

**Estado adquirido por certas espécies de moléculas que demandam a presença de mais do que um octeto de elétrons ao redor de um átomo.**

**Exemplos:** Espécies como  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{IF}_7$  e inúmeros compostos de metais de transição.

Espécies para as quais a estrutura de ressonância inclui octeto expandido, mas não necessariamente possuem mais do que oito elétrons de valência, não são consideradas hipervalentes: então o  $\text{SO}_4^{2-}$  não é hipervalente, muito embora algumas estruturas de Lewis têm 12 elétrons na camada de valência do enxofre.

A explicação tradicional de Hipervalência (para o  $\text{SF}_6$ , por exemplo) e da expansão do octeto em geral (para certas estruturas de Lewis do  $\text{SO}_4^{2-}$ , por exemplo) invoca a disponibilidade de **orbitais d parcialmente preenchidos**, que podem acomodar os elétrons adicionais.

### O modelo RPECV

**O modelo de repulsão de pares eletrônicos da camada de valência** da forma molecular é uma simples extensão das idéias de Lewis e é muito útil para prever a forma de moléculas poliatômicas.

**Conceito fundamental:** orbitais com pares de elétrons afastam-se o máximo para minimizar as repulsões eletrostáticas

**A geometria das moléculas** é determinada pelo arranjo geométrico dos átomos ao redor do átomo central e não pela distribuição dos pares de elétrons. De acordo com o modelo o arranjo geométrico dos átomos coordenados e dos pares isolados em torno do átomo central depende do número de coordenação total (NCT) desse átomo.

$$\text{NCT} = \text{n}^\circ \text{ de átomos coordenados} + \text{n}^\circ \text{ de pares isolados}$$

### Determinação da estrutura geométrica

As regras abaixo explicitam os passos a serem seguidos para se determinar a estrutura geométrica de uma molécula.

1. **Determinar o número total de elétrons de valência dos átomos envolvido.**
2. **Atribuir octeto para todos os átomos coordenados (exceto no caso do hidrogênio).**
3. **Determinar o número de pares de elétrons isolados: será igual à metade do número de elétrons remanescente, cumprida a etapa anterior.**




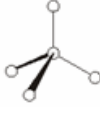





$$\text{N}^\circ \text{ pares isolados} = \frac{1}{2} (\text{n}^\circ \text{ de e}^- \text{ da 1}^\circ \text{ etapa} - \text{n}^\circ \text{ de e}^- \text{ da 2}^\circ \text{ etapa})$$

4. **Determinar o NCT = (n° átomos coordenados + n° pares isolados)**
5. **Determinar o arranjo dos átomos mais pares de elétrons isolados.**
6. **Determinar a estrutura geométrica: apenas as posições dos núcleos dos átomos são consideradas.**

A tabela 2.1 ilustra os arranjos e as geometrias previstos para n° de coordenação total de 2 a 6.

Aplicando as seqüências de passos acima, para a determinação da estrutura geométrica, consideraremos alguns exemplos:

Tabela 2.1. Arranjos e geometrias para números de coordenação de 2 a 6.

NCT	Arranjos dos átomos + pares e <sup>-</sup> isolados.	Geometria	
2	Linear	Linear	
3	Trigonal planar	Trigonal planar (AX <sub>3</sub> )	
		Angular (AX <sub>2</sub> E)	
4	Tetraédrica	Tetraédrica (AX <sub>4</sub> )	
		Piramidal trigonal (AX <sub>3</sub> E)	
		Angular (AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub> )	
5	Bipiramide trigonal	Bipiramide trigonal (AX <sub>5</sub> )	
		Tetraédrica distorcida (AX <sub>4</sub> E)	
		Forma de T (AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub> )	
		Linear (AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub> )	
6	Octaédrica	Octaédrica (AX <sub>6</sub> )	
		Pirâmide quadrada (AX <sub>5</sub> E)	
		Quadrática plana (AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub> )	

E = nº de pares de elétrons isolados.



**Molécula BF<sub>3</sub>**

1º passo:  $3(e^- \text{ boro}) + 3 \times 7(e^- \text{ flúor}) = 24$

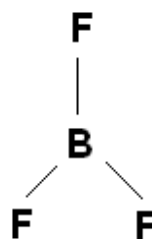
2º passo:  $3 \times 8 = 24$

3º passo:  $\frac{1}{2}(24 - 24) = 0$

4º passo:  $3 + 0 = 3$

5º passo: Trigonal plano

6º passo: Trigonal planar.

**Molécula do íon hidrônio, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**

1º passo:  $6(e^- \text{ oxigênio}) + 3 \times 1(e^- \text{ hidrogênio}) - 1(\text{carga positiva}) = 8$

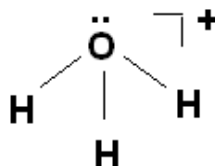
2º passo:  $3 \times 2 = 6$

3º passo:  $\frac{1}{2}(8 - 6) = 1$

4º passo:  $3 + 1 = 4$

5º passo: Tetraedro

6º passo: Piramidal trigonal



Segundo modelo **RPECV**, pares solitários ocupam mais espaço do que os pares das ligações. Isto pode provocar **distorções das geometrias ideais**.

**Na geometria bipirâmide trigonal**, em que as posições **axiais e equatoriais** não são equivalentes, os pares solitários ocupam as posições **equatoriais**, uma vez que nessas as repulsões intereletrônicas são menores.

**Exemplo: molécula do SF<sub>4</sub>**

1º passo:  $6(e^- \text{ enxofre}) + 4 \times 7(e^- \text{ flúor}) = 34$

2º passo:  $4 \times 8 = 32$

3º passo:  $\frac{1}{2}(34 - 32) = 1$

4º passo:  $4 + 1 = 5$

5º passo: Bipirâmide trigonal

6º passo: Tetraédrica distorcida



**Na geometria octaédrica**, os pares solitários tendem a ocupar posições opostas.

**Exemplo: molécula XeF<sub>4</sub>**

1º passo:  $8(e^- \text{ xenônio}) + 4 \times 7(e^- \text{ flúor}) = 36$

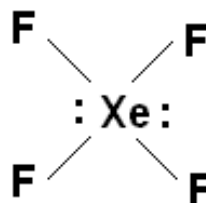
2º passo:  $4 \times 8 = 32$

3º passo:  $\frac{1}{2} (36 - 32) = 2$

4º passo:  $4 + 2 = 6$

5º passo: Octaédrica

6º passo: Quadrática plana.

**Modificações da forma básica**

Como o número de pares de elétrons tem sido usado para identificar a forma básica de uma molécula, ajustes são feitos levando em conta as diferenças na repulsão eletrostática entre regiões ligadas e pares solitários.

Geralmente, as repulsões encontram-se na ordem:

**Par solitário / par solitário > par solitário / região ligante > região ligante / região ligante.**

Em considerações elementares, o maior efeito de repulsão de um par solitário é explicado supondo-se que o par solitário está em média mais próximo do núcleo do que um par ligante e deste modo repele mais fortemente outros pares de elétrons.

A presença de pares de elétrons isolados nas moléculas de H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>, por causa de sua exigência de maior espaço, tende a repelir os pares de elétrons das ligações e assim reduzir o ângulo de ligação para pouco menos que 109°. Ângulo de ligação da H<sub>2</sub>O é 104,5° e do NH<sub>3</sub> é de 107°.

**Moléculas com ligações  $\pi$ :** todos os elétrons  $\pi$  em uma ligação seguem a mesma direção no espaço que os elétrons da ligação sigma ( $\sigma$ ).

**Ligações  $\pi$  não influenciam na forma da molécula.**

A representação mais simples de uma ligação covalente, como par de pontos compartilhados entre dois átomos não é suficiente para justificar a estrutura molecular. Assim examinaremos algumas das teorias desenvolvidas para justificar a ligação covalente e a forma da molécula. Devemos lembrar

sempre, nessa discussão, que cada teoria representa uma tentativa de descrever o mesmo fenômeno físico.

Nenhuma das teorias é perfeita – assim, basta levar em consideração apenas uma delas. Cada teoria tem seu ponto forte e seu ponto fraco.

Existem duas abordagens importantes para a ligação química, que são baseadas nos resultados da mecânica quântica:

- **Teoria da ligação de valência (TLV)**
- **Teoria de orbitais moleculares (TOM)**

## 2.1 Teoria da ligação de valência (TLV)

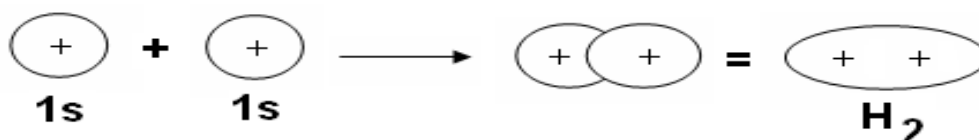
A teoria da ligação de valência foi a primeira teoria mecânico-quântica de ligação a ser desenvolvida, e pode ser considerada uma maneira de expressar os conceitos de Lewis em termos de função de onda

Postula que:

**Quando dois átomos se ligam para formar uma ligação covalente, um orbital atômico de um átomo se superpõe ao orbital atômico do outro e o par de elétrons que se associa a ligação covalente é compartilhado entre os dois átomos na região onde os orbitais se superpõem.**

A força da ligação é proporcional à superposição dos orbitais atômicos. Em conseqüência os átomos na molécula tendem a ocupar uma posição em que haja um máximo de superposição entre os orbitais.

Exemplo: a molécula do hidrogênio (H<sub>2</sub>). **Superposição de dois orbitais 1s.**



Por razões derivadas do princípio de Pauling, somente elétrons com spins emparelhados podem contribuir para uma ligação na TLV.

No exemplo acima, a ligação formada é denominada de ligação sigma ( $\sigma$ ).

**Uma ligação  $\sigma$**  tem uma simetria cilíndrica ao redor do eixo internuclear (eixo z), e os elétrons têm um momento angular orbital zero sobre aquele eixo.

### Moléculas diatômicas homonucleares.

São moléculas formadas por dois átomos com ambos os átomos pertencentes ao mesmo elemento.

Exemplo: molécula do nitrogênio,  $N_2$ .

Para construir a descrição da ligação de valência dessa molécula, consideramos a configuração eletrônica de valência de cada átomo que sabemos ser N  $2s^2 2p^3$  ou  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ .

É uma convenção tomar o eixo z como o eixo internuclear; assim podemos imaginar cada átomo tendo um orbital  $2p_z$  apontando para um orbital  $2p_z$  do outro átomo (figura 2.2), com os orbitais  $2p_x$  e  $2p_y$  perpendiculares ao eixo.

Uma ligação  $\sigma$  é então formada pelo emparelhamento do spin entre os dois elétrons nos orbitais opostos  $2p_z$ .

Os orbitais remanescentes 2p não podem fundir para dar ligações  $\sigma$  porque eles não têm simetria cilíndrica ao redor do eixo internuclear. Ao contrário os elétrons se fundem para formar ligações  $\pi$ .

Uma ligação  $\pi$  surge do emparelhamento do spin dos elétrons em dois orbitais p que se aproximam lado a lado (Figura 2.1).

A ligação é assim denominada porque, visto ao longo do eixo internuclear, assemelha-se a um par de elétrons em um orbital p. Mais precisamente, um elétron em uma ligação  $\pi$  tem uma unidade de momento angular sobre o eixo internuclear.

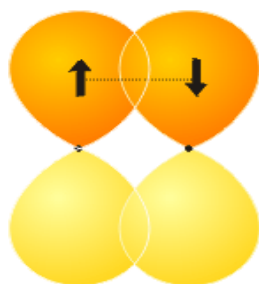


Figura 2.1. Formação da ligação  $\pi$  na TLV.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

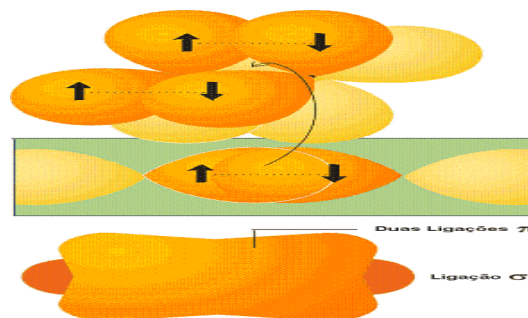


Figura 2.2. Descrição da LV no nitrogênio, no qual dois elétrons formam uma ligação  $\sigma$ , e os outros dois pares formam as ligações  $\pi$ .  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed

O padrão de ligação total em  $\text{N}_2$  é deste modo uma ligação  $\sigma$  e duas  $\pi$  (Figura 2.2), compatível com a estrutura de Lewis:  $\text{N}\equiv\text{N}$ : para o nitrogênio.

### Moléculas poliatômicas.

Cada ligação  $\sigma$  em uma molécula poliatômica é formada pelo emparelhamento do spin de elétrons em quaisquer orbitais atômicos vizinhos com simetria cilíndrica sobre o eixo relevante.

#### Exemplo: molécula de $\text{H}_2\text{O}$

Temos dois átomos de hidrogênio ligados a um único átomo de oxigênio. A configuração eletrônica de valência de um átomo de **O** é  $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$  indicando que há dois elétrons desemparelhados no orbital p;

Podemos prever que os dois átomos de hidrogênio, com seus elétrons em orbitais **1s**, se ligarão ao oxigênio por meio da superposição de seus orbitais **1s** com esses orbitais **p**, do oxigênio, parcialmente ocupados, e cada combinação resulta na formação de uma ligação  $\sigma$  (Figura 2.3).

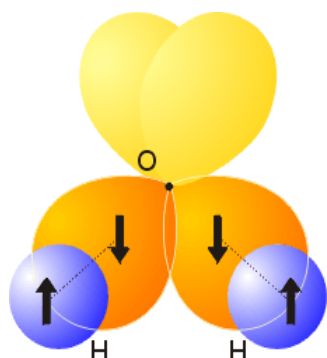


Figura 2.3. Descrição da ligação de valência de uma molécula de água.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Visto que os orbitais **p** estão orientados a  $90^\circ$  um do outro, esperamos que a ligação **H-O-H**, também seja de  $90^\circ$ . Na realidade este ângulo é de  $104,5^\circ$ .

Uma deficiência aparente da TLV é a sua incapacidade de considerar a tetravalência dos carbonos, sua habilidade de formar quatro ligações.

A configuração do estado fundamental do **C** é  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ , que sugere que um átomo de **C** seria capaz de formar somente duas ligações e não quatro.

Esta deficiência é superada permitindo a **promoção**, a excitação de um elétron para um orbital de maior energia.

A **promoção** não é um processo “**real**” no qual um átomo, por qualquer razão, torna-se excitado e então forma as ligações: ela é uma contribuição para a variação de energia total que ocorre na formação das ligações.

No C, por exemplo, a promoção de um elétron **2s** para um orbital **2p** pode conduzir à configuração **2s<sup>1</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup> 2p<sub>z</sub><sup>1</sup>**, com quatro elétrons desemparelhados em orbitais separados. Esses elétrons podem emparelhar-se com quatro elétrons fornecidos por quatro outros átomos (tais como quatro orbitais H 1s se a molécula é CH<sub>4</sub>), e conseqüentemente formar quatro ligações  $\sigma$ .

**A promoção, e a formação de quatro ligações é uma característica particular do C (e de seus congêneres no grupo 14)**, porque a energia de promoção é bastante pequena: o elétron promovido abandona um orbital **2s** duplamente ocupado e entra em um orbital **2p** vazio, e assim aliviando significativamente a repulsão elétron-elétron que ele experimenta no primeiro.

### Hibridização

A descrição da ligação em moléculas **AB<sub>4</sub>** do grupo 14 está incompleta porque parece implicar a presença de **três ligações  $\sigma$**  de um tipo (formado dos orbitais  $\phi_B$  e  $\phi_{A2p}$ ) e uma **quarta ligação  $\sigma$**  de característica diferente (formado dos orbitais  $\phi_B$  e  $\phi_{A2s}$ ), enquanto que todas as evidências (comprimento de ligação, força e forma) apontam para a equivalência das quatro ligações **A — B**.

Este problema é superado imaginando que a distribuição da densidade eletrônica no átomo promovido é equivalente à densidade eletrônica na qual cada elétron ocupa um **orbital híbrido** formado pela interferência entre os orbitais **A2s** e **A2p**.

**Orbitais híbridos:** formados pela associação de dois ou mais orbitais atômicos, possuindo propriedades direcionais diferentes das dos orbitais atômicos dos quais eles foram formados.

As combinações lineares específicas que originam os quatros orbitais híbridos equivalentes são:

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z$$

$$h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z$$

$$h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$

Como resultado da interferência entre os orbitais componentes, cada orbital híbrido consiste de um grande lóbulo apontando na direção de um vértice de um tetraedro regular (Figura 2.4).

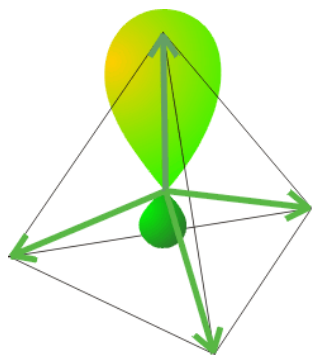


Figura 2.4. Os quatro orbitais híbridos tetraédricos equivalentes  $sp^3$ .

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

O ângulo entre os eixos dos orbitais híbridos é um ângulo tetraédrico,  $109,47^\circ$ .

Devido ao fato de que cada orbital híbrido é formado por um orbital  $s$  e três orbitais  $p$ , é denominado **orbital híbrido  $sp^3$**

Orbitais híbridos de composições diferentes são usados para definir diferentes geometrias moleculares e fornecer uma base para a descrição da LV.

A tabela 2.2 apresenta uma lista de conjuntos de orbitais híbridos que podem ser usados para explicar a maioria das estruturas moleculares que encontramos.

Tabela 2.2. Alguns tipos de hibridização, seus números de coordenação e arranjos.

NC	Orbitais híbridos	geometria	Ângulo de ligação	exemplos
2	$sp$	linear	$180^\circ$	$CO_2$ , $BeH_2$
3	$sp^2$	Trigonal plana	$120^\circ$	$NO_3^-$ , $O_3$
4	$sp^3$	tetraédrica	$109,5^\circ$	$H_2O$ , $ClO_3^-$
5	$dsp^3$	Bipiramidal trigonal	$120^\circ$ e $90^\circ$	$PCl_5$ , $ICl_2^-$
6	$d^2sp^3$	octaédrica	$90^\circ$	$BrF_5$ , $XeF_4$

## 2.2 Teoria do Orbital Molecular (TOM)

Hoje em dia quase todos os cálculos em moléculas inorgânicas são realizados com a estrutura da **teoria do orbital molecular** (teoria OM). Entretanto, certos conceitos da teoria de ligação de valência (LV) são algumas vezes necessários em discussões qualitativas.

Vamos começar nosso estudo aplicando os conceitos desta teoria em moléculas diatômicas homonucleares e íons diatômicos e depois estenderemos para moléculas diatômicas heteronucleares.

Esta teoria considera a molécula como formada de um conjunto de núcleos positivos orbitais que se estendem por toda a molécula. Os elétrons que ocupam estes orbitais moleculares não pertencem a qualquer dos átomos individuais, mas à molécula como um todo.

**Tratamento qualitativo da teoria:** discutir a estrutura eletrônica de uma molécula e características relacionadas a ela.

**Orbitais Moleculares (OM):** semelhante em muitos aspectos aos orbitais atômicos, porém são **policêntricos**, devido a presença de mais de um núcleo.

Uma descrição aproximadamente mais correta desses orbitais moleculares é considerá-los uma **combinação linear de orbitais atômicos (CLOA)** que cercam os núcleos constituintes da molécula.

**CLOA** é a soma ponderada dos orbitais atômicos participantes. Obtém-se fazendo a **adição ou a subtração** das funções de onda ( $\Psi$ ) correspondentes aos orbitais atômicos que se superpõem.

Na maioria da forma elementar da TOM, **somente os orbitais atômicos da camada de valência são usados para formar os orbitais moleculares.**

Assim, os OMs do  $H_2$  são aproximados usando-se **dois orbitais 1s** do hidrogênio, um de cada átomo:

$$\Psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$$

$\phi$  é a base fixa, isto é, os orbitais atômicos dos quais o OM é formado e consiste de dois orbitais  $H_{1s}$ , um do átomo A e o outro do átomo B.

$c$  é um coeficiente que na combinação linear mostra a extensão da contribuição de cada orbital atômico para o OM: quanto maior o valor de  $c^2$ , maior a contribuição daquele orbital para o OM.

**A combinação linear que fornece a energia mais baixa** para a molécula de  $H_2$  tem contribuições iguais de cada orbital  $1s$  ( $c_A^2 = c_B^2$ ). Como resultado, os elétrons neste orbital são igualmente prováveis de ser encontrado próximo de cada núcleo. Especificamente, os coeficientes são  $c_A = c_B = 1$  e

$$\Psi_+ = \phi_A + \phi_B$$

**A combinação linear que fornece a energia mais alta** para a molécula de  $H_2$  tem também igual contribuição do orbital  $1s$  ( $c_A^2 = c_B^2$ ), mas os coeficientes têm sinais opostos ( $c_A = +1$ ,  $c_B = -1$ ):

$$\Psi_- = \phi_A - \phi_B$$

Os sinais relativos dos coeficientes na CLOA têm um papel muito importante na determinação das energias dos orbitais. Eles determinam se os orbitais atômicos interferem **construtiva** ou **destrutivamente** em diferentes regiões da molécula e,



portanto, conduz a um acúmulo ou a uma redução da densidade eletrônica nessas regiões.

**N orbitais moleculares são construídos a partir de combinações lineares de N orbitais atômicos.**

**Como em átomos, o princípio de exclusão de Pauli implica que cada orbital molecular pode ser ocupado por até dois elétrons; se os dois elétrons estão presentes, seus spins devem ser emparelhados.**

#### **Orbital Molecular Ligante (OML)**

- Representado pela **interferência construtiva** dos orbitais atômicos ( $\Psi^+$ );
- Se ocupado por elétrons têm **menor energia** que os orbitais atômicos que lhe deram origem e por isso **chamado ligante**;
- Apresenta **maior probabilidade** de encontrar o elétron na região internuclear e interagem com ambos os núcleos logo, **maior força de ligação**;
- Tem uma forma que concentra a densidade eletrônica entre os dois núcleos, logo é um orbital do **tipo  $\sigma$** .

#### **Orbital Molecular Antiligante (OMAL)**

- Representado pela **interferência destrutiva** dos orbitais atômicos ( $\Psi^-$ );
- Tem sua **densidade eletrônica máxima fora da região entre os dois núcleos**, e ao longo da linha que passa através dos dois núcleos e é, assim, um **orbital  $\sigma$** ;
- Tem **maior energia** que os orbitais que lhe deram origem, e por isso é chamado **antiligante**.

#### **Orbital Molecular não ligante (OMNLS)**

Formado por orbitais que não se combinam, isto é, os orbitais não se superpõem apreciavelmente ou não se superpõem de modo algum em virtude de não apresentarem simetria apropriada.

Temos assim:

**Ligação  $\sigma$  (orbital  $\sigma$ ):** formada pela sobreposição de orbitais atômicos que possuem simetria cilíndrica ao redor do eixo internuclear(z), figura 2.5.

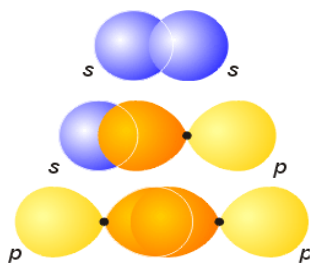


Figura 2.5. Os **orbitais  $\sigma$**  podem ser formados de várias maneiras, as quais incluem (a) sobreposição **s,s**, (b) sobreposição **s,p**, e (c) sobreposição **p,p**, com os orbitais p dirigidos ao longo do eixo internuclear em cada caso.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

**Ligação  $\pi$  (orbital  $\pi$ ):** formada pela sobreposição dos orbitais atômicos  $p_x$  e  $p_y$  e que contém um plano nodal no eixo interplanar. A densidade eletrônica aumenta paralelamente ao eixo z, figura 2.6.

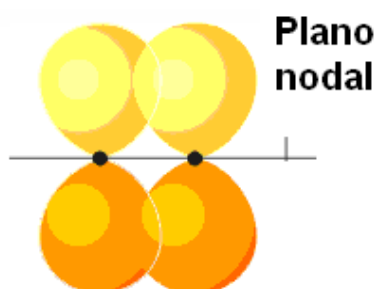


Figura 2.6. Dois orbitais p podem se sobrepor para formar um orbital  $\pi$ . O orbital tem um plano nodal que passa através do eixo internuclear.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

As energias dos orbitais moleculares para a molécula do  $H_2$  são descritas na figura 2.7, a qual é um exemplo de um diagrama de nível de energia de orbital molecular.

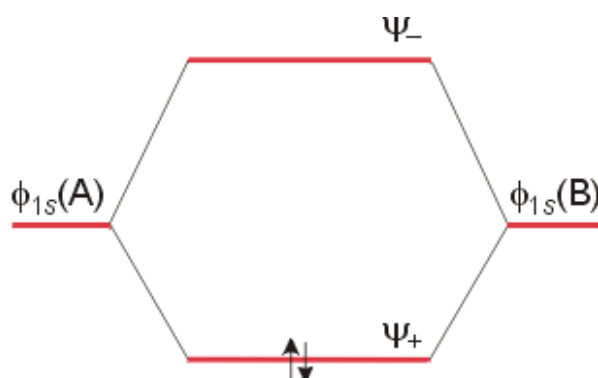


Figura 2.7. Diagrama de nível de energia do orbital molecular para o  $H_2$  e moléculas análogas.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

**Diagrama de nível de energia:** representação das energias relativas dos orbitais atômicos e moleculares. Obtidos através de medidas experimentais (espectroscopia fotoeletrônica ultravioleta) e cálculos computacionais detalhados. Da combinação de OA's resultam, pois, os OM's, cada qual com uma energia característica.

O mesmo processo de edificação utilizado para a estrutura eletrônica dos átomos pode ser introduzido aqui para as moléculas. Isso significa que, como os orbitais atômicos, os orbitais moleculares são ocupados pelos elétrons segundo a ordem crescente de suas energias, respeitados o princípio de Pauli e a regra de Hund.

Observa-se no diagrama da figura 2.7 que:

- a **molécula do H<sub>2</sub>** tem uma **menor energia** do que a dos átomos separados, porque os dois elétrons podem ocupar o orbital  $\Psi_+$  e ambos podem contribuir para o abaixamento de sua energia.
- Se um elétron está presente em um orbital ligante, como em H<sub>2</sub><sup>+</sup>, uma ligação mais fraca pode ser esperada. Logo, H<sub>2</sub><sup>+</sup> é menos estável que H<sub>2</sub>
- Três elétrons em uma molécula são menos efetivos do que dois elétrons, porque o terceiro elétron deve ocupar um orbital antiligante  $\Psi_-$  e conseqüentemente desestabilizar a molécula. Assim, H<sub>2</sub><sup>-</sup> é menos estável que H<sub>2</sub>.
- Com quatro elétrons, o efeito antiligante de dois elétrons em  $\Psi_-$  supera o efeito ligante de dois elétrons em  $\Psi_+$ . Assim, a molécula de He<sub>2</sub> não existe.

### **Moléculas diatômicas homonucleares do 2° período.**

Para as moléculas diatômicas do período 2 o conjunto de base consiste de **um orbital de valência s e de três orbitais de valência p** em cada átomo, dando ao todo **oito orbitais atômicos**

Veremos agora como o conjunto de oito orbitais atômicos da camada de valência (**quatro de cada átomo, isto é, 1s e 3p**) é usado para construir **oito orbitais moleculares**.

As simbologias apresentadas aqui para identificar os orbitais moleculares são as mesmas utilizadas por Shriver e Atkins (2003).

Como visto, os orbitais atômicos que podem formar **orbitais  $\sigma$**  incluem os orbitais **2s** e **2p<sub>z</sub>** para os dois átomos. Destes quatro orbitais (os orbitais 2s e 2p<sub>z</sub> do

átomo A e os orbitais correspondentes do átomo B) com simetria cilíndrica, podemos construir quatro orbitais **moleculares**  $\sigma$ . Dois dos orbitais moleculares serão **ligantes** e dois serão **antiligantes**. Suas energias assemelham-se àquelas mostradas na figura 2.8.

Os dois **orbitais p** remanescentes em cada átomo, os quais têm plano nodal através do eixo z sobrepõe para formar **orbitais**  $\pi$ . Os orbitais  $\pi$  ligantes e antiligantes podem ser formados da sobreposição mútua dos dois orbitais  $2p_x$  e, também, da sobreposição mutua dos dois orbitais  $2p_y$ . Este padrão de sobreposição origina os dois pares de níveis de energia duplamente degenerados, mostrados na figura 2.8.

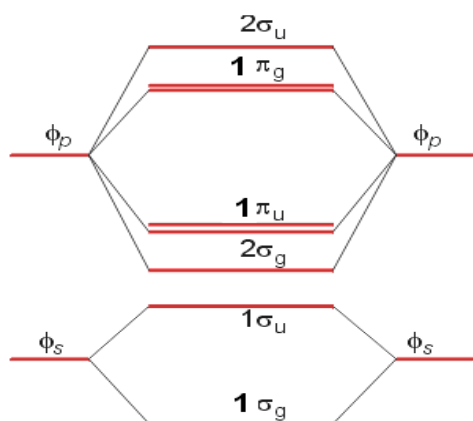


Figura 2.8. Diagrama de nível de energia de orbital molecular para as últimas moléculas diatômicas homonucleares do Período 2. Este diagrama deve ser usado para as moléculas  $O_2$  e  $F_2$ .

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

A espectroscopia fotoeletrônica e a computação detalhada permitem-nos construir esquemas de energia do orbital mostrado na figura 2.9.

Como veremos, do  $Li_2$  ao  $N_2$  o arranjo dos orbitais é aquele mostrado na figura 2.10, enquanto que para o  $O_2$  e o  $F_2$ , a ordem dos orbitais  $2\sigma$  e  $1\pi$  é invertida, e o arranjo é aquele mostrado na figura 2.8.

A ordem inversa é uma consequência do **aumento da separação dos orbitais 2s e 2p** que ocorre indo para a direita ao longo do Período 2. **Um princípio geral da mecânica quântica é que a mistura das funções de onda é mais forte se suas energias são similares.**

Deste modo, à medida que a separação de energia **s** e **p** **umenta**, os orbitais moleculares tornam-se mais puramente iguais a **s** e iguais a **p**.

Quando a separação de energia **s** e **p** é **pequena**, cada orbital molecular é uma mistura mais extensiva de caráter **s** e **p** para cada átomo.

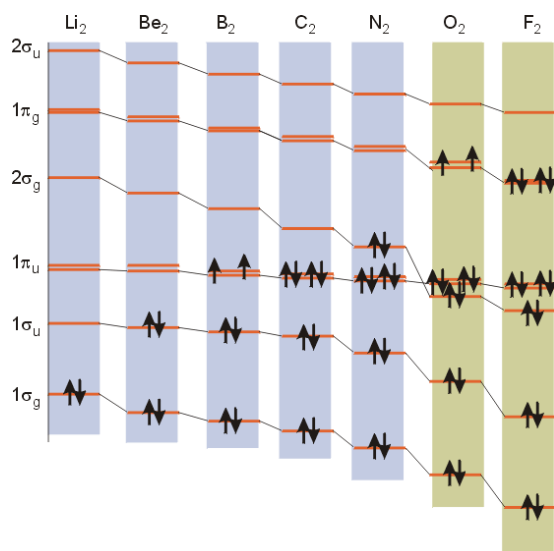


Figura 2.9. Variação nas energias dos orbitais para moléculas diatômicas homonucleares do Período 2 até o  $F_2$ .  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

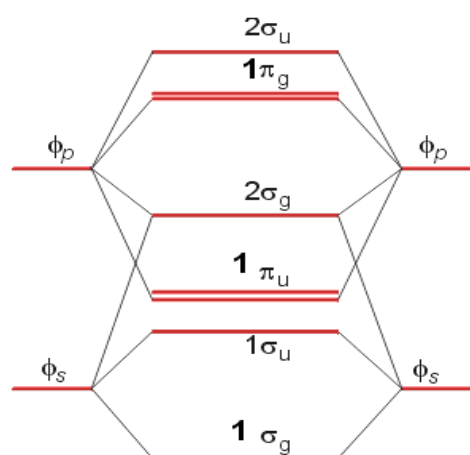


Figura 2.10. Ordenamento alternativo das energias dos orbitais em moléculas diatômicas homonucleares do  $Li_2$  ao  $N_2$ .  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Para moléculas diatômicas homonucleares, é conveniente (particularmente para discussões espectroscópicas) representar a simetria dos orbitais moleculares com respeito a seu comportamento sobre inversão através do centro da molécula.

**A operação de inversão** consiste em iniciar em um ponto arbitrário da molécula, viajando numa linha reta ao centro da molécula, e então percorrendo uma distância igual do outro lado do centro.

O orbital é designado **g (simétrico, par)** se ele é idêntico sobre a inversão, e **u (para assimétrico, impar)** se ele muda de sinal.

Assim, uma **ligação  $\sigma$  é g** e um **orbital antiligante  $\sigma$  é u** (Figura 2.11).

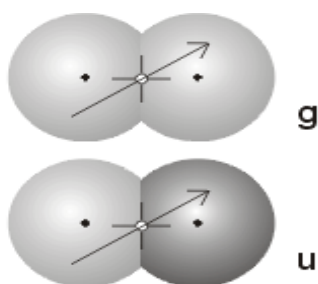


Figura 2.11. Orbitais  $\sigma_g$  e  $\sigma_u$ .  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

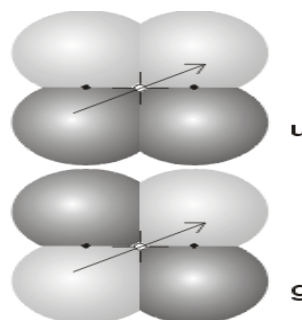


Figura 2.12. Orbitais  $\pi_g$  e  $\pi_u$ .  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Por outro lado, um **orbital ligante  $\pi$  é u** e um **orbital antiligante  $\pi$  é g** (Figura 2.12).

### O princípio da construção para moléculas

Usamos o princípio da construção em conjunto com o diagrama de nível de energia da mesma forma como fizemos para os átomos.

A ordem de ocupação dos orbitais é a ordem de aumento da energia, como descrito e nas figuras 2.8 e 2.10.

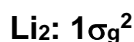
Cada orbital pode acomodar até **dois elétrons emparelhados**; se mais do que um orbital está disponível para ocupação (porque eles possuem energias idênticas, como no caso de pares de orbitais  $\pi$ ), então os orbitais são ocupados separadamente e os elétrons nos orbitais semipreenchidos adotam spins paralelos ( $\uparrow\uparrow$ ), justamente como é exigido pela regra de Hund para os átomos.

Com poucas exceções, essas regras conduzem à configuração real do estado fundamental das moléculas diatômicas do Período 2.

**Exemplos:** a configuração eletrônica do  $N_2$ , com 10 elétrons de valência, é:



A configuração eletrônica do  $Li_2$ , com 2 elétrons de valência, é:



A configuração eletrônica do  $B_2$ , com 6 elétrons de valência, é :

**$B_2: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^2$** , os últimos dois elétrons entram nos orbitais  $1\pi_u$  separadamente e têm spins paralelos.

**O orbital molecular ocupado mais alto (HOMO)** é o orbital molecular que, de acordo com o princípio de construção, é o último a ser ocupado.

**O orbital molecular vazio mais baixo (LUMO)** é o próximo orbital molecular de maior energia.

Na figura 2.9, o **HOMO** de  $F_2$  é  $1\pi_g$  e seu **LUMO** é  $2\sigma_g$ ; para o  $N_2$  o **HOMO** é  $2\sigma_g$  e o **LUMO** é  $1\pi_g$ .

### Moléculas diatômicas heteronucleares do 2° período.

A CLOA é semelhante ao das moléculas diatômicas homonucleares.

$$\Psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$$

Em contraste aos orbitais das espécies homonucleares, os coeficientes  $c_A$  e  $c_B$  não são necessariamente iguais em magnitude ( $c_A \neq c_B$ ). Os orbitais atômicos de cada átomo terão energias diferentes.

**Em moléculas diatômicas heteronucleares, o elemento mais eletronegativo apresenta uma maior contribuição aos orbitais ligantes, e o elemento menos eletronegativo apresenta a maior contribuição aos orbitais antiligantes.**

**Exemplo 1:** A configuração eletrônica da molécula do CO.

Os orbitais de valência disponíveis para a formação do orbital molecular são os orbitais 2s e 2p do C e os orbitais 2s e 2p do O, logo, 8 AO's = 8 OM's ; há  $4 + 6 = 10$  elétrons de valência para acomodar nos orbitais moleculares.

Todos os orbitais do átomo de oxigênio têm energias menores que os correspondentes do átomo de carbono, pois o oxigênio tem carga nuclear maior em duas unidades. A energia que separa os orbitais 2s – 2p é maior no oxigênio que no carbono, figura 2.13.

A configuração do estado fundamental é: **CO:  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$**  e diagrama de nível de energia é mostrado na figura 2.13.

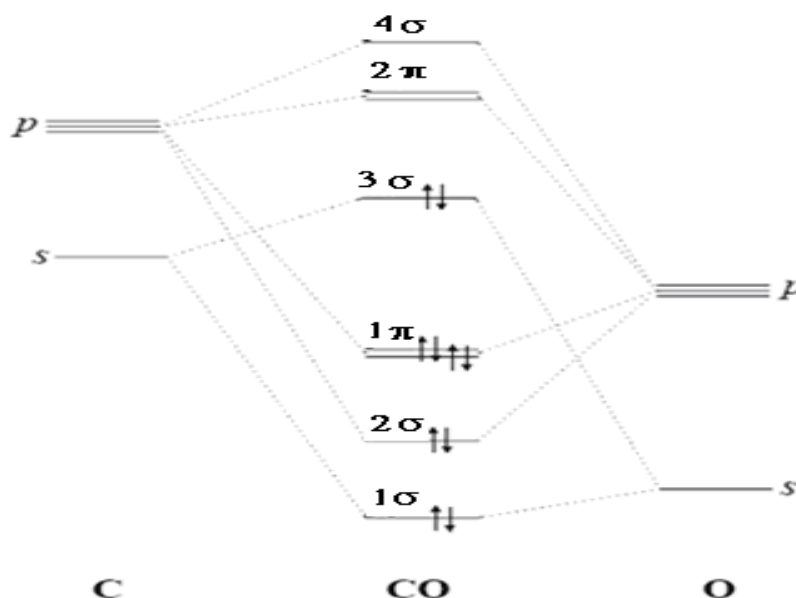


Figura 2.13. Diagrama de nível de energia do orbital molecular para o CO.

**Exemplo 2:** A configuração eletrônica da molécula do HF.

Os orbitais de valência disponíveis para a formação do orbital molecular são o orbital 1s do H e os orbitais 2s e 2p do F: há  $1 + 7 = 8$  elétrons de valência para acomodar nos orbitais moleculares.

Os orbitais  $\sigma$  para HF podem ser formados, permitindo a um orbital H1s se sobrepor aos orbitais 2s e  $2p_z$  do F.

Estes três orbitais atômicos se combinam para originar três orbitais moleculares  $\sigma$  da forma

$$\Psi = c_1\phi_{H1s} + c_2\phi_{F2s} + c_3\phi_{F2p_z}$$

Este procedimento deixa os orbitais  $F2p_x$  e  $F2p_y$  inalterados à medida que eles têm simetria  $\pi$  e não há orbitais de valência de H desta simetria. Os orbitais  $\pi$  são deste modo orbitais não ligantes e que (em uma molécula diatômica) estão confinados ao átomo simples.  $\sigma\pi$

O diagrama de nível de energia resultante é mostrado na figura 2.14.

O **orbital ligante  $1\sigma$**  tem predominantemente o caráter F2s (de acordo com a eletronegatividade alta do F), porque aquele orbital encontra-se em energia baixa e tem um papel maior nos orbitais ligantes que ele forma

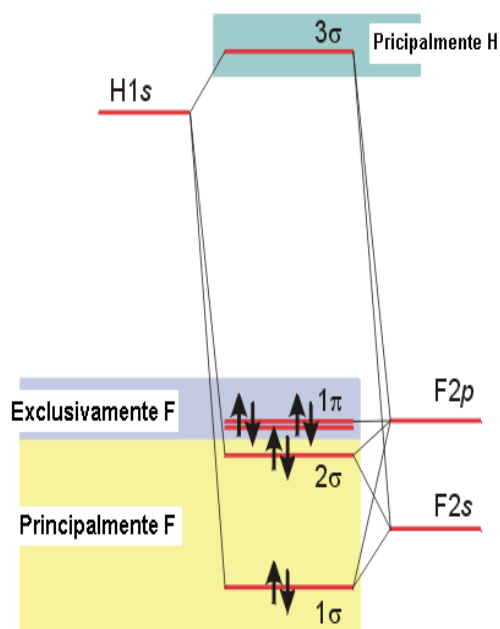


Figura 2.14. Diagrama de nível de energia do orbital molecular para o HF.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

O **orbital  $2\sigma$**  é em grande parte antiligante e confinado principalmente ao átomo de F e praticamente não contribui para a ligação.



O **orbital  $3\sigma$**  é antiligante e tem principalmente o caráter H1s: o orbital 1s tem uma energia relativamente alta (comparada com os orbitais do F) e desta forma contribui predominantemente para um orbital molecular antiligante de alta energia.

Dois dos oito elétrons entram no orbital  $1\sigma$ , formando uma ligação entre os dois átomos.

Os outros seis entram nos orbitais  $2\sigma$  e  $1\pi$ ; estes dois orbitais são em grande parte antiligantes e confinados principalmente no átomo de F.

Assim, a configuração da molécula do HF é  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$ .

Uma característica importante de observar é que todos os elétrons ocupam os orbitais que são predominantemente do átomo de F.

### 2.3 Propriedades das ligações

(a) **Ordem de ligação**, OL, avalia o número de ligações totais entre dois átomos no formalismo do orbital molecular. É definida como:

$$OL = \frac{1}{2} (n - n^*) \text{ onde,}$$

$n$  = número de elétrons nos orbitais ligantes;

$n^*$  = número de elétrons nos orbitais antiligantes.

#### Exemplos:

1) Determinar a ordem de ligação da molécula do  $N_2$ ?

**Resposta:**  $N_2$  tem uma configuração  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$  e, devido ao fato de os orbitais  $1\sigma_g$  e  $1\pi_u$  serem ligantes, mas  $1\sigma_u$  ser antiligante a OL será:

$$OL = \frac{1}{2} (2 + 4 + 2 - 2) = 3.$$

Uma **OL = 3** corresponde a uma molécula com uma **ligação tripla**, que está em concordância com a estrutura de Lewis  **$:N \equiv N:$** . A ordem de ligação alta é refletida na entalpia de ligação alta da molécula ( $+946 \text{ KJ mol}^{-1}$ ), uma das mais altas para qualquer molécula.

2) Determinar a ordem de ligação do íon molecular  $N_2^+$ ?

**Resposta:** A perda de um elétron do  $N_2$  conduz à formação da espécie  $N_2^+$  cuja configuração é:

$N_2^+$ :  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^1$ , e a  $OL = \frac{1}{2} (2 + 4 + 1 - 2) = 2,5$ .

Esta redução na OL é acompanhada por um decréscimo na força de ligação (para 855 KJ mol<sup>-1</sup>) e um aumento no comprimento da ligação de 1,09 Å para o N<sub>2</sub> a 1,12 Å para o N<sub>2</sub><sup>+</sup>.

3) Determinar a ordem de ligação para a molécula de CO?

**Resposta:** CO tem configuração  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$  e sua OL =  $\frac{1}{2}(2 + 4 + 2 - 2) = 3$ .

Que está de acordo com a estrutura de Lewis :C≡O: .

### (b) Correlações de ligação

As forças e os comprimentos de ligações correlacionam-se muito bem (um com o outro) e com a ordem de ligação:

- **A entalpia de ligação para um dado par de átomos aumenta à medida que a ordem de ligação aumenta.**
- **O comprimento da ligação decresce à medida que a ordem de ligação aumenta.**

Estas tendências estão ilustradas na figura 2.15 e na figura 2.16. A força da dependência varia de acordo com os elementos.

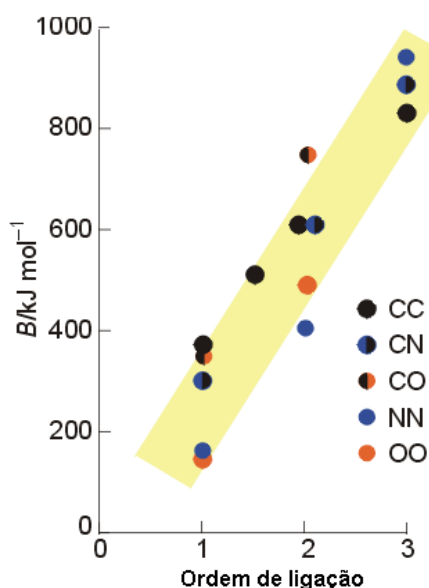


Figura 2.15 Correlação de força de ligação e ordem de ligação.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

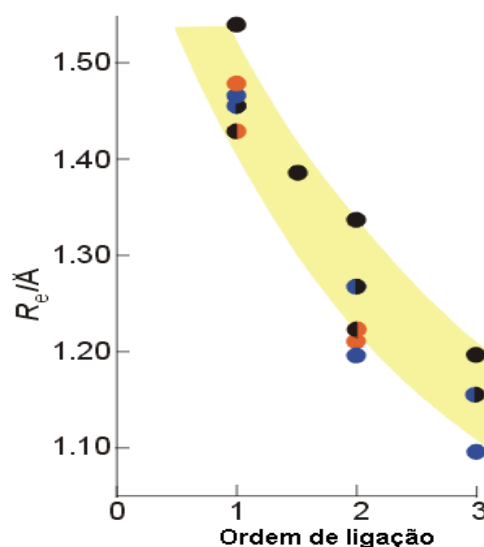


Figura 2.16. Correlação do comprimento de ligação e ordem de ligação.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

No Período 2, a correlação é relativamente fraca nas ligações CC, resultando que uma ligação dupla C=C é menos do que duas vezes mais forte

que uma ligação simples C—C. Esta diferença tem profundas conseqüências em química orgânica, particularmente para as reações de compostos insaturados.

Já para as ligações NN, uma dupla ligação N=N (409 KJ mol<sup>-1</sup>) é mais do que duas vezes mais forte do que uma ligação simples N—N (163 KJ mol<sup>-1</sup>), e uma ligação tripla N≡N (945 KJ mol<sup>-1</sup>) é mais do que cinco vezes mais fortes. É por causa desta tendência que os compostos NN conectados por ligações múltiplas são estáveis em relação aos polímeros ou compostos tridimensionais, tendo somente ligações simples.

Assim, **para um dado par de elementos, a entalpia de ligação aumenta à medida que o comprimento da ligação decresce.**

O comprimento da ligação também diminui à medida que a carga positiva aumenta.

**Exemplos:**

O <sub>2</sub>	OL = 2	comp./pm = 120,7
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	OL = 1,5	comp./pm = 126

Nesse caso, tanto a carga negativa quanto a OL **menor** contribuem para o aumento do comprimento da ligação no O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

N <sub>2</sub>	OL = 3	comp./pm = 109,8
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	OL = 2,5	comp./pm = 111,6

A carga positiva em N<sub>2</sub><sup>+</sup> provoca uma diminuição no comprimento da ligação, mas o fato de sua ordem de ligação ser menor tem efeito inverso.

## 2.4 Exercícios.

1. Dados os elementos abaixo, dizer qual o tipo de ligação provável, quando de sua união:

- alcalino 1A + halogênio 7A
- alcalino 1A + alcalino 1A
- calcogênio 6A + calcogênio 6A.

2. Os elementos A, B e C têm números atômicos respectivamente 9, 17 e 19. Que tipos de ligações existem entre os compostos AC e AB?

3. Utilizando fórmulas eletrônicas, mostre quais dentre as seguintes moléculas poderiam atuar como receptoras de par eletrônico:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NI}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{N}_2$ .

4. Descreva os tipos de ligações em cada uma das seguintes espécies:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

5. Quantos pares de elétrons ligantes e solitários há nas moléculas  $\text{H}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{PCl}_3$ .

6. A tabela abaixo relaciona comprimentos e entalpias da ligação carbono-oxigênio nas moléculas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Discuta as tendências observadas.

	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$
Energia de ligação ( $\text{KJmol}^{-1}$ )	805	336
Comprimento de ligação/ pm	116	143

7. Represente através de um número adequado de formas de ressonância, os íons nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Qual é a ordem de ligação oxigênio-nitrogênio em cada um deles?

8. Determine as cargas formais de todos os átomos presentes nas seguintes espécies:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{POCl}_3$  e  $\text{NO}_3^-$ .

9. Utilizando o modelo RPECV, sugira estruturas geométricas para as seguintes espécies:  $\text{CS}_2$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{XeF}_5^+$  e  $\text{NO}_2^+$ . Que hibridização seria apropriada em cada caso?

10. Considerando que, qualitativamente, o diagrama de níveis de energia da molécula do CO (figura 2, no final da lista) se aplique para as espécies BO, CN e  $\text{CO}^+$ , preencha-o com elétrons apropriados a cada caso. Calcule as ordens de ligação dessas espécies.

11. Utilizando o diagrama de níveis de energia, da figura 1, no final da lista, calcule:
- as OL's das moléculas  $\text{Be}_2$  e  $\text{B}_2$ ;
  - as OL's das respectivas espécies catiônicas;
  - as OL's das respectivas espécies aniônicas.
12. Determine o NCT do átomo central nas seguintes espécies:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
13. Considerando as moléculas isoeletrônicas  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e seus respectivos ângulos de ligação, iguais a  $109,5^\circ$ ,  $107^\circ$ , e  $104,5^\circ$ . Justifique a tendência observada nos valores desses ângulos.
14. Sugira hibridações compatíveis com as geometrias das seguintes espécies:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PCl}_6^-$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{TeF}_5^-$ ,  $\text{IF}_4^+$ .
15. O comprimento médio da ligação simples C-O é de 143 pm. No íon carbonato, a separação entre esses átomos é de 129 pm e, no dióxido de carbono, 116 pm. Esses valores são compatíveis com as respectivas ordens de ligação?
16. Resultados experimentais indicam que a molécula  $\text{B}_2$  é paramagnética. Seria essa informação suficiente para que se decida a respeito das energias relativas dos OM's  $2\sigma_g$  e  $1\pi_u$  nessa molécula?
17. Calcule a ordem de ligação para a espécie  $\text{He}_2^+$ . Que pode ser inferido sobre sua estabilidade?

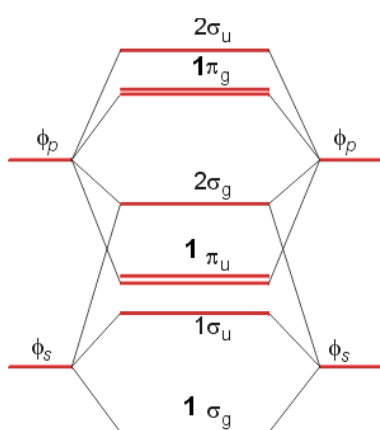


Figura 1

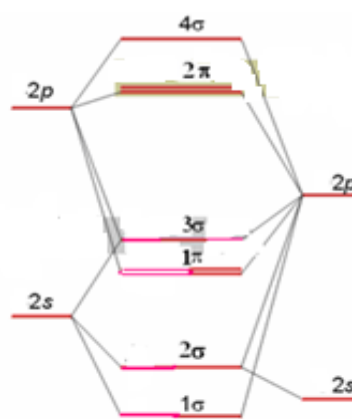


Figura 2

## CAPITULO 3 - SÓLIDOS INORGÂNICOS SIMPLES

Num sólido as forças atrativas entre átomos, moléculas ou íons são relativamente intensas. As partículas estão ligadas em um arranjo estrutural rígido, exibindo apenas movimento vibracional.

Existem dois tipos de sólidos: **amorfo e cristalino**

**Sólido Cristalino:** o arranjo de partículas é bem ordenado.

**Sólido Amorfo** (sem forma): o arranjo de partículas é caótico. Ex. o vidro, a borracha e a maioria dos plásticos.

A superfície de um sólido cristalino bem formado revela, sob exame, planos bem definidos que se interceptam em ângulos característicos da substância particular sob investigação. Estes planos são chamados **faces**, e os ângulos característicos são denominados **ângulos interfaciais**. Essas faces e ângulos interfaciais característicos estão presentes, não importando como o cristal foi formado, e são completamente independentes do tamanho do cristal. Além disso, se um cristal for partido ou reduzido a pó, cada partícula resultante possuirá ângulos interfaciais idênticos.

O arranjo particular, bem como as propriedades físicas do sólido, é determinado pelo tipo de partículas presentes nos pontos da rede e pela natureza das forças atrativas entre estas partículas. Podemos dividir os cristais nos tipos: **molecular, iônico, covalente e metálico**. A tabela 3.1 sumariza as propriedades importantes destes diferentes tipos de sólidos.

### 3.1 O modelo de empacotamento de esferas

Existe apenas um número muito limitado de maneiras segundo as quais os átomos, moléculas ou íons podem ser empacotados juntos em uma substância cristalina. Podemos caracterizar estes arranjos de empacotamento pelos chamados espaços reticulares.

**Espaço de rede ou espaço reticular** é o padrão formado pelos pontos que representam as localizações desses elementos estruturais.

Tabela 3.1. Algumas propriedades dos diferentes tipos de sólidos.

	Molecular	Iônico	Covalente	Metálico
Unidades químicas nos sítios da rede.	Moléculas ou átomos	Íons positivos e negativos	Átomos	Íons positivos
Forças que mantêm o sólido coeso	Forças de London, dipolo-dipolo, ponte de hidrogênio	Atração eletrostática entre íons + e -	Ligações covalentes	Atração eletrostática entre íons positivos e o "mar de elétrons"
Algumas propriedades	Macios, geralmente com baixo ponto de fusão, maus condutores.	Duros, quebradiços, altos pontos de fusão, maus condutores (mas condutores, quando fundidos)	Muito duros, pontos de fusão altos, maus condutores.	Duros a moles, de baixo a altos pontos de fusão, grande brilho, bons condutores.
Alguns exemplos	CO <sub>2</sub> (gelo seco) H <sub>2</sub> O (gelo) C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (açúcar) I <sub>2</sub>	NaCl (sal) CaCO <sub>3</sub> (calcáreo: giz) MgSO <sub>4</sub> (sal de Epsom)	SiC (carborundo) C (diamante) WC (carbeto de tungstênio, usado em ferramentas de corte)	Na, Fe, Cu, Hg

No sentido mais preciso, uma rede é, simplesmente, um diagrama regular ou repetitivo de pontos que podem ser tanto uni, como bi ou tridimensional. Uma rede bidimensional está ilustrada na figura 3.1. Esta figura representa a chamada rede quadrada, uma vez que consiste em um conjunto de pontos arrumados de tal sorte, que cada ponto da rede se situa no vértice de um quadrado.

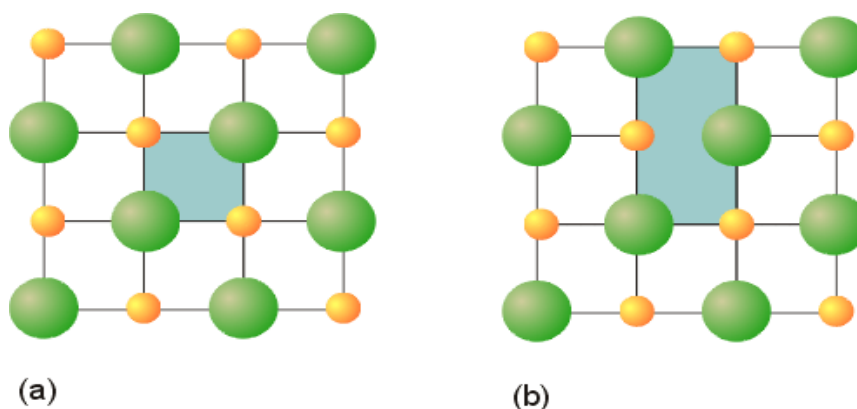


Figura 3.1. Um sólido bidimensional e duas escolhas de célula unitária. Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

## **Célula unitária**

Podemos imaginar uma rede se estendendo ao infinito em todas as direções. Todavia, em princípio, para a descrição completa da rede ou de qualquer outro padrão dela derivado, não é necessário especificar, as posições de todos os pontos. Pelo contrário, temos apenas que descrever uma porção de rede chamada **célula unitária**, que pode ser usada para gerar a rede toda.

**Célula unitária** é uma subdivisão de um cristal que, quando empilhada sem rotação ou reflexão, reproduz o cristal.

**Um cristal** de um elemento ou de um composto pode ser considerado como constituído de unidades assimétricas regularmente repetidas, que podem ser átomos, moléculas ou íons.

**Estrutura cristalina** é obtida pela associação de uma unidade assimétrica idêntica com cada ponto de rede.

Na rede da figura 3.1a, a célula unitária corresponde a um quadrado conectando quatro pontos. Movendo esta célula unitária repetidamente para a esquerda e para a direita e para cima e para baixo, numa distância igual ao comprimento da célula unitária, podemos reproduzir a rede quadrada inteira.

Existem diferentes maneiras de selecionar uma célula unitária, mas é preferível escolher a célula mais próxima que exibe a maior simetria. Assim, a célula unitária na figura 3.1(a) é preferível em relação àquela mostrada na figura 3.1(b).

A extensão do conceito de rede a três dimensões é imediata. Na figura 3.2, vemos um exemplo de uma **rede espacial cúbica simples**, na qual a célula unitária está traçada com linha mais cheia. Associando uma espécie química particular a cada ponta da rede, na rede tridimensional, podemos criar um número infinito de estruturas químicas, todas baseadas na mesma rede. É fácil ver, então, como um número muito pequeno de redes pode ser suficiente para descrever as estruturas cristalinas de todas as substâncias químicas conhecidas.



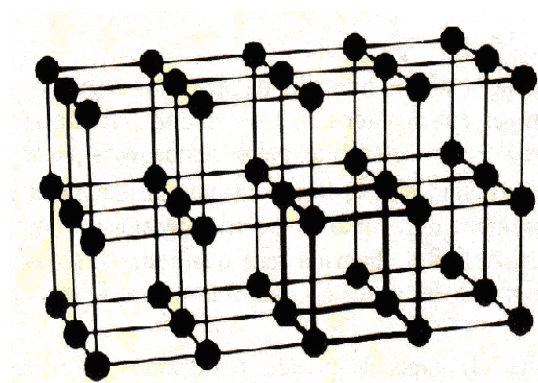


Figura 3.2: Rede espacial cúbica simples.

**Célula unitária primitiva (ou simples)** tem um ponto de rede em cada vértice e em nenhuma outra parte.

Além da célula simples, também é possível haver **célula de corpo centrado, de faces centradas e de bases centradas** (Figura 3.3).

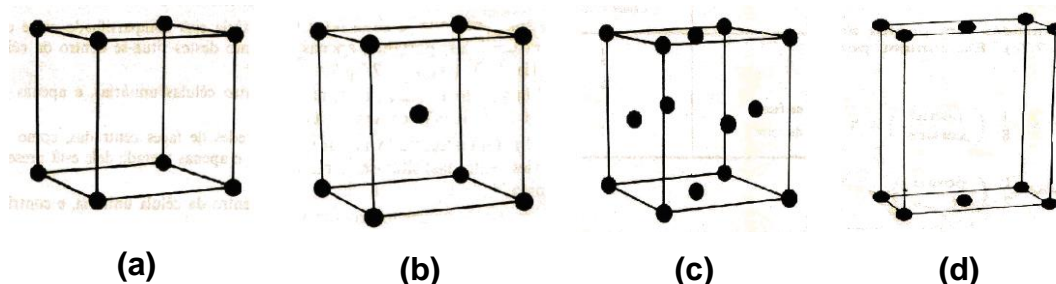


Figura 3.3. Os quatro tipos de célula unitária. (a) cúbica. (b) Cúbica de corpo centrado. (c) Cúbica de faces centradas. (d) Ortorrômbica de bases centradas.

Foi mostrado por A. Bravais, em 1848, que o número total de espaços reticulares possíveis é **14**. Eles pertencem a sete sistemas cristalográficos básicos: **cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclinico, romboédrico e hexagonal**.

A célula unitária para cada rede pode ser descrita especificando-se as quantidades **a, b e c**, que correspondem aos comprimentos das arestas da célula, e os ângulos  **$\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$** , que são os ângulos segundo os quais estas arestas se interceptam umas com as outras, figura 3.4.

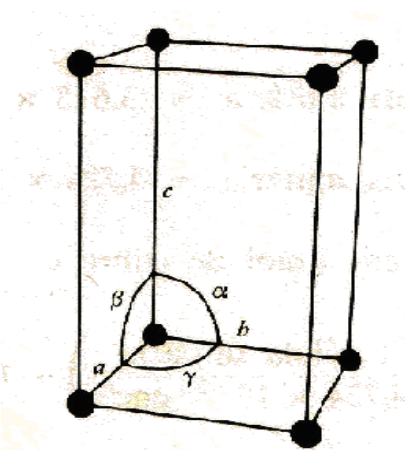


Figura 3.4. Célula unitária. As arestas se interceptam em ângulos característicos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ,

As propriedades dos sete sistemas cristalográficos são dadas na tabela 3.2 abaixo.

Tabela 3.2. Propriedade dos Sete Sistemas Cristalográficos.		
Sistema	Comprimento de Aresta	Ângulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

**O modelo de empacotamento de esferas:** Modelo mais simples, no qual átomos são representados por esferas e a estrutura do sólido é o resultado do empilhamento das esferas de forma densa.

**Para descrever sólidos metálicos** as esferas usadas representam os átomos neutros, porque cada cátion ainda está rodeado pelo seu complemento de elétrons.

**Para descrever sólidos iônicos** as esferas usadas representam cátions e ânions, porque houve uma transferência de elétrons de um tipo de átomo a outro.

Se não há ligações covalentes direcionais, as esferas eletricamente neutras estão livres para se empacotarem tão próximas quanto a geometria permite e conseqüentemente adota uma estrutura de empacotamento compacto.

**Estrutura de empacotamento compacto** é aquela na qual há o mínimo desperdício de espaço.

**Nas estruturas de empacotamento compacto de átomos idênticos**, cada esfera possui **doze vizinhos**, o número mais próximo que a geometria permite, e as esferas ocupam menos de **26% do espaço disponível**. Quando a ligação direcional é importante, as estruturas resultantes não estão distantes do empacotamento compacto e o **número de coordenação (NC)** de um átomo é **menor do que doze**.

### O empacotamento compacto de esferas e interstícios

O empacotamento compacto de esferas idênticas pode resultar em uma variedade de polítipos sendo as mais comuns às estruturas de

- **Empacotamento compacto hexagonal (ech)**
- **Empacotamento compacto cúbico (ecc)**

Podemos considerá-las construídas do modo apresentado na figura 3.5.

Uma camada completa de empacotamento compacto consiste de esferas em contato, com cada esfera tendo seis vizinhos mais próximos no plano (Figura 3.5). Este arranjo é mostrado por esferas de cor azul na ilustração.

O empacotamento compacto com padrão de camada ABAB..., onde A simboliza camadas que tem esferas diretamente acima uma das outras e igualmente para B, originam uma estrutura com uma célula unitária hexagonal, e assim é denominado **empacotamento compacto hexagonal (ech)**, Figura 3.6a)

O empacotamento compacto com padrão de camada ABCABC..., onde C simboliza camadas que possuem esferas diretamente acima uma das outras, mas não acima das camadas A ou B, corresponde a estrutura com uma célula unitária cúbica, e assim é denominado **empacotamento compacto cúbico(ecc)** ou, mais especificamente, **cúbico de face centrada (cfc)**, Figura 3.6b).

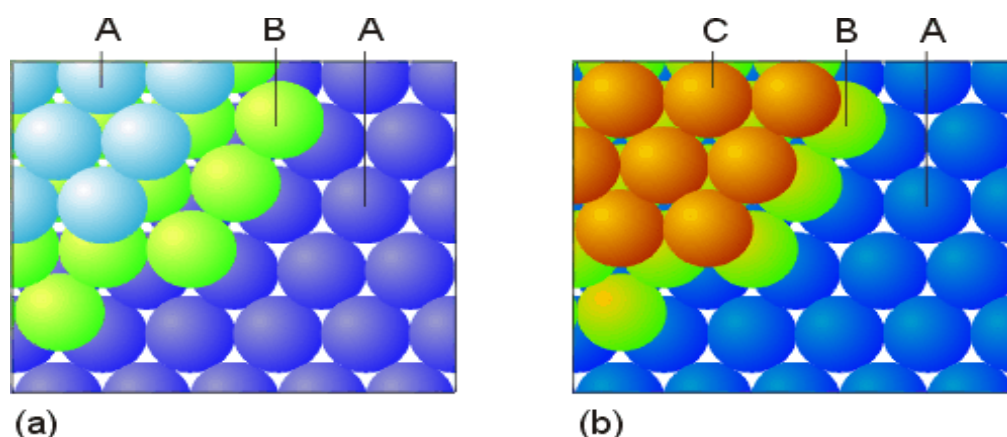


Figura 3.5: A formação de dois polítipos de empacotamento compacto. (a) A terceira camada reproduz a primeira, originando uma estrutura ABA. (b) A terceira camada encontra-se acima dos espaços na primeira camada, originando uma estrutura ABC.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

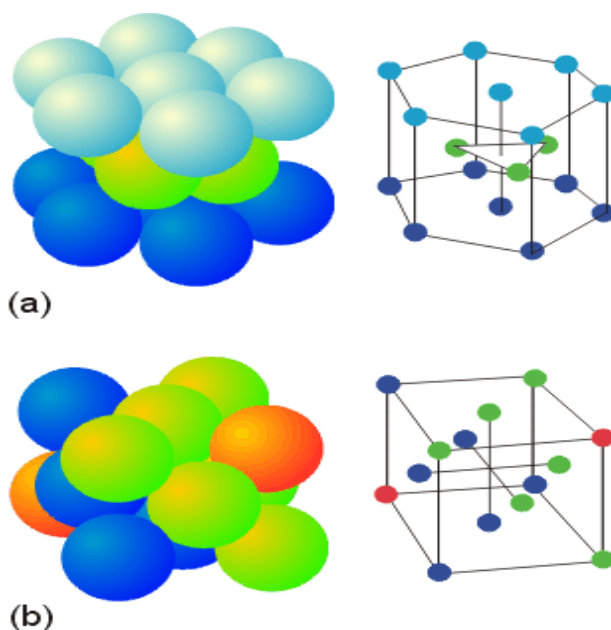


Figura 3.6. (a) A unidade hexagonal (ech) do sólido empacotado compacto ABAB...e (b) a unidade cúbica (cfc) do polítipo ABCABC...

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

As estruturas de muitos sólidos podem ser discutidas em termos de estruturas empacotadas densas próximas, onde buracos (ou interstícios) octaédricos ou tetraédricos são ocupados por outros átomos.

**Um buraco octaédrico** (figura 3.7) encontra-se entre dois triângulos planares com direções opostas de esferas em camadas adjacentes.

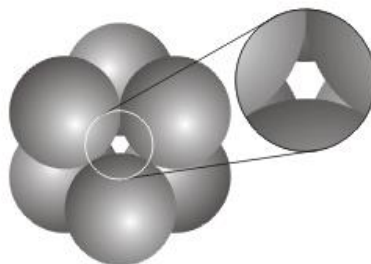
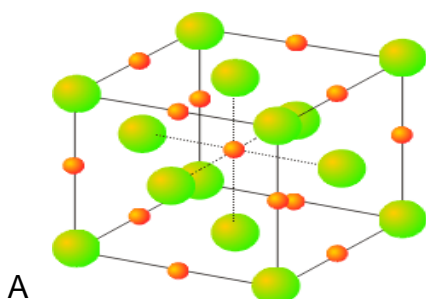


Figura 3.7. Buraco octaédrico.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Se há  $N$  átomos na estrutura empacotada compacta, há  $N$  buracos octaédricos. A distribuição destes buracos em um arranjo cfc é mostrada na figura 3.8.



**Figura 3.8:** As localizações dos buracos octaédricos relativos aos átomos em uma estrutura cfc.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

octaédrica

local, pois esta rodeada por seis esferas vizinhas mais próximas, com seis centros no vértice de um octaedro. Se cada esfera rígida tem raio  $r$ , mostramos no exemplo a seguir que cada buraco octaédrico pode acomodar outra esfera dura com um raio não superior a  $0,414r$ .

**Exemplo.** Calcule o raio máximo de uma esfera que pode ser acomodada, em um buraco octaédrico, em um sólido empacotado compacto composto de esfera de raio  $r$ .

**Resposta:** A estrutura de um buraco octaédrico, com o topo das esferas removido, é mostrada na figura 3.9.

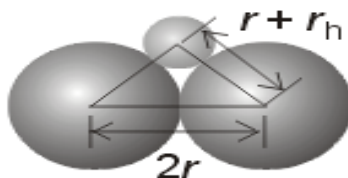


Figura 3.9. Buraco octaédrico com o topo das esferas removido.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Se o raio de uma esfera é  $r$  e aquele do buraco é  $r_h$ , a partir do teorema de Pitágoras, temos:

$$(r + r_h)^2 + (r + r_h)^2 = (2r)^2$$

e deste modo:

$$(r + r_h)^2 = 2r^2 \text{ ou } r + r_h = 2^{1/2} r$$

Isto é,

$$R_h = (2^{1/2} - 1) = 0,414r$$

Assim, cada buraco octaédrico pode acomodar outra esfera com o raio não superior a **0,414r**.

**Um buraco tetraédrico** (figura 3.10) é formado por um triângulo planar de esferas que se tocam cobertas por uma única esfera situada sobre a depressão que elas formam.

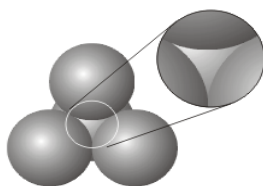


Figura 3.10: Buraco tetraédrico.

Fonte: Química Inorgânica  
– Shriver e Atkins 3ª Ed.

Por cálculos geométricos similares ao anterior (buraco octaédrico) é possível se determinar que em uma estrutura empacotada compacta de esfera de raio  $r$ , um buraco tetraédrico pode acomodar outra esfera rígida de raio não superior a **0,225r**.

### 3.2 Metais

**São formados por íons positivos empacotados.** O sólido mantém-se coeso pela atração eletrostática entre a rede de íons positivos e os elétrons. O número de cargas positivas e negativas é exatamente igual, pois os elétrons se originam dos átomos neutros dos metais.

As propriedades mais marcantes são suas condutividades elétricas e térmicas extremamente elevadas, devendo-se ambas à mobilidade dos elétrons através do retículo.

Os estudos de difração de raios X revelam que muitos elementos metálicos possuem estrutura **empacotada compacta**, indicando que seus átomos têm somente uma fraca tendência para covalência dirigida. Como conseqüência, os metais freqüentemente possuem densidades altas, porque a maior parte da massa está empacotada dentro de um volume menor.

Como podemos observar através da tabela 3.3 nem todos os metais apresentam empacotamento compacto, e outros padrões de empacotamento usam espaços com aproximadamente a mesma eficiência.

Uma estrutura comum é a estrutura cúbica de corpo centrado (cúbica-I ou ccc), na qual há uma esfera no centro de um cubo, com esferas em cada vértice (Figura 3.11). Metais com essa estrutura têm número de coordenação oito.

Tabela 3.3. As estruturas cristalinas adotadas por alguns elementos metálicos a 25 °C e 1 bar.	
Estrutura cristalina	Elementos
Empacotada densa hexagonal(ech)	Be,Cd, Co, Mg, Ti, Zn
Empacotada densa cúbica(cfc)	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb, Pt
Cúbica de corpo centrado(ccc)	Ba, Cr, Fe, W, metais alcalinos
Cúbica primitiva (cúbica P)	Po
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.	

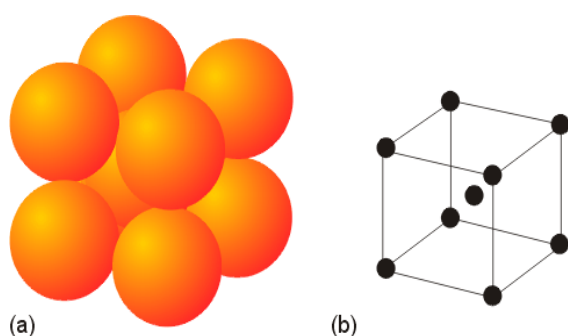


Figura 3. 11. (a) Célula unitária cúbica de corpo centrado (ccc) e (b) sua representação em pontos de rede.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

A estrutura metálica menos comum é a cúbica primitiva (cúbica P), na qual as esferas estão localizadas no vértice de um cubo (Figura 3.12). O número de coordenação é somente 6.

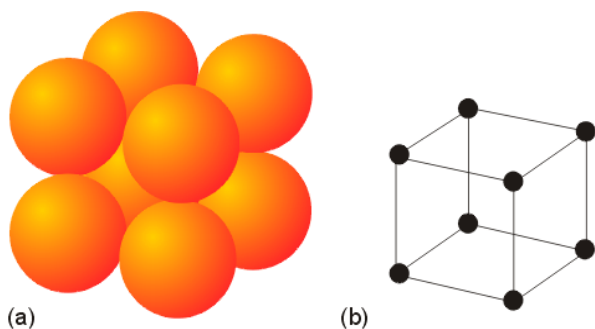


Figura 3.12. (a) Célula cúbica primitiva e (b) sua representação em pontos de rede.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

## Polítipos

Uma estrutura empacotada compacta não necessita ser de um dos tipos comuns ABAB... ou ABCABC.... Uma variação infinita de polítipos pode de fato ocorrer, as camadas empacotadas compactas podem se empilharem de uma maneira mais complexa.

**Exemplo:** O Co. Acima de 500 °C, é cfc, mas sofre uma transição quando é resfriado. A estrutura que resulta é uma série de empilhamentos ao acaso de camadas empacotadas compactas (ABACBA- BABC....).

## Polimorfismo

**É a habilidade que alguns átomos metálicos possuem de adotar diferentes formas cristalinas, sob diferentes condições de pressão e temperatura.**

Geralmente são classificados como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... com o aumento da temperatura.

**Exemplo:** O ferro é polimórfico:  $\alpha$ -Fe que é ccc, ocorre até 906 °C;  $\gamma$ -Fe, que é cfc, ocorre até 1401°C; e assim  $\alpha$ -Fe ocorre novamente até o ponto de fusão a 1530 °C.  $\beta$ -Fe, que é ech, é formado a altas pressões.

Uma substância adota tipicamente um arranjo mais denso a altas pressões porque a energia de Gibbs da fase mais compacta é menor que aquela da fase menos densa, e a transição para a fase compacta torna-se espontânea.

**A estrutura ccc** é comum a altas temperaturas para metais com empacotamento compacto a baixas temperaturas, porque o aumento da amplitude das vibrações atômicas no sólido mais aquecido demanda uma estrutura empacotada menos densa.



Para muitos metais como **cálcio, titânio e manganês**, a temperatura de transição esta acima da temperatura ambiente. Para outros como **lítio e sódio**, a temperatura de transição está abaixo da temperatura ambiente.

A **estrutura ccc** é favorecida por um número pequeno de elétrons de valência por orbital. Esta observação sugere que um mar de elétrons denso é necessário para atrair cátions para o interior do arranjo empacotado compacto e que os metais alcalinos não possuem elétrons de valência suficientes para alcançar tais empacotamentos compactos.

### **Ligas**

**É uma mistura de metais preparada por meio da fusão de componentes, logo depois resfriada.**

Podem ser:

- **Soluções sólidas homogênea, na qual os átomos de um metal são distribuídos ao acaso entre os átomos de outro ou,**
- **Soluções sólidas com composição e estrutura interna definida.**

Soluções sólidas são algumas vezes classificadas como **substitucional ou intersticial**.

**Solução sólida substitucional** é aquela na qual os átomos do metal soluto ocupam algumas das localizações dos átomos do metal solvente

São formadas quando três critérios são satisfeitos:

1. **Os raios atômicos dos elementos são aproximadamente 15% um do outro.**
2. **As estruturas cristalinas dos dois metais puros são as mesmas; isto indica que as forças direcionais entre os dois tipos de átomos são compatíveis entre si.**
3. **O caráter eletropositivo dos dois componentes é similar; caso contrário, a formação de um composto seria mais provável.**

### **Exemplos:**

**Na e K** embora sejam quimicamente similares e apresentem estruturas ccc, o raio atômico do Na (1,91 Å) é 19% menor do que o do K (2,35 Å), e os dois metais não formam uma solução sólida.

**Cu e Ni**, dois últimos vizinhos no bloco d, têm caráter eletropositivo similar, estruturas cristalinas similares(cfc), raios atômicos similares(Ni 1,25 Å, Cu 1,28 Å, somente 2,3% diferente), formam uma série contínua de soluções sólidas, variando de Ni puro a Cu puro.

**Zn**, outro vizinho do Cu no período 4, tem um raio atômico similar(1,37 Å, 7% maior), mas ele é ech, não cfc. Neste exemplo, Zn e Cu são parcialmente miscíveis e formam soluções sólidas em uma faixa limitada de concentração.

**Solução sólida intersticial** é aquela na qual os átomos do soluto ocupam os interstícios (os buracos) entre os átomos do solvente.

São formadas por soluto não-metálico (tais como boro e carbono), que possuem átomos pequenos o suficiente para habitar os interstícios na estrutura do solvente.

Por motivos geométricos e com nenhuma reconstrução da estrutura cristalina, para acomodar esferas rígidas dos átomos de H,B,C ou N, os raios atômicos dos átomos metálicos hospedeiros devem ter não menos do que 0,90 Å, 1,95 Å, 1,88 Å ou 1,80 Å, respectivamente.

**Exemplo:** os metais do período 4 próximo ao níquel( os quais têm raios atômicos próximos a 2,3 Å) forma uma série extensiva de soluções intersticiais com B, C e N.

**Soluções sólidas com composição e estrutura interna definida** são aquelas formadas entre dois metais considerados mais apropriadamente compostos reais, apesar da similaridade das eletronegatividade dos metais.

**Exemplo: Compostos intermetálicos**, formados quando misturas líquidas de metais são resfriadas. Ex.  $\beta$ -latão (CuZn).

### **Teoria das bandas para as ligações metálicas.**

A teoria do orbital molecular em moléculas pequenas pode ser estendida para esclarecer as propriedades dos sólidos, os quais são agregações de um número infinito de átomos. Esta aproximação pode ser usada para explicar suas características de brilho, boa condutividade elétrica e térmica, e sua maleabilidade.

O brilho e as condutividades elétricas originam-se da mobilidade dos elétrons, ou em resposta ao campo elétrico oscilante de um raio de luz incidente ou a uma diferença de potencial.

A alta condutividade térmica é também uma consequência da mobilidade eletrônica, dado que um elétron pode colidir com um átomo vibrante, retirar sua energia, transferi-la a outro átomo em algum lugar no sólido.

A facilidade com que os metais podem ser mecanicamente deformados é outro aspecto da mobilidade eletrônica, porque o conjunto de elétrons pode rapidamente reajustar-se à deformação do sólido e continuar a unir os átomos.

### Formação das bandas pela sobreposição de orbital

A sobreposição de um grande número de orbitais atômicos produz orbitais moleculares com energias muito próximas e assim formam uma **banda** virtualmente contínua (Figura 3.13).

As bandas são separadas por **band gaps**, que são valores de energia para os quais não há orbitais moleculares.

A formação de bandas pode ser entendida considerando uma linha de átomos, e supondo que cada átomo tem um orbital **s** que se sobrepõe ao orbital **s** de seu vizinho imediato (Figura 3.14)

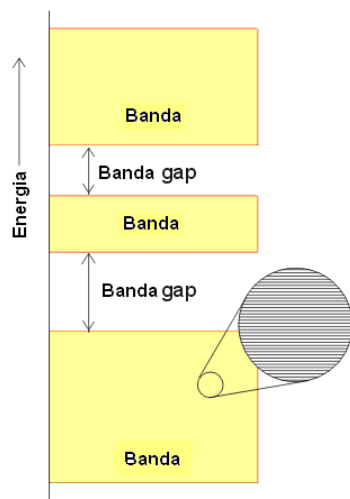


Figura 3.13: A estrutura eletrônica de um sólido é caracterizada por uma série de bandas de orbitais que são separados por gaps em energia, para os quais não há qualquer orbital.

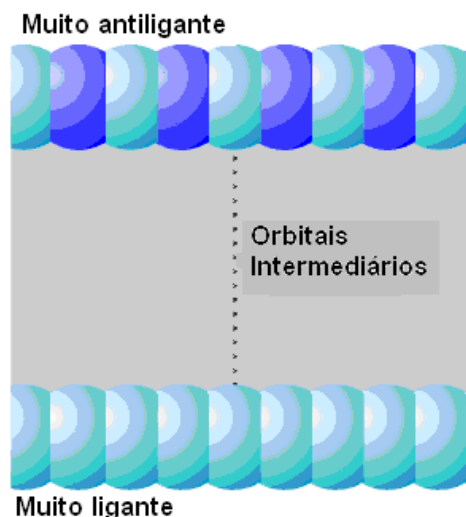


Figura 3. 14: Uma banda é formada pelo posicionamento sucessivos de átomos, constituindo uma linha. N orbitais atômicos originando N orbitais moleculares. Fonte das figuras: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Quando a linha consiste somente de dois átomos, há um orbital **molecular ligante** e um **antiligante**. Quando há **N** átomos na linha, há **N** orbitais moleculares.

O orbital de mais baixa energia não tem **nós** entre os átomos vizinhos. O orbital de mais alta energia tem **um nó** entre cada par de vizinhos

A largura total da banda, a qual permanece finita mesmo com **N** aproximando do infinito, depende da força de interação entre os átomos vizinhos. Quanto maior a força de interação (quanto maior o grau de sobreposição entre os vizinhos), maior é a energia de separação dos orbitais com nenhum nó e os orbitais que possuem nó.

Entretanto, qualquer que seja o número de orbitais atômicos usados para formar os orbitais moleculares, há somente uma expansão finita das energias dos orbitais (Figura 3.15).

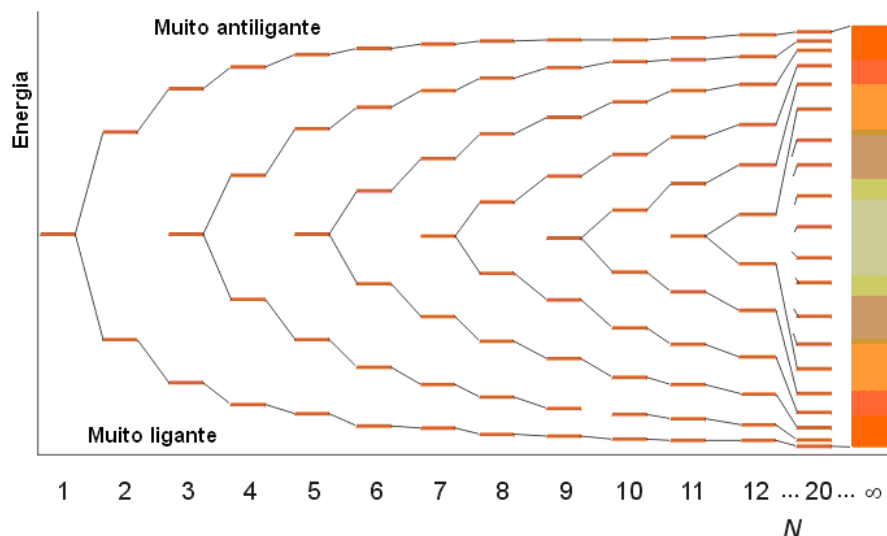


Figura 3.15: As energias dos orbitais que são formados quando **N** átomos são expostos para formar uma linha.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Assim, a separação em energia entre os orbitais vizinhos deve aproximar-se de zero à medida que **N** aproxima-se do infinito; caso contrário, o intervalo das energias dos orbitais não seria finito. Isto é:

**Uma banda** consiste de um número contável mais próximo a um contínuo de níveis de energia.

A banda acima, construída a partir de orbitais **s**, é chamada de **banda s**.

Se há orbitais **p** disponíveis, uma **banda p** pode ser construída de sua sobreposição. Pelo fato de os orbitais **p** encontrarem-se em maior energia do que os orbitais **s** da mesma camada de valência, há freqüentemente uma **gap** de energia entre a **banda s** e a **banda p** (Figura 3.16). Entretanto, se as bandas derivam de um amplo intervalo de energia e as energias atômicas **s** e **p** são similares (como é freqüentemente o caso), então as duas bandas se sobrepõem. A **banda d** é similarmente construída da sobreposição dos orbitais **d**.

Devido ao fato de a ligação metálica depender da perda de elétrons, ela é característica de elementos com baixa energia de ionização, aqueles localizados à esquerda da tabela periódica, ao longo do bloco **d** e para uma parte dos elementos do bloco **p** que se localizam próximos ao bloco **d**.

Não muito mais complexa do que a ligação metálica é a ligação iônica, presente nos sólidos iônicos que discutiremos no tópico seguinte.

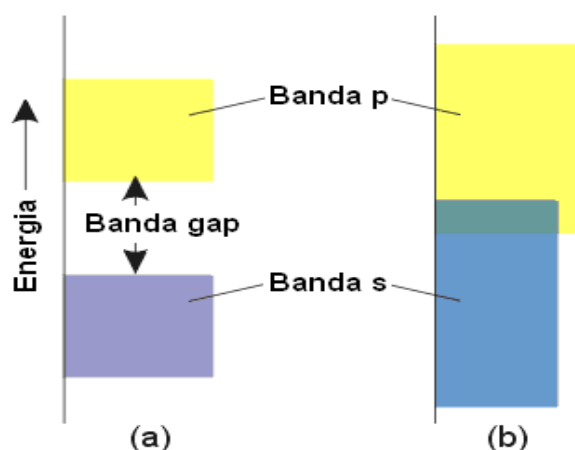


Figura 3.16: (a) As bandas **s** e **p** de um sólido e a gap entre elas. A existência de uma gap depende da separação dos orbitais **s** e **p** dos átomos e da força de interação entre os átomos. (b) Se a interação é forte, as bandas são largas e podem sobrepor-se.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

### 3.3 Sólidos iônicos

Nos sólidos iônicos, há uma transferência de elétrons de um átomo para outro.

Aquele que **perde** elétrons transforma-se num **cátion** (geralmente é um metal dos grupos 1 e 2), enquanto o átomo que **ganha** torna-se um **ânion** (geralmente, um não-metal dos grupos 16 ou 17).

.A classificação de um sólido como iônico é baseada na comparação de suas propriedades com aquelas do **modelo iônico**, o qual trata o sólido como uma reunião de esferas carregadas com cargas opostas que interagem primariamente por forças Coulômbicas.

Muitas das estruturas que descreveremos podem ser consideradas como derivadas de arranjos nos quais os **ânions** (algumas vezes os cátions) empilham-se em padrões **cfc** ou **ech** e os **contraíons** (os íons de cargas opostas) ocupam os buracos **octaédrico** ou **tetraédrico** na rede.

Assim, a estrutura de empacotamento compacto é freqüentemente um bom ponto de partida para a discussão das estruturas iônicas.

#### Estruturas Comuns

##### (a) A estrutura do sal-gema (NaCl)

É baseada em um arranjo **cfc** de ânions volumosos no qual os cátions ocupam todos os buracos octaédricos (Figura 3.17).

O número de coordenação de cada tipo de íon é, **6**; assim, diz-se que a estrutura tem **coordenação (6,6)**. Nesta notação, o primeiro número entre parêntese é o de coordenação do cátion, e o segundo é o de coordenação do ânion.

Para visualizar o ambiente local de um íon na estrutura do sal-gema, observamos que os **seis** vizinhos mais próximos do **íon central** da célula mostrada na figura 3.17 encontram-se nos **centros das faces** das células e formam um octaedro ao redor do íon central. Todos os seis vizinhos possuem uma carga que é oposta aquela do íon central.

Os **12** segundos vizinhos mais próximos do íon central estão no **centro das arestas** da célula, e todos têm a mesma carga como o íon central. Os oitos terceiros vizinhos mais próximos estão nos vértices da célula unitária, e possuem uma carga oposta àquela do íon central.

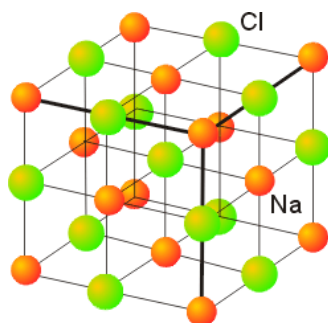


Figura 3.17: A estrutura do sal-gema.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Quando calculamos o número de íons de cada tipo em uma célula unitária, devemos levar em conta que qualquer íon que não está dentro da célula é compartilhado por células vizinhas, assim:

1. **Um íon no corpo de célula pertence totalmente àquela célula e conta como 1.**
2. **Um íon numa face é compartilhado por duas células e contribui com  $\frac{1}{2}$  para célula em questão.**
3. **Um íon em uma aresta é compartilhado por quatro células e, portanto, contribui com  $\frac{1}{4}$ .**
4. **Um íon em um vértice é compartilhado por oito células que compartilham o vértice, e assim contribui com  $\frac{1}{8}$ .**

Na célula unitária mostrada na figura 3.17 temos:

Um íon cloreto no centro da célula	conta como	1
12 íons cloretos distribuídos nas arestas( $12 \times \frac{1}{4}$ )	conta como	3
	Total	4
6 íons sódio distribuído nas faces( $6 \times \frac{1}{2}$ )	conta como	3
8 íons sódio distribuído nos vértices( $8 \times \frac{1}{8}$ )	conta como	1
	Total	4

Assim, na célula unitária do sal-gema há o equivalente a quatro íons  $\text{Na}^+$  e quatro íons  $\text{Cl}^-$ .

É uma das estruturas mais comuns, pois é adotada por todos os haletos alcalinos (à exceção do  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$  e  $\text{CsI}$ ), pelos haletos de prata(exceto  $\text{AgI}$ ) e

pela maioria dos compostos entre os metais alcalinos terrosos e os não metais do grupo 16.

### (b) A estrutura do cloreto de sódio (CsCl).

Tem uma célula unitária cúbica de corpo centrado, com cada vértice ocupado por um ânion e um cátion ocupando o “buraco cúbico” no centro da célula (ou vice-versa). A coordenação é, portanto, **(8,8)**, como mostrado na figura 3.18.

Muito menos comum que a estrutura do sal-gema e encontrada em cloretos, brometos e iodetos de Cs e Tl e muitos outros compostos e ligas metálicas.

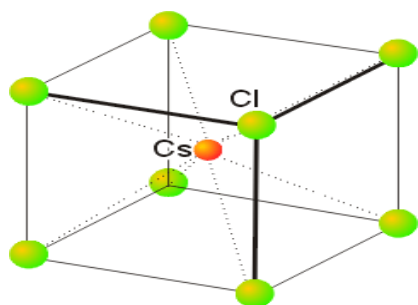


Figura 3.18. A estrutura do cloreto de césio.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins  
3ª Ed.

### (c) A estrutura da esfarelita (ZnS)

Também conhecida como a **estrutura da blenda de zinco**, recebe este nome de uma forma mineral de **ZnS**. É baseada na rede de ânions **cfc expandida**, mas neste caso os cátions ocupam um tipo de buraco **tetraédrico**. Cada íon está rodeado por quatro vizinhos; assim a estrutura tem **coordenação (4,4)**. Figura 3.19.

Cristalizam com esta estrutura, ZnS, CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs.

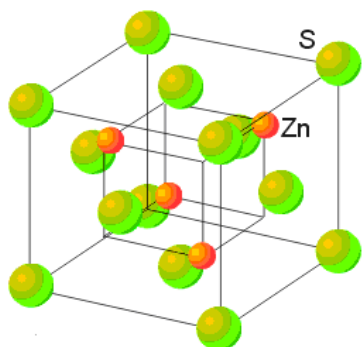


Figura 3.19: A estrutura da esfarelita. Fonte:  
Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

### (d) A estrutura da fluorita(CaF<sub>2</sub>)



Recebe seu nome de seu exemplar fluorita ( $\text{CaF}_2$ ). Nesta os cátions ocupam metade dos buracos cúbicos em um arranjo primitivo cúbico de ânions. Alternativamente, os ânions ocupam ambos os tipos de buraco tetraédrico numa rede de cátions cfc expandida. Assim a estrutura tem coordenação (8,4). Figura 3.20.

Cristalizam com esta estrutura,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  e  $\text{UO}_2$ .

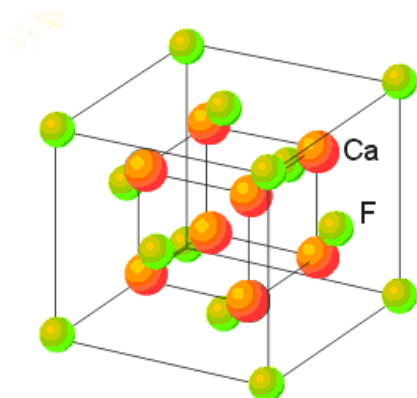


Figura 3.20. A estrutura da fluorita.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

### (e) A estrutura da wurtzita ( $\text{ZnS}$ )

Recebe o nome de outro polimorfo de  $\text{ZnS}$ . Ela difere da estrutura da esfarelita, sendo derivada de um arranjo de ânions de ech, expandido, com cátions ocupando um tipo de buraco tetraédrico. Apresenta **coordenação (4,4)** e aparece no  $\text{ZnO}$ ,  $\text{AgI}$ , em um polimorfo de  $\text{SiC}$  e em vários outros compostos. Figura 3.21.

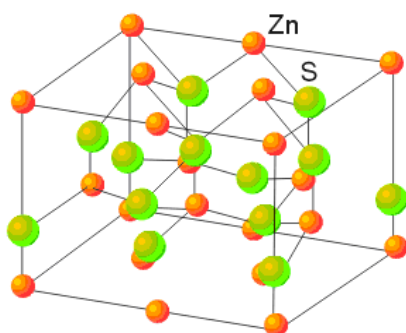


Figura 3.21: A estrutura da wurtzita.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

### (f) A estrutura do rutilo ( $\text{TiO}_2$ )

Retirou seu nome do **rutilo**, uma forma mineral do óxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ . Esta estrutura consiste de uma rede de ânions **ech**, com cátions ocupando metade dos buracos octaédricos. Apresenta **coordenação (6,3)** e ocorre em vários óxidos metálicos ( $\text{SnO}_2$  e  $\text{PbO}_2$ ) e difluoretos de metais de transição. Figura 3.22.

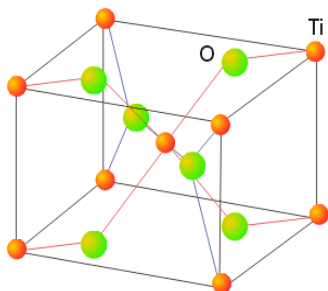


Figura 3.22. A estrutura do rutilo. Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

### A relação de raio ( $\rho$ ).

É a razão dos raios do menor íon ( $r_<$ ) e do maior íon ( $r_>$ ):

$$\rho = r_</r_>$$

Esta razão dá uma indicação do **número de coordenação provável (NC)** de um composto: quanto mais alto o raio, maior o número de coordenação.

Em muitos casos,  $r_<$  é o raio do cátion e  $r_>$  é o raio do ânion. A razão mínima de raio que pode tolerar um dado número de coordenação é então calculada considerando o problema geométrico de empacotamento de esferas de tamanhos diferentes. Um exemplo desse tipo de cálculo já foi apresentado no tópico 3.2 deste capítulo. Uma lista parcial da proporção limite dos raios é dada na tabela abaixo.

Tabela 3.4. Proporção dos raios e número de coordenação.

Número de Coordenação	Proporção dos raios	Diagrama
8	0,732 - 1,000	
6	0,414 - 0,732	
4	0,225 - 0,414	
3	0,150 - 0,225	

O uso dos raios para racionalizar estruturas e prever os números de coordenação pode ser ilustrado como segue:

Considere **sulfeto de berílio**, no qual  $r_{\text{Be}^{2+}}/r_{\text{S}^{2-}} = 59 \text{ pm}/170 \text{ pm} = 0,35$ .

É de se esperar número de coordenação 4 para os íons  $\text{Be}^{2+}$ , com os mesmos ocupando os interstícios tetraédricos de um retículo de empacotamento denso, como é encontrado experimentalmente: **BeS** adota a estrutura **wurtzita**.

Da mesma forma pode-se prever que íons sódio preferencialmente ocuparão interstícios octaédricos em um retículo de empacotamento denso de íons cloretos ( $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 116 \text{ pm}/167 \text{ pm} = 0,69$ ), formando o bem conhecido **retículo do cloreto de sódio** com número de coordenação 6 (Figura 3. 17).

Com cátions grandes, tal como o céσιο, a proporção dos raios ( $r_{\text{Cs}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}/167 \text{ pm} = 1,08$ ) aumenta além do aceitável para número de coordenação 6; o número de coordenação dos cátions (e ânions) aumenta para 8, e resulta no **retículo do cloreto de céσιο** (Figura 18).

A Tabela acima indica que o número de coordenação 12 é possível quando a proporção dos raios é 1,000. Geometricamente é possível colocar 12 átomos ao redor de um átomo central, porém é impossível obter uma mútua coordenação 12 para cátions e ânions por causa de limitações geométricas. Tal número de coordenação ocorre em estruturas cristalinas complexas de óxidos metálicos mistos, nos quais um dos metais atua como um dos átomos que compõem o empacotamento denso e o outro está localizado nos interstícios.

Em geral, conforme diminui o volume dos cátions o retículo é estabilizado (a energia reticular torna-se mais negativa) até a ocorrência do contato ânion-ânion. Um encolhimento do retículo, além disto, é impossível sem diminuição no número de coordenação; portanto sulfeto de zinco adota a estrutura wurtzita ou blenda, ganhando energia além daquela que seria possível em uma estrutura com um número de coordenação maior.

Em sais **1:1** ou **1:2**, a proporção dos raios é normalmente dado pelo raio do **menor íon** (usualmente o cátion) sobre o maior, de forma que se pode determinar quantos íons podem ser colocados ao redor do íon menor.

Em compostos contendo número de cátions e ânions diferentes (por exemplo. SrF<sub>2</sub> e Li<sub>2</sub>O) pode não ser óbvio de como se empregar a proporção dos raios.

**Considere, por exemplo, o SrF<sub>2</sub> :**

$$\frac{r_{\text{Sr}^{2+}}}{r_{\text{F}^-}} = \frac{132}{119} = 1,11 \quad \text{Número de coordenação máximo de Sr}^{2+} = 8$$

$$\frac{r_{\text{F}^-}}{r_{\text{Sr}^{2+}}} = \frac{119}{132} = 0,90 \quad \text{Número de coordenação máximo de F}^- = 8$$

Desde que há duas vezes mais íons fluoretos que íons estrôncios, o número de coordenação do íon estrôncio deve ser duas vezes maior que o do fluoreto. Números de coordenação 8 (Sr<sup>2+</sup>) e 4 (F<sup>-</sup>) são compatíveis com o número de coordenação máximo permitido e com a estequiometria do cristal. **Fluoreto de Estrôncio cristaliza com a estrutura fluorita.**

**Um segundo exemplo é o Sn<sub>2</sub>O:**

$$\frac{r_{\text{Sn}^{4+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{83}{126} = 0,66 \quad \text{Número de coordenação máximo do Sn}^{4+} = 6$$

$$\frac{r_{\text{O}^{2-}}}{r_{\text{Sn}^{4+}}} = \frac{126}{83} = 1,52 \quad \text{Número de coordenação máximo do O}^{2-} = 6$$

Considerando a estequiometria do óxido, o único arranjo possível é o com NC do O<sup>2-</sup> = 3 e NC do Sn<sup>4+</sup> = 6; dióxido de estanho assume a estrutura rutilo da Figura 3. 22.

**Um último exemplo é o K<sub>2</sub>O:**

$$\frac{r_{\text{K}^+}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{152}{126} = 1,21 \quad \text{Número de coordenação máximo do K}^+ = 8$$

$$\frac{r_{\text{O}^{2-}}}{r_{\text{K}^+}} = \frac{126}{152} = 0,83 \quad \text{Número de coordenação máximo do O}^{2-} = 8$$

Considerando a estequiometria do sal a estrutura será a da antiferita com NC do O<sup>2-</sup> = 8 e NC do K<sup>+</sup> = 4.

A proporção dos raios muitas vezes prevê o número de coordenação correto dos íons nos retículos cristalinos. Ela deve, contudo, ser usada com cuidado quando o caráter covalente da ligação torna-se importante. O leitor poderia se perguntar, porque sulfeto de berílio foi escolhido para ilustrar a regra

da proporção dos raios para o número de coordenação 4 ao invés de escolher o sulfeto de zinco, o qual foi usado muitas vezes no início para ilustrar estruturas tetra coordenadas, tais como wurtzita e blenda. A razão é simples.

Se ZnS fosse usado, ele causaria mais confusão do que esclarecimento: ele viola a regra da proporção dos raios! Utilizando o procedimento desenvolvido acima, teríamos  $r_+/r_- = 88 \text{ pm}/170 \text{ pm} = 0,52$ , indicando um número de coordenação 6, enquanto ambas as formas do ZnS, wurtzita e blenda, possuem número de coordenação 4, tanto para os cátions como para os ânions.

A proporção dos raios para o sulfeto de mercúrio(II), HgS, é 0,68, porém ele cristaliza-se com a estrutura blenda.

Em ambos os exemplos a ligação covalente  $sp^3$  hibridizada parece ser o fator dominante. Tanto o ZnS como o HgS podem ser melhor descritos como retículos covalentes infinitos os invés de retículos iônicos.

Deve-se ter claramente em mente que a regra da proporção dos raios aplica-se exatamente somente a empacotamento de esferas maciças de volume conhecido. Como isto raramente é o caso, é surpreendente como as regras funcionam bem. Ânions não são duros, semelhantes as bolas de bilhar e, na verdade, sofrem polarização devido a influência dos cátions. Qualquer que seja o grau de tal polarização ou covalência, elas causarão erros ao se aplicar a regra da proporção dos raios. Diferentes das atrações eletrostáticas, ligações covalentes são direcionais e, desta forma, certas orientações são preferidas.

A proporção dos raios é uma ferramenta útil, embora imperfeita, em nosso arsenal para prever e entender o comportamento dos sólidos iônicos. Do ponto de vista teórico ela racionaliza a escolha de retículos para vários compostos predominante ou parcialmente iônicos. Suas falhas chamam a nossa atenção para outras forças presentes nos sólidos, além daquelas puramente eletrostáticas atuando em íons “semelhantes a bolas de bilhar”.

### Energia reticular (U)

É a energia liberada quando o número apropriado de íons gasosos é reunido para formar um mol do sólido iônico correspondente, a 0 K.



O processo de formação do sólido a partir de íons gasosos é tão exotérmica que, na temperatura ambiente e próxima a ela, a contribuição da entropia pode ser desprezada (isto é, rigorosamente verdadeiro à  $T = 0$ ). Conseqüentemente, discussões de propriedades termodinâmicas de sólidos concentram-se, pelo menos inicialmente, nas mudanças de entalpia. Assim, observa-se a estrutura que é formada mais exotérmicamente e a identificamos como a forma termodinâmica mais estável.

### Entalpia de rede ( $\Delta H_L^\circ$ )

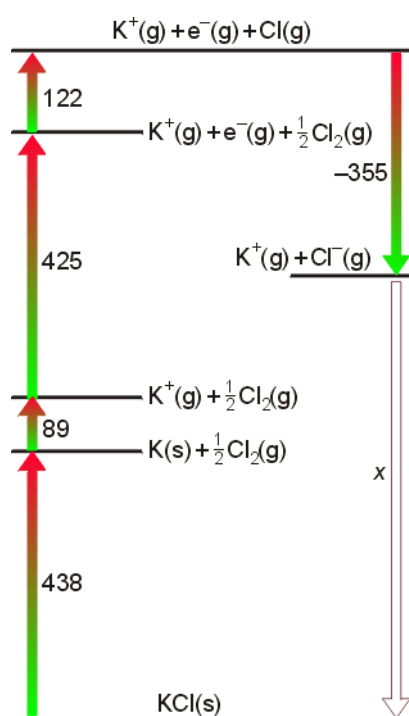
É a energia necessária a formação de íons gasosos a partir de um mol do sólido iônico correspondente.



Devido ao rompimento da rede sempre ser endotérmico, as entalpias de rede são sempre positivas e seus sinais positivos normalmente são omitidos em seus valores numéricos. Se as considerações de entropia são desprezadas, **a estrutura cristalina mais estável do composto é a estrutura com maior entalpia de rede sob as condições prevalentes.**

A energia reticular e a entalpia de rede são determinadas utilizando o **ciclo de Born-Haber** como mostrado na figura 3.23.

O ciclo de Born-Haber foi desenvolvido por Born e Haber em 1919, relaciona a energia reticular de um cristal com outros dados termodinâmicos.



Os termos energéticos envolvidos na formação de um retículo cristalino, como o KCl, podem ser considerados em etapas.

Os elementos em seus estados padrões são inicialmente convertidos a **átomos gasosos**, em seguida a **íons**, e finalmente dispostos segundo um **retículo cristalino**.

O valor da energia reticular – o único parâmetro desconhecido do ciclo – é encontrado considerando-se a condição de que a soma das mudanças de entalpia para

um ciclo completo é zero ( porque a entalpia é uma função de estado).

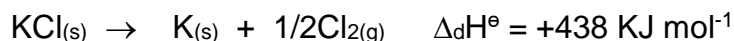
Figura 23: Um ciclo de Born-Haber para o KCl  
 Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

**Exemplo:** Calcular a energia reticular do KCl(s) usando o ciclo de Born-Haber e as seguinte informação:

Etapa	$\Delta H^\circ / \text{KJmol}^{-1}$
Sublimação do K(s)	+89
Ionização do K(g)	+425
Dissociação do Cl <sub>2</sub> (g)	+244
Ganho do elétron pelo Cl(g)	-355
Formação do KCl(s)	-438

**Resposta:** O ciclo requerido é mostrado na figura 3.23.

A entalpia padrão de decomposição de um composto em seus elementos é o contrário de sua entalpia padrão de formação,  $\Delta_f H^\circ$ , como em:



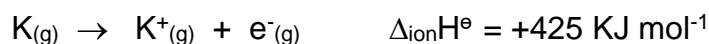
Para um elemento sólido, a entalpia-padrão de atomização,  $\Delta_{\text{atom}} H^\circ$ , é a entalpia-padrão de sublimação,  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$ , como em:



Para um elemento gasoso, a entalpia-padrão de atomização é a entalpia-padrão de dissociação, como em:



A entalpia padrão de ionização é a entalpia de ionização (para a formação de cátions),  $\Delta_{\text{ion}} H^\circ$ , e a entalpia por ganho de um elétron(para anions),  $\Delta_{\text{eg}} H^\circ$ , como em:



A soma das mudanças da entalpia para o ciclo é igual a zero; assim,

$$438 + 89 + 425 + 122 - 355 + X = 0 \quad X = U, \text{ logo,}$$

$$719 + U = 0$$

Deste modo,  $U$  (energia reticular) =  $-719 \text{ KJ mol}^{-1}$  e a entalpia de rede

$$\Delta H_L^\circ = 719 \text{ KJ mol}^{-1}$$

### Conseqüência da entalpia reticular

Consideraremos aqui três conseqüências de entalpia de rede e sua correlação com o parâmetro eletrostático ( $\xi(x_i) = z^2/r$ )

#### (a) Estabilidade térmica de sólidos iônicos

O aspecto particular que consideraremos aqui é a temperatura necessária para causar a decomposição térmica dos carbonatos.

- **Em geral, cátions grandes estabilizam ânions grandes e vice-versa.**
- **Em particular, as temperaturas de decomposição de compostos termicamente instáveis (tais como os carbonatos) aumentam com o raio do cátion.**
- **Cátions em estado de oxidação altos estabilizam ânions grandes.**

Estas observações podem ser explicadas em termos da tendência nas entalpias de rede.

Considere a decomposição térmica de carbonatos:



Pela relação termodinâmica  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ , a temperatura de decomposição é atingida quando:

$$T = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ$$

A entropia de decomposição é quase constante para todos os carbonatos porque em cada caso ele é dominado pela formação de dióxido de carbono gasoso. Conseqüentemente, podemos esperar que, **quanto maior a entalpia da reação, maior a temperatura de decomposição.**

A entalpia padrão de decomposição depende em parte da diferença entre a entalpia da rede do produto da decomposição, MO, e aquela do carbonato, MCO<sub>3</sub>. A entalpia da reação total é positiva (a decomposição é endotérmica), mas ela é menos positiva se a **entalpia de rede dos óxidos for superior à do carbonato.** Desta forma, a temperatura de decomposição será **baixa para óxidos** que possuem entalpia de rede relativamente alta, comparada com seus carbonatos parentes. Os compostos para os quais isto é verdadeiro são compostos de **cátions pequenos, altamente carregados**, como o Mg<sup>2+</sup>.



Desse modo, o **carbonato de magnésio** se decompõe quando aquecido em torno de **300°C**, enquanto que o **carbonato de cálcio** se decompõe somente se a temperatura é elevada acima de **800°C**.

A diferença na entalpia de rede entre o **MO** e o **MCO<sub>3</sub>** é ampliada por número de carga elevada do cátion. Como resultado, a decomposição térmica do carbonato ocorrerá com temperatura mais baixa se ele contiver um cátion altamente carregado.

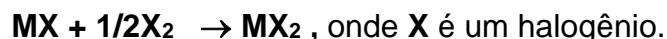
Uma consequência desta dependência com o número de carga é que os **carbonatos de metais alcalinos terrosos (M<sup>2+</sup>) decompõem-se a menores temperaturas do que os carbonatos dos metais alcalinos correspondentes (M<sup>+</sup>)**.

**(b) As estabilidades dos estados de oxidação.**

Um argumento similar ao usado acima pode ser usado para explicar a observação geral de que:

- **Cátions com estados de oxidação altos são estabilizados por anions pequenos.**

Para explicar esta observação, consideremos a reação:



Uma contribuição para a entalpia da reação é a conversão de **1/2X<sub>2</sub> a X<sup>-</sup>**. Além de o flúor possuir maior afinidade eletrônica do que o cloro, esta etapa é mais exotérmica para **X = F** do que para **X = Cl**, por causa da menor entalpia de ligação **F<sub>2</sub>**, comparando-se com aquela do **Cl<sub>2</sub>**.

As entalpias de rede, entretanto, têm um papel maior. Na conversão de **MX** para **MX<sub>2</sub>**, o número de carga do cátion **umenta de +1 para +2**, assim, a **entalpia de rede aumenta**. Entretanto, à medida que o raio do ânion **umenta**, essa diferença nas duas entalpias de rede **diminui**, e a contribuição exotérmica para a reação global também **decresce**. Conseqüentemente, a energia de rede e a entalpia de formação do **X<sup>-</sup>** conduzem a uma reação menos exotérmica à medida que o halogênio muda do **F ao I**.

Como os fatores de entropia são similares, esperamos um aumento na estabilidade termodinâmica do **MX** relativo ao **MX<sub>2</sub>**, indo de **X = F a X = I**, descendo no grupo 17.

Assim, o flúor tem uma maior habilidade comparada com os outros halogênios para estabilizar os estados de oxidação maiores dos metais. Então os haletos conhecidos de **Ag(II)**, **Co(III)** e **Mn(IV)** são somente os fluoretos. Já os **iodetos** de **Cu(II)** e de **Fe(III)** **decompõem-se** prontamente a temperatura ambiente.

O átomo de oxigênio é eficiente na estabilização de estados de oxidação altos dos átomos não somente por causa de seu pequeno tamanho, mas porque pode aceitar até dois elétrons.

### (c) Solubilidade

As entalpias de rede influenciam na solubilidade, mas isto é mais difícil de analisar do que para as reações. Uma regra geral amplamente obedecida é aquela em que:

- **Compostos que contém íons de raios amplamente diferentes são normalmente solúveis em água.**
- **Reciprocamente, os sais com mínima solubilidade em água são os de íons com raios similares.**

**Isto é, em geral, a diferença de tamanho favorece a solubilidade em água.**

A variação na entalpia pode ser explicada com a utilização do modelo iônico. A entalpia de rede é inversamente proporcional à distância entre os íons:

$$\Delta H_L^\circ \propto 1/r^+ + r^-$$

enquanto que a entalpia de hidratação é a soma das contribuições individuais dos íons:

$$\Delta_{\text{hydr}} H^\circ \propto 1/r^+ + 1/r^-$$

Se o raio de um íon é **pequeno**, o termo na entalpia de hidratação para aquele íon será **grande**. Entretanto, na expressão para a entalpia de rede um íon pequeno pode não fazer o denominador da expressão pequeno.

Então, um íon pequeno pode resultar em uma **grande entalpia de hidratação**, mas não necessariamente permite elevadas entalpias de rede; assim a simetria no tamanho do íon pode resultar em uma dissolução exotérmica.

Entretanto, se **ambos os íons são pequenos**, então ambas a entalpia de rede e a entalpia de hidratação podem ser grandes, e a dissolução pode não ser muito exotérmica.

Empiricamente, um composto iônico **MX** tende a ser mais solúvel quando o raio de  $M^+$  é menor do que aquele do  $X^-$  em torno de **0,8 Å**.

Duas séries familiares de compostos ilustram essas tendências.

Em análise gravimétrica,  $\text{Ba}^{2+}$  é usado para precipitar  $\text{SO}_4^{2-}$ , e as solubilidades dos sulfatos do Grupo 2 decresce do  $\text{MgSO}_4$  ao  $\text{BaSO}_4$ . Isto mostra que um ânion grande requer um cátion grande para a precipitação.

A solubilidade dos hidróxidos dos metais alcalinos terrosos aumenta para baixo no grupo:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  é pouco solúvel no “leite de magnésia”; mas o  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  é usado como hidróxido solúvel para preparação de soluções de  $\text{OH}^-$ . Isto mostra que um ânion pequeno requer um cátion pequeno para a precipitação.

### 3.4 Exercícios.

1 Conte os íons na célula unitária do cloreto de cézio mostrada na figura que esta no fim do texto.

2 Qual o número de coordenação do átomo de Ti no rutilo? ( a figura. esta no fim do texto)

3 Calcule a entalpia de rede( $\Delta H_L^\ominus$ ) e a energia reticular(U) do brometo de magnésio a partir dos seguintes dados:

Etapas	$\Delta H^\ominus$ (KJ mol <sup>-1</sup> )
Sublimação do $\text{Mg}_{(s)}$	+148
Ionização do $\text{Mg}_{(g)}$ ao $\text{Mg}^{+2}_{(g)}$	+2187
Vaporização do $\text{Br}_{2(l)}$	+31
Dissociação do $\text{Br}_{2(g)}$	+193
Ganho do elétron pelo $\text{Br}_{(g)}$	-331
Formação do $\text{MgBr}_{2(s)}$	-524

4 Apresente um argumento para esclarecer o fato de que, quando o Li e Na queimam na presença de oxigênio, o Li forma óxido,  $\text{Li}_2\text{O}$ , enquanto o Na forma peróxido,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

5 Estabeleça a ordem das temperaturas de decomposição de sulfatos de metais alcalinos terrosos na reação:



6 Qual é a tendência nas solubilidades dos carbonatos dos metais do grupo 2?

7 Qual deverá ser mais solúvel em água, o  $\text{NaClO}_4$  ou  $\text{KClO}_4$ ?

8 Quais dos seguintes esquemas não são maneiras de gerar redes de empacotamento compacto?

(a) ABCABC...; (b) ABAC...; (c) ABBA...; (d) ABCBC...; (e) ABABC...; (f) ABCCB...

9 (a) Distinga entre os termos polimorfo e polítipo. (b) Dê um exemplo de cada.

10 A liga intersticial de carbeto de tungstênio, WC, tem a estrutura do sal-gema. Descreva-a em termos dos buracos na estrutura de empacotamento compacto.

11 Dependendo da temperatura, RbCl pode existir na estrutura do sal-gema ou na de cloreto de cério. (a) Qual o NC do ânion e do cátion em cada uma destas estruturas? (b) Em qual destas estruturas o Rb terá maior raio aparente?

12 A estrutura do  $\text{ReO}_3$  é cúbica com Re em cada vértice da célula unitária e um átomo de O em cada aresta da célula unitária a meio caminho entre os átomos de Re. Esboce esta célula unitária e determine o NC do cátion e do ânion.

13 Considere a estrutura do sal-gema. (a) Quais são os NC do ânion e do cátion? (b) Quantos íons  $\text{Na}^+$  ocupam as localizações do segundo vizinho mais próximo do íon  $\text{Na}^+$ .

14 Considere a estrutura do CsCl. (a) Qual o NC do ânion e do cátion? (b) Quantos íons  $\text{Cs}^+$  ocupam as localizações do segundo vizinho mais próximo de um íon cloreto?

15 Confirme que no rutilo a estequiometria é compatível com a estrutura.

16 Quais dos seguintes pares de compostos isoestruturais são prováveis de sofrer decomposição a baixas temperaturas? Justifique.

(a)  $\text{MgCO}_3$  e  $\text{CaCO}_3$  (produto de decomposição:  $\text{MO} + \text{CO}_2$ )

(b)  $\text{CsI}_3$  e  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}_3$  (ambos os compostos contém  $\text{I}_3^-$ ; produto de decomposição:  $\text{MI} + \text{I}_2$ ; o raio do  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  é muito maior do que o do  $\text{Cs}^+$ ).

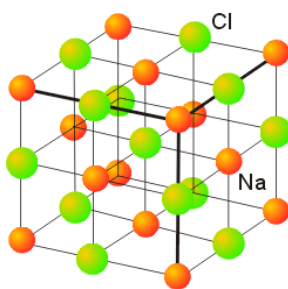
17 Quais membros de cada par têm maior possibilidade de ser mais solúvel?

Dados:

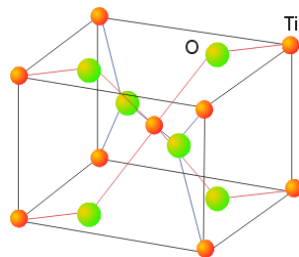
Raio do  $\text{SO}_4^{2-} = 2,30 \text{ \AA}$ ; raio do  $\text{Mg}_{(6)}^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$ ; raio de  $\text{Sr}_{(6)}^{2+} = 1,16 \text{ \AA}$ ; raio do  $\text{Na}_{(6)}^+ = 1,06 \text{ \AA}$ ; raio do  $\text{F}_{(6)}^- = 1,33 \text{ \AA}$ .

(a)  $\text{SrSO}_4$  ou  $\text{MgSO}_4$ ?

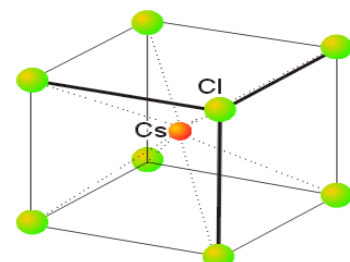
(b)  $\text{NaF}$  ou  $\text{NaBF}_4$ ?



Estrutura do sal-gema



Estrutura do rutilo



Estrutura do cloreto de cério

## CAPITULO 4 - ÁCIDOS E BASES.

### Introdução

Neste capítulo, veremos que considerar uma substância particular como um ácido ou como uma base depende da maneira pela qual sejam definidos os ácidos e bases. Existe uma variedade de maneiras de abordar este problema, sendo algumas definições mais restritas que outras.

O primeiro reconhecimento da existência de ácidos e de bases foi baseado, casualmente, no critério de **gosto e tato**:

- **Ácidos eram azedos;**
- **Bases tinham uma consistência de sabão.**

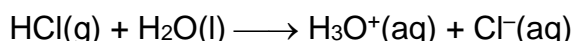
### 4.1. O Conceito de Arrhenius

Um profundo entendimento químico das propriedades dos ácidos e das bases emergiu da concepção de Arrhenius. O **conceito de Arrhenius**, possivelmente o mais antigo, é muito restrito e serve somente quando a **água é o solvente**.

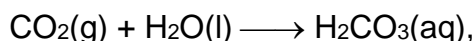
Em sua versão mais moderna, o conceito de Arrhenius, define os ácidos e as bases como:

**Ácido:** qualquer substância que aumenta a concentração do íon hidroxônio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , em solução aquosa.

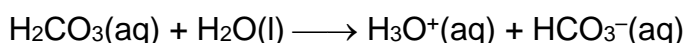
Exemplo: O HCl é um ácido, porque reage com a água de acordo com a equação



Do mesmo modo,  $\text{CO}_2$  é um ácido, porque reage com a água para formar ácido carbônico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :

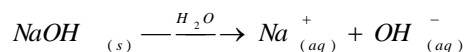


que sofre posterior reação para produzir  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{HCO}_3^-$  :

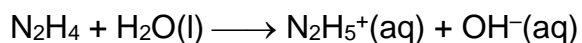
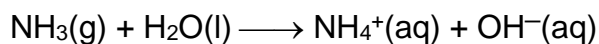


**Bases:** qualquer substância que aumenta a concentração do íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) em água.

Exemplo: O NaOH, um composto iônico contendo íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$ . Em água, eles sofrem dissociação:



Outros exemplos de base incluem substâncias como  $\text{NH}_3$  e  $\text{N}_2\text{H}_4$ , que reagem com água para produzir  $\text{OH}^-$  :



## 4.2 O Conceitos de Brønsted-Lowry

A definição de ácidos e bases, em termos de íons hidroxônio e hidroxila em água, é muito restrita, porque limita a discussão do fenômeno ácido-base apenas em solução aquosa.

**Johannes Brønsted**, na Dinamarca e **Thomas Lowry**, na Inglaterra, propuseram, em 1923, que a característica essencial de uma reação ácido-base é a **transferência de um próton de uma espécie a outra**. Neste contexto, um próton é um íon hidrogênio,  $\text{H}^+$ .

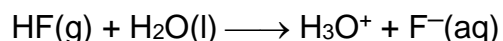
Eles sugeriram que:

**Ácido:** é toda a espécie química (molécula ou íon) capaz de ceder (doar) prótons.

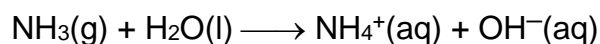
**Base:** é toda a espécie química (molécula ou íon) capaz de receber prótons.

As definições não se referem ao ambiente no qual a transferência de próton ocorre; elas se aplicam ao comportamento da transferência do próton em qualquer solvente, e mesmo em nenhum solvente.

**Um exemplo de um ácido de Brønsted é o fluoreto de hidrogênio, HF**, que pode doar um próton a outra molécula, tal como a água, quando ele se dissolve em água:

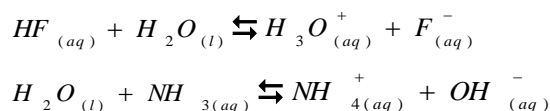


**Um exemplo de uma base de Brønsted é a amônia,  $\text{NH}_3$** , que pode aceitar um próton de um doador de próton:



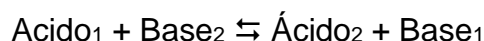
Como pudemos observar, a água é um exemplo de uma **substância anfiprótica**, uma substância que pode atuar tanto como ácido quanto como base de Brønsted.

Como as reações de transferência de prótons ocorrem em ambas às direções, o comportamento de ácidos e bases é mais adequadamente representado como um equilíbrio dinâmico.



Este equilíbrio fornece uma descrição mais completa do comportamento do ácido HF e da base NH<sub>3</sub> em água do que somente a reação direta.

A simetria de cada uma das reações direta e inversa, que dependem da transferência de próton de um ácido para uma base, é expressa escrevendo-se o **equilíbrio de Brønsted** geral como



A espécie **Base**<sub>1</sub> é chamada de **base conjugada** do **Ácido**<sub>1</sub>.

A espécie **Ácido**<sub>2</sub> é chamada de **ácido conjugado** da **Base**<sub>2</sub>

A **base conjugada de um ácido** é a espécie gerada após a perda de um próton.

O **ácido conjugado de uma base** é a espécie formada quando um próton é ganho.

Então, F<sup>-</sup> é a base conjugada de HF e H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> é o ácido conjugado de H<sub>2</sub>O.

A classificação de uma substância como **ácido** ou **base** depende da reação que participa. Assim temos:

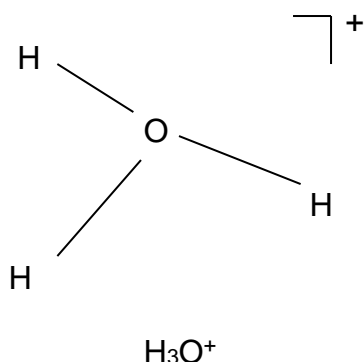
- **Ácidos ou protogênicos:** capazes de doar prótons. Ex. HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCN, etc...
- **Básicos ou protofílicos:** fixam prótons. Ex. NH<sub>3</sub>, aminas, etc...
- **Anfipróticos:** doam e fixam prótons. Ex. H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, etc...
- **Apróticos:** não doam e nem fixam prótons. Ex. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>, etc...

### Comportamento do próton em solução aquosa

O próton não existe como H<sup>+</sup> isolado, devido a alta relação carga/raio, carga = +1, raio = 10<sup>-3</sup> pm, ele polarizará qualquer outra molécula vizinha ligando-se a ela.

A água é o meio mais comum para as reações ácido-base ocorrerem. Quando um ácido doa um próton à água, o produto é o íon hidrônio, **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**. As dimensões do íon hidrônio são tomadas a partir da estrutura do **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>**.

Entretanto, a estrutura do  $\text{H}_3\text{O}^+$  é quase certamente uma descrição simplificada do íon na água; ele participa em uma extensa ligação de hidrogênio.



Se uma fórmula simples é requerida, o íon hidrônio em água é mais bem representado como  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ .

Nenhuma estrutura mostra como realmente  $\text{H}^+$  existe em água, isto porque, o próton transfere-se rapidamente de uma molécula de água para outra.

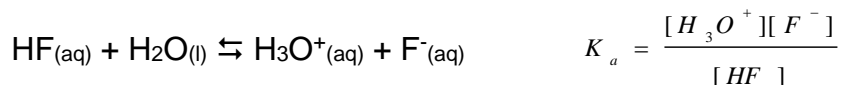
A mobilidade do próton é determinada através da medida da condutividade elétrica, sendo três vezes maior que a de qualquer outro íon monovalente.

Estudos em fase gasosa de aglomerados de água usando espectrometria de massa indicam que uma gaiola de 20 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  podem condensar ao redor de um íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  em um arranjo dodecaédrico pentagonal, resultando na formação das espécies  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ .

Como estas estruturas indicam, a descrição mais apropriada de um próton na água varia de acordo com o meio e o experimento levado em consideração.

### As forças dos ácidos de Brønsted

A força de um ácido, tal como HF, em solução aquosa é expressa pela sua **constante de atividade** (ou “constante de ionização ácida”),  $K_a$ :



Nesta definição,  $[\text{X}]$  simboliza o valor numérico da concentração molar das espécies  $\text{X}$

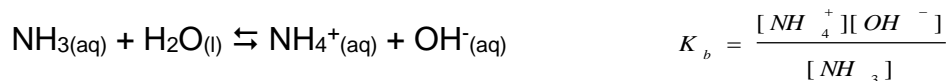
Assim, se a concentração molar das moléculas de HF é de  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ , então  $[\text{HF}] = 0,001$ .

**Um valor de  $K_a \ll 1$  implica que a retenção do próton pelo ácido é favorecida.**

O valor experimental de  $K_a$  para o HF em água é  $3,5 \times 10^{-4}$ , indicando que, sob condições normais, somente uma fração muito pequena de moléculas de HF estão desprotonadas em água.



O equilíbrio de transferência de próton característico de uma base, tal como  $\text{NH}_3$ , em água, pode também ser expresso em termos de uma constante de equilíbrio, a constante de basicidade,  $K_b$ :



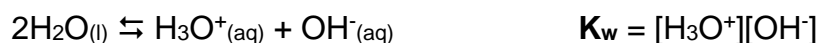
**Se  $K_b \ll 1$ , a base é um receptor de próton fraco e seu ácido conjugado está presente em baixa abundância em solução.**

O valor experimental de  $K_b$  para a amônia em água é  $1,8 \times 10^{-5}$ , indicando que, sob condições normais, somente uma pequena fração de moléculas de  $\text{NH}_3$  estão protonadas em água.

Devido ao fato da água ser anfiprótica, um equilíbrio de transferência de próton existe mesmo na ausência de ácidos e de bases.

A transferência de próton de uma molécula de água para outra é chamada de **autoprotólise** (ou “autoionização”).

A extensão da autoprotólise e a composição da solução no equilíbrio é descrito pela **constante de autoprotólise** da água,  $K_w$ :



O valor experimental de  $K_w$  é  $1,00 \times 10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$ , indicando que somente uma fração muito minúscula de moléculas de água está presente como íons em água pura.

Um papel importante para a constante de autoprotólise de um solvente é que ela capacita-nos a expressar a força de uma base em termos da força de seu ácido conjugado. Então, o valor de  $K_b$  está relacionado ao valor de  $K_a$ , pela expressão:

$$K_a K_b = K_w$$

Conclui-se assim, que:

- **Quanto mais forte for a base, mais fraco será seu ácido conjugado.**
- **As forças dos ácidos podem ser informadas em termos das constantes de acidez de seus ácidos conjugados.**

Devido ao fato dos valores numéricos das concentrações molares e das constantes de acidez possuírem várias ordens de magnitude, parece conveniente reportá-los como seus logaritmos comuns (logaritmos de base 10) usando:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{pK} = -\log K$$

onde K pode ser qualquer uma das constantes que introduzimos. A 25°C, por exemplo,  $\text{pK}_w = 14$ . Assim,

$$\text{pK}_a + \text{pK}_b = \text{pK}_w$$

### Ácidos e bases fortes e fracos

Uma substância é classificada como **ácido forte** se o equilíbrio de transferência de próton encontra-se fortemente a favor da doação para a água. Então,

**uma substância com  $\text{pK}_a < 0$  (correspondendo a  $K_a > 1$  e normalmente a  $K_a \gg 1$ ) é um ácido forte.**

<b>Exemplo:</b>	HCl	HBr
$K_a$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^9$
$\text{pK}_a$	-7	-9

**Uma substância com  $\text{pK}_a > 0$  (correspondendo a  $K_a < 1$ ) é classificada como ácido fraco;** para tais espécies, o equilíbrio de transferência de próton encontra-se a favor do ácido não ionizado.

<b>Exemplo.:</b>	HCN	HF
$K_a$	$4,9 \times 10^{-10}$	$3,5 \times 10^{-4}$
$\text{pK}_a$	9,31	3,45

Uma **base forte** é uma espécie que está totalmente protonada em água. Um exemplo é o íon óxido,  $\text{O}_2^-$ , o qual é imediatamente convertido em íons  $\text{OH}^-$  em água.

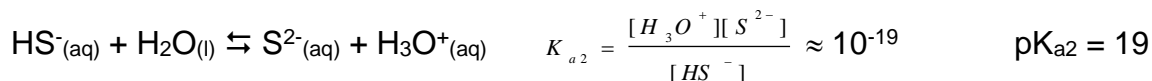
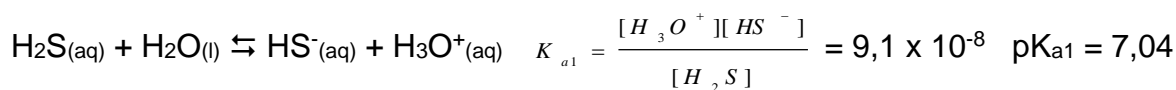
Uma **base fraca** está apenas parcialmente protonada em água. Um exemplo é  $\text{NH}_3$ , que está presente quase que totalmente como moléculas de  $\text{NH}_3$  em água, com uma pequena proporção de íons  $\text{NH}_4^+$ .

**A base conjugada de qualquer ácido forte é uma base fraca, pois é termodinamicamente desfavorável para tal base aceitar próton.**

### Ácidos polipróticos

**É uma substância que pode doar mais do que um próton.** Um exemplo é o sulfeto de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{S}$ , um ácido diprótico.

Para um ácido diprótico, há duas doações de prótons sucessivas e duas constantes de acidez:



Normalmente  $K_{a1} > K_{a2}$ , isto porque, próton deve ser removido de uma espécie que contém uma carga negativa a mais que a espécie anterior, prendendo-o mais facilmente.

### Efeito nivelador e diferenciante.

A força de um ácido ou uma base depende do solvente em que este está sendo considerado.

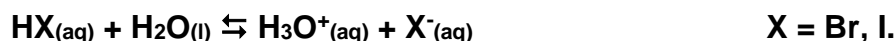
**A constante de autoprotólise do solvente** limita o intervalo em que se podem diferenciar as forças ácidas e básicas das espécies dissolvidas no referido solvente.

**Ácidos fortes em água** poderão comportar-se como ácidos fracos em solventes mais ácidos (menor afinidade por próton).

**Bases fortes em água** poderão comportar-se como bases fracas em solventes mais básicos (maior afinidade por próton).

**Nenhum ácido mais forte que o  $\text{H}_3\text{O}^+$  pode sobreviver em água: Eles doarão  $\text{H}^+$  para água formando  $\text{H}_3\text{O}^+$ .**

**Exemplo:** Em água, é impossível distinguir qual dos dois ácidos, HBr e HI é mais forte. Isto porque, ambos doarão quase que completamente seus prótons para a água formando  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



O mesmo é verdade para ácidos como o  $\text{HClO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ . Este comportamento é chamado de **Efeito nivelador**.

**Efeito nivelador:** todos os ácidos mais fortes que  $\text{H}_3\text{O}^+$  são igualados a  $\text{H}_3\text{O}^+$  e todas as bases mais fortes que  $\text{OH}^-$  serão igualadas a  $\text{OH}^-$ .

O **efeito de nivelamento ácido** pode ser expresso em termos de  $\text{p}K_a$  do ácido.

Um ácido dissolvido em um solvente HSol, é classificado como forte se  $pK_a < 0$ , onde  $K_a$  é a constante de acidez no solvente sol. Isto é, **todos os ácidos com  $pK_a < 0$  (correspondendo a  $K_a > 1$ ) mostra a acidez do  $H_2Sol^+$**  quando eles são dissolvidos em um solvente HSol.

Um efeito análogo pode ser encontrado para bases em água.

**Nenhuma base mais forte que  $OH^-$  pode sobreviver em água: Esta seria protonada pela água formando  $OH^-$ .**

**Exemplo:** Em água, é impossível distinguir qual das duas bases,  $NH_2^-$  ou  $CH_3^-$ , seria mais forte, isto porque, ambas seriam completamente protonadas formando  $OH^-$ .



**O efeito nivelador da base** pode ser expresso em termos de  $pK_b$  da base.

**Uma base dissolvida em HSol é classificada como forte se  $pK_b < 0$** , onde  $pK_b$  é a constante de basicidade da base em HSol. Isto é, **todas as bases com  $pK_b < 0$**  (correspondendo a  $K_b > 1$ ) comportam-se como  $Sol^-$  no solvente HSol.

Como  $pK_a + pK_b = pK_{sol}$ , este critério para o nivelamento pode ser expresso como:

**Todas as bases com  $pK_a > pK_{sol}$  comportam-se como  $Sol^-$  no solvente HSol.**

Segue desta discussão de ácidos e de bases em um solvente comum HSol que:

**Qualquer ácido é nivelado se  $pK_a < 0$  em HSol e qualquer base é nivelada se  $pK_a > pK_{sol}$  no mesmo solvente, então o intervalo de forças que não são niveladas no solvente é de  $pK_a = 0$  até  $pK_{sol}$ .**

Assim, em um solvente que seja menos básico do que a água, como por exemplo, **ácido acético,  $CH_3COOH$** , os ácidos HBr e HI comportam-se como **ácidos fracos** e suas forças podem ser distinguidas. Sendo o **HI mais forte que o HBr**. Este efeito é chamado de **efeito diferenciante**.

Os intervalos de diferenciação de vários solventes são mostrados na figura 4.1.

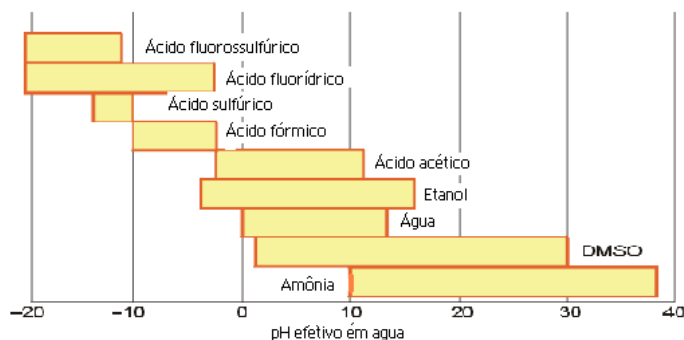


Figura 4.1: Intervalo de diferenciação ácido-base de uma variedade de solventes. Em cada caso, a largura da janela é proporcional à constante de autoprotólise,  $pK$ , do solvente.

**Um solvente com uma elevada constante de autoprotólise pode ser usado para diferenciar entre um intervalo amplo de forças do ácido e de base.**

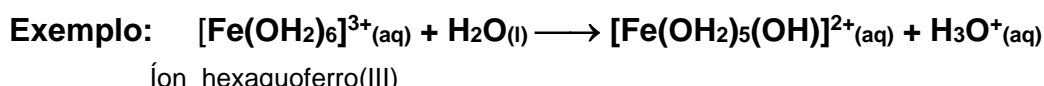
### Tendências periódicas em acidez de Brønsted

A discussão se limitará às soluções aquosas. A maior classe de ácidos em água consiste de espécies que doam prótons de um **grupo OH** ligado a um átomo central.

**Próton ácido:** próton doável do grupo OH, assim chamado para que se possa distingui-lo de outros prótons presentes na molécula, tais como os prótons metálicos não ácidos em  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Há três classes de ácidos a considerar:

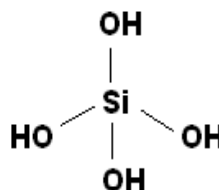
1. **Aquo-ácido:** o próton ácido está em uma molécula de água coordenada a um íon metálico central.



Comuns para átomos centrais com baixo número de oxidação dos metais do bloco “s” e “d” e os da esquerda do bloco “p”.

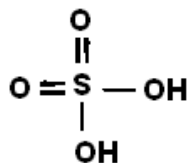
2. **Hidroxo-ácido:** o próton ácido está em um grupo hidroxílico sem um grupo **oxo** vizinho (=O).

**Exemplos:**  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{B}(\text{OH})_3$ .



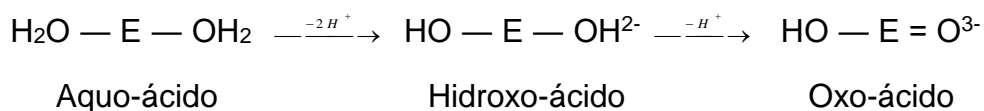
3. **Oxo-ácido:** o próton ácido está no grupo hidroxila com um grupo **oxo** ligado ao mesmo átomo central.

**Exemplo:**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$ ).



Comuns onde o elemento central encontra-se em estado de oxidação alta, além de elementos da direita do bloco p com número oxidação intermediário. Ex.  $\text{HClO}_2$ .

As três classes de ácidos podem ser consideradas como estágios sucessivos na desprotonação de um aquo-ácido:



### Aquo-ácidos

Tendência periódica na força dos aquo-ácidos

**A força dos aquo-ácidos aumenta com o aumento da carga positiva sobre o átomo central e com a diminuição de seu raio.**

Esta variação pode ser racionalizada em alguma extensão em termos de um **modelo iônico**.

**Modelo iônico:** quanto maior a relação  $Z^2/r$ , mais forte o aquo-ácido.

Íons aquo de elementos que formam **sólidos iônicos** (principalmente aqueles do bloco s) possuem valores de  $\text{pK}_a$  que se correlacionam bem com o modelo iônico.

Vários íons do bloco d (tais como  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ) apresentam valores de  $\text{pK}_a$  razoavelmente próximos dos apresentados pelo modelo iônico, mas muitos íons (particularmente aqueles com  $\text{pK}_a$  baixo, correspondendo a uma força ácida elevada) desviam marcadamente do modelo.

Este desvio indica que o íon metálico repele o próton mais fortemente do que o previsto pelo modelo iônico.

As ligações M-ligante (OH<sub>2</sub>) neste caso têm um considerável **caráter covalente**, estando assim a carga positiva deslocalizada sobre a molécula como um todo.

O **caráter covalente** aumenta da **esquerda para a direita através do período e para baixo no grupo**, assim, íons aquo de metais pesados do bloco d tendem a ser fortemente ácidos.

**Exercício:** Avalie a tendência na acidez  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+} < [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+} < [\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \approx [\text{Hg}(\text{OH}_2)_n]^{2+}$ .

**Resposta:** O ácido mais fraco é o complexo Fe<sup>2+</sup>, por causa de seu raio relativamente grande e de sua carga baixa. O aumento da carga para 3+ aumenta a força ácida. A maior acidez do Al<sup>3+</sup> se deve ao seu raio menor. O íon anômalo na série é o complexo de Hg<sup>2+</sup>. Este complexo reflete o fracasso do modelo iônico; neste complexo, há uma grande transferência de carga positiva ao oxigênio como resultado da ligação covalente.

### Tendência na força dos oxo-ácidos

**(a) Oxo-ácidos simples:** são os ácidos mononucleares, que contém somente o elemento central diferente do H e O. São formados pelos elementos eletronegativos localizados no canto superior direito da tabela periódica e por outros elementos em estado de oxidação elevados. Eles incluem **H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**.

A força dos oxo-ácidos mononucleares pode ser sistematizada pelo uso de duas regras empíricas definidas por Linus Pauling:

1. Para o oxo-ácido O<sub>p</sub>E(OH)<sub>q</sub>,  $\text{pK}_a \approx 8 - 5p$ . Onde p é o número de grupo oxo e q o número de hidroxila.
2. Os valores sucessivos de pK<sub>a</sub> de ácidos polipróticos (aqueles com q > 1), aumentam em 5 unidades para cada transferência de próton sucessiva.

Os hidroxio-ácidos neutros com p = 0 têm pK<sub>a</sub> ≈ 8,

Ácidos com **um grupo oxo** têm pK<sub>a</sub> ≈ 3, e

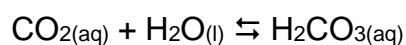
Ácidos com **dois grupos oxo** têm pK<sub>a1</sub> ≈ -2.

**Exemplo:** ácido sulfúrico,  $O_2S(OH)_2$  tem  $p = 2$  e  $q = 2$ .

$pK_{a1} \approx 8 - (5 \times 2) \approx -2$  ( significando um ácido forte)

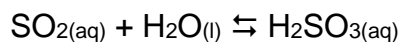
$pK_{a2} \approx -2 + 5 \approx +3$ , o qual está razoavelmente próximo ao valor experimental de 1,9.

Um uso interessante das regras de Pauling é detectar anomalias estruturais. Por exemplo, **o ácido carbônico,  $H_2CO_3$  ou  $OC(OH)_2$** , é normalmente conhecido como tendo  $pK_{a1} = 6,4$ , mas as regras predizem  $pK_{a1} = 8 - (5 \times 1) = 3$ . A baixa acidez anômala indicada pelo valor experimental é o resultado de tratar a concentração de  $CO_2$  dissolvido como se todo ele fosse  $H_2CO_3$ . Entretanto, no equilíbrio



Somente cerca de 1% de  $CO_2$  dissolvido está presente como  $H_2CO_3$ ; assim a concentração real do ácido é muito menor do que a concentração de  $CO_2$  dissolvido. Quando esta diferença é considerada, o valor de  $pK_{a1}$  verdadeiro é cerca de 3,6, como as regras de Pauling predizem.

O valor experimental  $pK_{a1} = 1,8$  informado para o ácido sulfuroso,  $H_2SO_3$ , sugere outra anomalia, esta vez atuando na direção oposta. De fato, estudos espectroscópicos falharam para detectar a molécula  $OS(OH)_2$  em solução, e a constante de equilíbrio para é menor do que  $10^{-9}$ .



O equilíbrio de  $SO_2$  dissolvido é complexo, e uma análise simples é imprópria.

Os valores de  $pK_a$  de  $CO_2$  e de  $SO_2$  aquoso chamam a atenção para um ponto importante: **nem todos os óxidos não metálicos reagem totalmente com a água para formar ácidos.**

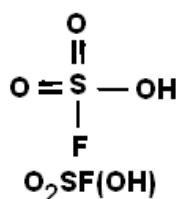
**Exemplo:** Identifique as fórmulas estruturais que são compatíveis com os seguintes valores de  $pK_a$ :  $H_3PO_4$ , 2,12;  $H_3PO_3$ , 1,8;  $H_3PO_2$ , 2,0.

**Resposta:** Os três valores estão no intervalo em que a primeira regra de Pauling associa a um grupo oxo. Esta observação sugere as fórmulas  $(OH)_3P=O$ ,  $(OH)_2HP=O$  e  $(OH)H_2P=O$ . A segunda e a terceira fórmulas são derivadas da primeira, substituindo a ligação  $-OH$  pela ligação  $-H$  no átomo de P.

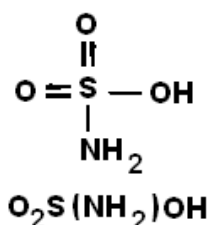


### (b) Oxo-ácidos substituídos

Formados quando há a substituição de um ou mais grupos hidroxilas (OH) de um oxo-ácido. Exemplos: ácido fluorossulfúrico,  $\text{HFSO}_3$  ou  $\text{O}_2\text{SF}(\text{OH})$ , e ácido aminossulfúrico,  $\text{H}(\text{NH}_2)\text{SO}_3$  ou  $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)\text{OH}$ .



No ácido fluorossulfúrico, pelo fato do flúor ser altamente eletronegativo, ele retira elétrons do átomo central de S e confere ao S uma carga positiva maior. Como resultado, o ácido substituído é um ácido mais forte do que o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

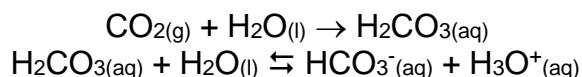


No ácido aminossulfúrico o grupo  $\text{NH}_2$ , que tem par eletrônico solitário, pode doar densidade eletrônica ao S pela ligação  $\pi$ . Esta transferência de carga reduz a carga positiva do átomo central e enfraquece o ácido.

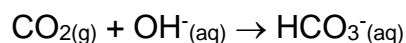
### Oxido binários

**Óxidos:** obtidos pela desprotonação de aquo-ácidos e oxo-ácidos. Esta abordagem enfatiza as propriedades ácidas e básicas dos óxidos e suas correlações com a localização do elemento na tabela periódica.

**Óxido ácido:** é aquele que, sob dissolução aquosa, se liga a uma molécula de água e libera um próton para a vizinhança do solvente.

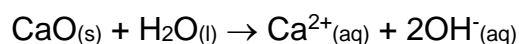


**Pode também ser definido como:** um óxido que reage com uma base em solução aquosa.

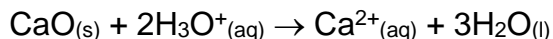


**São em grande parte covalentes** e normalmente formados pelos não metais do bloco p e alguns metais do bloco d em elevado estado de oxidação.

**Óxido básico:** é um óxido para o qual um próton é transferido quando ele se dissolve em água.



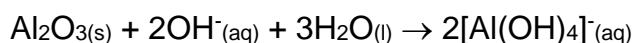
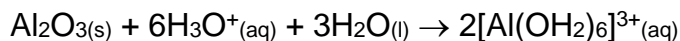
Pode também ser definido como: um óxido que reage com um ácido em solução aquosa.



**São em grande parte iônicos** e formados por metais do bloco s e alguns do bloco d com números de oxidação baixos.

**Óxido anfótero:** é um óxido que reage com ácidos e bases.

**Exemplo:** O óxido de alumínio reage com ácidos e com álcalis



O anfoterismo é observado nos elementos mais leves do grupo 2 e 13, como no BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ele é também observado para alguns dos elementos do bloco d em estados de oxidação elevados, tais como TiO<sub>2</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e em alguns dos elementos mais pesados dos grupos 14 e 15, como SnO<sub>2</sub> e Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A figura 4.2 mostra a localização dos elementos que, em seus estados de oxidação característicos do grupo, possuem óxidos anfóteros. Eles localizam-se na fronteira entre os óxidos ácidos e os básicos, e desta forma servem como um guia importante para o caráter metálico e não-metálico de um elemento.

O início do anfoterismo correlaciona-se com um grau significativo de **caráter covalente** nas ligações formadas pelos elementos, seja porque o íon metálico é fortemente polarizante (como para o Be) seja porque o metal está polarizado pelo átomo de oxigênio ligado a ele (como para o Sb).

Um assunto importante no bloco d é o número de oxidação necessário para o anfoterismo. A figura 4.3 mostra o número de oxidação para que um elemento localizado na primeira linha do bloco d tenha um óxido anfótero. Vemos que, à esquerda do bloco, do titânio ao manganês e talvez ao ferro, o estado de oxidação +4 é anfótero. À direita do bloco, o anfoterismo ocorre em números de oxidação mais baixos: os estados de oxidação +3 para o cobalto e o níquel e + 2 para o cobre e o zinco são completamente anfótero. Em resumo:

**A fronteira entre os metais e os não metais na tabela periódica se caracteriza pela formação de óxidos anfóteros; o anfoterismo também varia de acordo com o estado de oxidação do elemento.**

**Exemplo:** Em um sistema tradicional de análise qualitativa, uma solução de íons metálicos é oxidada e então amônia aquosa é adicionada para elevar o pH. Os íons  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{V}^{3+}$  precipitam-se como óxidos hidratados. A adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NaOH}$  torna a dissolver os óxidos de Al, Cr e de V. Discuta estas etapas em relação à acidez dos óxidos.

Resposta: Quando o número de oxidação é +3, todos os óxidos metálicos são suficientemente básicos para serem insolúveis em uma solução de  $\text{pH} = 10$ . O alumínio (III) é anfótero e torna a dissolver-se em base forte para originar íons aluminatos,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . O vanádio (III) e o cromo (III) são oxidados pela  $\text{H}_2\text{O}_2$  para originar íons vanadilos,  $[\text{VO}_4]^{3-}$ , e íons cromatos,  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ , que são os anions derivados dos óxidos ácidos  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{CrO}_3$ , respectivamente.

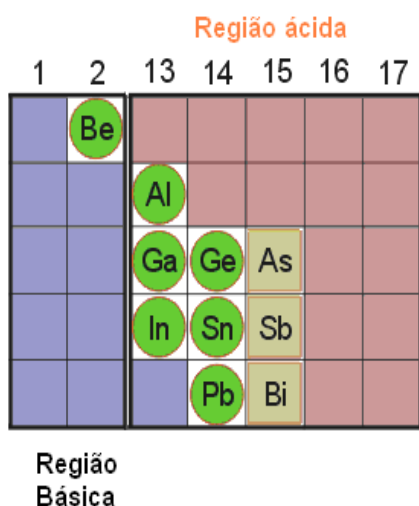


Figura 4.2: Os elementos marcados com círculos têm óxidos anfóteros mesmo em seus estados de oxidação mais elevados. Os elementos marcados com caixa têm óxidos ácidos em seus estados de oxidação mais elevados e óxidos anfóteros em estados de oxidação mais baixos.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

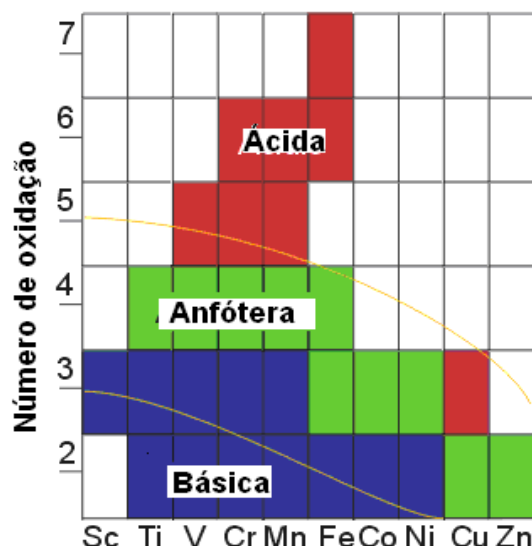
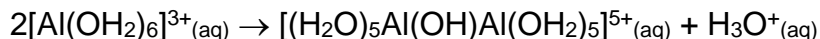


Figura 4.3: A influência do número de oxidação no caráter ácido-base de óxidos de elementos na primeira linha do bloco d. Os estados de oxidação ácidos principais são mostrados em vermelho. Os estados de oxidação básicos principais, em azul escuro. Os estados de oxidação limitados pelas duas curvas são anfóteros.  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

### Formação de compostos polioxo

Um dos aspectos mais importantes da reatividade de ácidos contendo o grupo OH é a formação de polímeros a partir de reação de condensação.

**Policátion:** polímero formado a partir de um aquo-cátion simples pela perda de  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

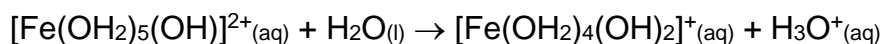


À medida que o pH de uma solução é elevado, geralmente os íons aquo-cátions de metais que têm óxidos básicos ou anfóteros sofrem polimerização e precipitação.

Os dois exemplos mais comuns são polímeros formados pelo Fe(III) e pelo Al(III), ambos abundantes na crosta terrestres.

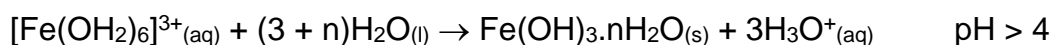
Em solução ácida, ambos formam íons hexaquo octaédricos,  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  e  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ .

Na região entre a existência de íons aquo e a ocorrência de precipitação o íon ferro(III) pode formar:



:

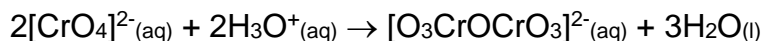
:



Os polímeros precipitados, que são freqüentemente de dimensões coloidais, cristalizam lentamente para estabilizar as formas minerais.

Hoje, acredita-se que os policátions podem ser as espécies tóxicas mais importantes lixiviadas pela chuva ácida em lagos e solos.

**Poliânion:** polímero formado a partir de oxo-ânions pela protonação de um átomo de oxigênio e sua separação como água:



Formam polioxoânions os óxidos ácidos de elementos mais leves do bloco d com números de oxidação elevados e alguns não metais.

Tal polimerização é importante para **V(V)**, **Mo(VI)**, **W(VI)**, e (menos) para **Nb(V)**, **Ta(V)** e **Cr(VI)**.

Uma solução formada pela dissolução do óxido anfótero  $\text{V}_2\text{O}_5$  em uma solução fortemente básica é incolor, e a espécie dominante é o íon tetraédrico  $[\text{VO}_4]^{3-}$ .

Diminuindo-se gradativamente o pH a solução passa por uma série de cores mais intensas, do laranja ao vermelho. Esta seqüência indica uma série complexa de condensação e hidrólise que produzem íons incluindo  $[V_2O_7]^{4-}$ ,  $[V_3O_9]^{3-}$ ,  $[V_4O_{12}]^{4-}$ ,  $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$  e  $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ .

A solução fortemente ácida é de cor amarelo-pálido e contém o íon hidratado  $[VO_2]^+$ .

A importância dos ânions polioxo pode ser julgada pelo fato de que eles respondem pela maior parte da massa de oxigênio na crosta terrestre, pois incluem quase todos os minerais silicatados. Eles também incluem os polímeros fosfatos (tal como a adenosina trifosfato, ATP), usados para armazenar energia em células vivas.

### 4.3 O Conceito de Lewis

A definição de Bronsted-Lowry de ácidos e bases é mais geral que a definição de Arrhenius, porque remove a restrição de se só referir a reações em solução aquosa. Além do mais, o conceito de Bronsted-Lowry ainda é restrito em sua finalidade, pois limita a discussão do fenômeno ácido-base a reações de transferência de próton.

Uma teoria mais abrangente de acidez foi introduzida por G.N.Lewis em 1923 e que define ácido e base com:

**Ácido:** é uma substância que atua como receptora de par eletrônico.

**Base:** é uma substância que atua como doadora de par eletrônico.

Simbolizamos um ácido de Lewis por **A** e uma base de Lewis por **:B**, freqüentemente omitindo quaisquer outros pares de elétrons que possam estar presentes. A reação fundamental dos ácidos e das bases de Lewis é a formação de complexo (ou aduto),  $A-B$ , onde A e :B unem-se, compartilhando o par eletrônico fornecido pela base..

**Exemplo:**

$$A + :B \rightarrow A:B (A-B)$$

$$H^+ + :NH_3 \rightarrow NH_4^+$$

ac    ba

## Exemplos de ácidos e bases

### São ácidos de Lewis:

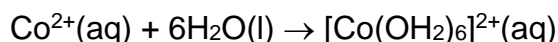
#### 1. Todos os ácidos de Brønsted Lowry.

Um próton é um ácido de Lewis porque ele pode se fixar a um par eletrônico, como na formação de  $\text{NH}_4^+$  a partir do  $\text{NH}_3$ .

#### 2. Todos os cátions.

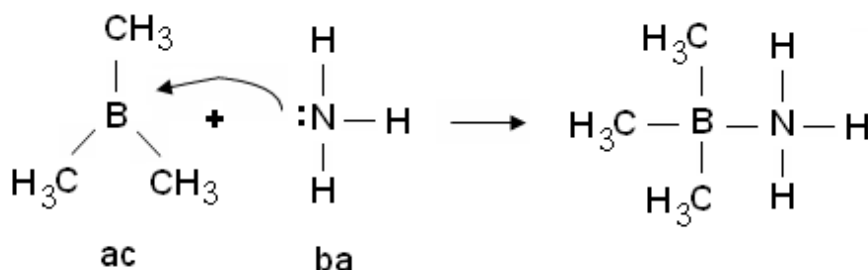
Um cátion metálico pode ligar-se a um par eletrônico fornecido por uma base em um composto de coordenação.

**Exemplo:** a hidratação de  $\text{Co}^{2+}$ , na qual pares solitário de  $\text{H}_2\text{O}$  (atuando como uma base de Lewis) são doados ao cátion central para originar  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ . Deste modo, o cátion é o ácido de Lewis.



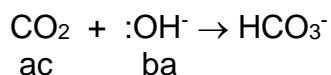
#### 3. Todos os compostos cujo átomo central não tem o octeto completo.

**Exemplo:** é o  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ , que pode aceitar o par solitário do  $\text{NH}_3$  e de outros doadores.



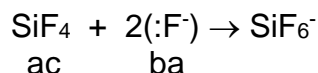
#### 4. Moléculas ou íons com o octeto completo que podem rearranjar seus elétrons de valência e aceitar um par de elétrons adicional.

**Exemplo:**  $\text{CO}_2$  atua como um ácido de Lewis quando da formação do  $\text{HCO}_3^-$  aceitando um par eletrônico de um átomo de O no íon  $\text{OH}^-$ :



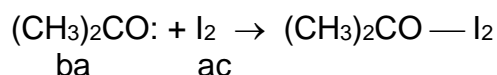
#### 5. Moléculas ou íons que podem expandir seu octeto ao aceitar um par de elétrons.

**Exemplo:** formação do complexo  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ , quando dois íons  $\text{F}^-$  (as bases de Lewis) ligam-se ao  $\text{SiF}_4$  (o ácido).



**6. Molécula de camada completa pode ser capaz de usar um dos orbitais moleculares antiligantes não ocupados para acomodar um par de elétrons que entra.**

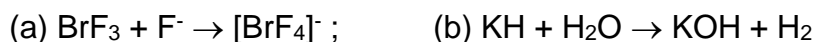
**Exemplo:** A acetona (propanona) atua como uma base e doa um par solitário de elétrons do O para um orbital antiligante vazio da molécula de I<sub>2</sub>, que deste modo atua como um ácido.



**São bases de Lewis:**

1. Todos os ânions. Exemplos: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, etc...
2. Todos os compostos cujo átomo central possua um ou mais pares de elétrons não compartilhados. Exemplo: H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, ...

**Exemplo:** Identifique os ácidos e as bases de Lewis nas reações:

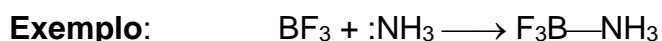
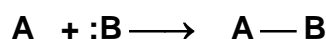


**Resposta:** (a) o ácido BrF<sub>3</sub> adiciona a base :F<sup>-</sup>. (b) o complexo hidreto iônico KH fornece a base H<sup>-</sup> para deslocar o ácido H<sup>+</sup> da água e originar H<sub>2</sub> e KOH, onde a base OH<sup>-</sup> está combinada com um ácido fraco K<sup>+</sup>.

**Reações ácido-base de Lewis**

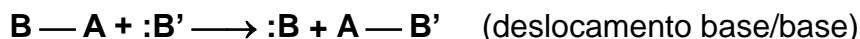
Ácidos e bases de Lewis sofrem uma variedade de reações características. Vamos aqui revisar algumas destas reações.

1. **Formação de complexo:** reação ácido-base mais simples que ocorre em fase gasosa ou em solvente não-coordenantes.



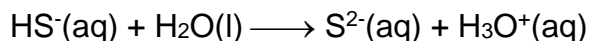
Neste caso, o NH<sub>3</sub> funciona como base e o BF<sub>3</sub>, como ácido. Quando a neutralização ocorre, é formada uma ligação covalente coordenada.

**2. Reações de deslocamento:** uma base ou ácido de Lewis é deslocado por outro da mesma espécie.



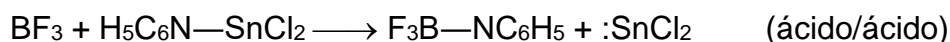
**Exemplo:**  $(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{BF}_3 + :\text{NC}_6\text{H}_5 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{F}_3\text{B}-\text{NC}_6\text{H}_5$  (base/base)

Todas as reações de Brønsted de transferência de próton são deste tipo, como em

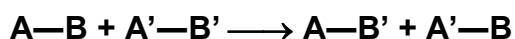


Nesta reação, a base de Lewis  $\text{H}_2\text{O}$  desloca a base de Lewis  $\text{S}^{2-}$  de seu complexo com o ácido  $\text{H}^+$ .

O deslocamento de um ácido por outro também é possível, como na reação



**3. Reações de duplo deslocamento:** também chamada de reação de metátese, é a troca de sócios.



O deslocamento da base  $:\text{B}$  pela  $:\text{B}'$  é acompanhada pela extração de  $:\text{B}$  pelo ácido  $\text{A}'$ .

**Um exemplo** é a reação



Aqui, a base  $\text{Br}^-$  desloca  $\text{I}^-$ , e a extração é acompanhada de uma rede iônica incorporando o ácido  $\text{Ag}^+$ .

#### 4.4. Ácidos e bases duros e moles

Nas discussões sobre forças de ácido e bases de Brønsted o receptor chave foi o **próton ( $\text{H}^+$ )**.

Na teoria de Lewis, existe uma variedade de receptores muito maior e desta forma uma grande quantidade de fatores influencia a força destes ácidos e bases. Assim, para se entender melhor as interações de ácidos e bases formados pelos elementos distribuídos ao longo da tabela periódica necessita-se considerar duas classes de substâncias que são:

**Ácidos e bases duros**

**Ácidos e bases moles.**



Esta classificação foi introduzida por R.G.Pearson e é uma generalização da distribuição dos elementos em duas outras classes (identificadas por Ahland Chatt e Davies) chamadas:

**Classe a (duros)**

**Classe b (moles)**

Estas classes se diferenciam pela ordem oposta das forças pelas quais elas formam complexos com íons haleto atuando como base. A “força” será medida pela constante de equilíbrio,  $K_f$ , para a formação do composto. Assim,

- **Ácidos duros ligam-se na ordem:  $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$**
- **Ácidos moles ligam-se na ordem  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$**

A figura 4.4 mostra as tendências em  $K_f$  para a formação de complexos com uma variedade de bases de íons haleto.

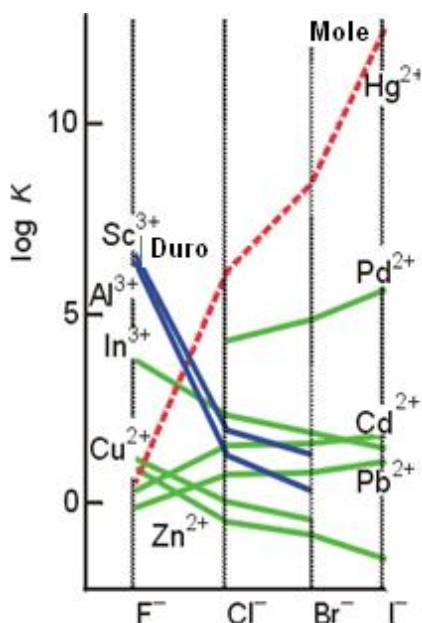


Figura 4.4: Tendências nas constantes de estabilidade e a classificação de cátions como “duros”, de fronteira e “moles”. Íons de fronteira são indicados por linhas verdes e podem ser de fronteira “mole” ou de fronteira “duro”.

Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

As constantes de equilíbrio aumentam abruptamente do  $F^-$  para o  $I^-$  quando o ácido é  $Hg^{2+}$ , indicando que o  $Hg^{2+}$  é um ácido “mole”.

A tendência é menos abrupta, mas na mesma direção, para  $Pb^{2+}$ , que indica que este íon é um ácido “mole” de fronteira.

A tendência é na direção oposta para o  $Zn^{2+}$ ; assim, este íon é um ácido “duro” de fronteira.

Para o  $\text{Al}^{3+}$  as constantes de equilíbrio aumentam abruptamente do  $\text{I}^-$  para o  $\text{F}^-$  logo ácido “duro”, isto é, a força de ligação aumenta à medida que o **parâmetro eletrostático**,  $\xi = z^2/r$ , **do ânion aumenta**, de acordo com o modelo iônico de ligação.

Para o  $\text{Hg}^{2+}$ , a força de ligação aumenta com o aumento da **polarizabilidade do ânion**.

Estas duas correlações sugerem que:

- **cátions de ácidos “duros” formam complexos nas quais as interações Coulômbicas simples são dominantes.**
- **Cátions de ácidos “moles” formam complexos onde a ligação covalente é importante.**

Uma classificação similar pode ser aplicada aos ácidos e às bases moleculares neutras.

Por exemplo, o ácido de Lewis fenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , forma um complexo mais estável ao ligar-se com o dietileter,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ : do que ao dietiltioeter,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ .

Este comportamento é análogo à preferência do  $\text{Al}^{3+}$  para o  $\text{F}^-$  em relação ao  $\text{Cl}^-$ .

Ao contrário, o ácido de Lewis  $\text{I}_2$  forma um complexo mais estável com o  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ :

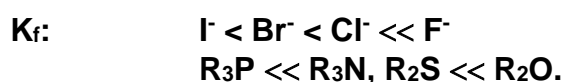
Podemos concluir que: **o fenol é “duro enquanto o  $\text{I}_2$  é “mole”**.

Em geral:

Ácidos “moles” são identificados por sua preferência em ligarem-se aos átomos básicos mais pesados dentro de um grupo:



Ácidos “duros” são identificados por sua preferência em ligarem-se aos átomos básicos mais leves dentro de um grupo:



A partir da definição de dureza, conclui-se que:

- **Ácidos “duros” tendem a ligarem-se a bases duras.**
- **Ácidos “moles” tendem a ligarem-se a bases moles.**

Quando as espécies são analisadas com estas regras em mente, é possível identificar a classificação resumida na tabela 1.

## A interpretação de dureza

As interações entre ácidos e bases “duros” são predominantemente **eletrostáticas**;

As interações entre ácidos e bases “moles” são predominantemente **covalentes**.

Tabela 1 A classificação de ácidos e bases de Lewis\*

	“Duros”	Fronteira	“Moles”
Ácidos	H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> SO <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> SO <sub>2</sub> , BBr <sub>3</sub>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup> Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> BH <sub>3</sub>
Bases	F <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , O <sub>2</sub> <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	<u>NO</u> <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N, <u>SCN</u> <sup>-</sup>	H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup> , <u>CN</u> <sup>-</sup> , <u>CO</u> , I <sup>-</sup> <u>SCN</u> <sup>-</sup> , R <sub>3</sub> P, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> R <sub>2</sub> S

\*O elemento sublinhado é o sítio de fixação ao qual a classificação se refere.

Embora o tipo de formação da ligação seja a razão principal para a distinção entre as duas classes, não devemos esquecer que existem outras contribuições para a energia de Gibbs da formação de complexo e conseqüentemente para a constante de equilíbrio. Entre estas contribuições, estão:

1. O arranjo dos substituintes do ácido e da base, que pode ser necessário para permitir a formação do complexo.
2. A repulsão estérica entre os substituintes nos ácidos e nas bases.
3. A competição com o solvente em reações em solução.

## Conseqüências químicas da dureza

Os conceitos de dureza e de maciez ajudam a racionalizar grande parte da química inorgânica. Por exemplo:

- São úteis para escolher as condições preparatórias e prever as direções das reações, além de ajudar-nos a racionalizar reações de duplo deslocamento.
- São relevantes para se entender a distribuição terrestre dos elementos e explicar certos aspectos da classificação de **Goldschmidt** usada em geoquímica. Duas das classes são:

**Os elementos litofílicos:** encontrados na crosta terrestre (litosfera) em silicatos e incluem o lítio, o magnésio, o titânio, o alumínio e o cromo

(assim como os seus cátions). São “duros” e se encontram associados a base dura  $O^{2-}$ .

**Os elementos calcofílicos:** encontrados em combinação com minerais sulfetos (e selenetos e teluretos), e incluem o cádmio, o chumbo, o antimônio e o bismuto (assim como os seus cátions). São “moles” e se encontram associados com a base “moles”  $S^{2-}$  (ou  $Se^{2-}$  e  $Te^{2-}$ ).

Os cátions de zinco são “duros” e de fronteira, mas mais “moles” do que o  $Al^{3+}$  e o  $Cr^{3+}$ ; o zinco também é freqüentemente encontrado como sulfeto.

- Ajudam a sistematizar muitas reações em sólidos e em soluções de sais fundidos. Essas reações envolvem freqüentemente a transferência de um ânion básico (tipicamente  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$  ou  $Cl^-$ ) de um centro catiônico ácido para um outro. Por exemplo:

A reação de  $CaO$  com  $SiO_2$  para originar o sal de  $Ca^{2+}$  do poliânion  $[SiO_3]_n^{2-}$  pode ser considerado uma transferência da base  $O^{2-}$  do ácido fraco  $Ca^{2+}$  para um ácido mais forte “ $Si^{4+}$ ”. Esta reação é um modelo para a formação da escória, que é usada para remover silicatos da fase de ferro fundido durante a redução de minério de ferro em alto-forno, e a flutuação da escória no topo do ferro é um microcosmo da divisão da terra em centro/manto/crosta.

Ânions poliatômicos podem conter átomos doadores de diferentes durezas. Por exemplo:

O íon  $SCN^-$  é uma base devido ao átomo **N** mais “duro” e o átomo de **S** mais “mole”. O íon liga-se ao átomo de **Si** “duro” através do **N**. Entretanto, com um ácido “mole” tal como um íon metálico em um estado de oxidação baixo, o íon liga-se através do **S**. Exemplo: Platina (II) forma **Pt-SCN** no complexo  $[Pt(SCN)_4]^{2-}$

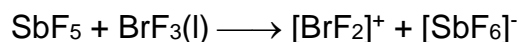
#### 4.5 Solventes ácidos e básicos

A maioria dos solventes é receptora ou doadora de par eletrônico; conseqüentemente, **são ácidos ou bases de Lewis**. As conseqüências químicas da acidez ou basicidade do solvente são consideráveis, elas ajudam a esclarecer as diferenças entre as reações no meio aquoso e não-aquoso. Assim,

**A reação de deslocamento** freqüentemente ocorre quando um soluto se dissolve em um solvente,

**E as reações subseqüentes da solução** também são normalmente de deslocamento ou de duplo deslocamento.

Exemplo: quando o pentafluoreto de antimônio dissolve em trifluoreto de bromo, a seguinte reação de deslocamento ocorre:



Na reação, o ácido forte de Lewis  $\text{SbF}_5$  abstrai  $\text{F}^-$  do  $\text{BrF}_3$ .

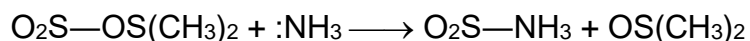
Um exemplo mais familiar ocorre segundo a teoria de Brønsted. O **ácido ( $\text{H}^+$ )** é sempre considerado como complexado com o solvente, como em  $\text{H}_3\text{O}^+$  se o solvente é a água, e as reações são tratadas como a transferência do ácido, o próton, de uma molécula de solvente básico à uma outra base.

### Solventes básicos

São comuns; eles podem formar complexos com o soluto e participar nas reações de deslocamento.

A maioria dos solventes polares bem conhecidos, incluindo **a água, o álcool, o éter, as aminas, o dimetilssulfóxido (DMSO,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ), a dimetilformamita (DMF,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ ), e a acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), são bases “duras” de Lewis.**

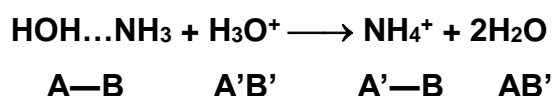
Exemplo: O **DMSO** é um solvente bidentado, que é “duro” quando o **átomo doador é o oxigênio** e é “mole” se o **átomo doador é o enxofre**. Reações ácido-base neste solvente são geralmente de deslocamento:



### Solventes ácidos e neutros

A ligação de hidrogênio pode ser considerada um exemplo da formação de complexo. A “reação” é entre  **$\text{A—H}$  (o ácido de Lewis) e  $\text{:B}$  (a base de Lewis)** originando o complexo convencionalmente simbolizado por  **$\text{A—H...B}$** .

Conseqüentemente, muitos solutos que formam ligações do tipo hidrogênio com um solvente podem ser dissolvidos em virtude da formação de complexos. Como conseqüência, uma molécula ácida do solvente é deslocada quando a transferência de prótons ocorre:



**SO<sub>2</sub> líquido** é um bom solvente ácido “mole”, útil para dissolver a base “mole” benzeno.

**Hidrocarbonetos insaturados** podem atuar como ácidos ou bases de Lewis, empregando seus orbitais de fronteira  $\pi$  e  $\pi^*$ .

**Hidrocarbonetos saturados** atuam como solventes neutros.

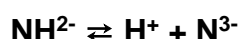
**Alcanos** com substituintes eletronegativos, como os haloalcanos (isto é, CHCl<sub>3</sub>) possuem pelo menos um átomo de hidrogênio com significativo caráter ácido.

#### 4.6. Alguns solventes não aquosos

A água é uma das substâncias químicas mais abundantes na natureza e serve como um bom solvente para muitas outras, tanto iônicas, como moleculares. A preocupação do químico com as reações em sistemas aquosos advém da grande disponibilidade da água como solvente e, particularmente, nos dias atuais, do reconhecimento da importância da água como um meio no qual ocorrem às reações bioquímicas. Entretanto, a água não é única em suas propriedades de solvente, e que muitas reações em outros solventes podem ser vistas como análogas às reações que ocorrem em meio aquoso.

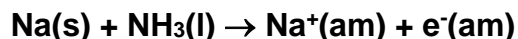
#### Amônia líquida( ponto de ebulição -33°C)

- Além da água, é o solvente que mais largamente tem sido usado.
- A temperatura ambiente e a pressão atmosférica é gás.
- Pode ser classificada como **solvente básico duro forte**, apresentando grande habilidade para coordenar ácidos do **bloco d e prótons**.
- Sofre pequeno grau de autoionização, produzindo os seguintes íons:



- Devido apresentar constante dielétrica ( $\epsilon_r = 22$ ) mais baixa do que a da água, muitos sais de cátions de metais alcalinos ligados a ânions grandes são razoavelmente solúveis neste solvente.
- É melhor solvente de substâncias orgânicas do que a água.

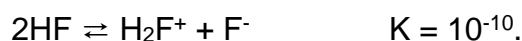
- Uma das reações mais notáveis é resultante da dissolução de metais alcalinos. O metal é ionizado, dando “**elétrons solvatados**”



- As soluções azuis sobrevivem por longo tempo a baixa temperatura, mas decompõem-se lentamente para originar hidrogênio e amideto de sódio,  $\text{NaNH}_2$ .

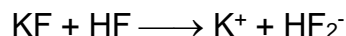
### Ácido fluorídrico líquido (ponto de ebulição 19,5 °C)

- É um solvente ácido com considerável acidez de Brønsted e uma constante dielétrica comparável com a da água.
- É um bom solvente para substâncias iônicas. Entretanto, sua alta reatividade e toxicidade, apresentam problemas práticos, incluindo sua habilidade em atacar o vidro. Na prática, é usualmente utilizado em frascos de politetrafluoroetileno e policlorotrifluoroetileno.
- Embora a base conjugada do HF seja formalmente  $\text{F}^-$ , a habilidade de HF para formar ligações de hidrogênio fortes com o  $\text{F}^-$ , leva a se melhor representar a base conjugada como  $\text{FHF}^-$ .
- Medidas de condutividade indicam um grau relativamente alto de autoionização:



- Se crer que o processo de dissolução neste solvente se apresente por quatro diferentes mecanismos:

#### 1) Dissolução em íons:

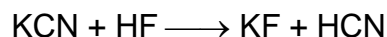


#### 2) Adição do solvente ao soluto, seguido de dissociação para dar íons

fluoretos:



#### 3) Substituição química do anion pelo íon $\text{F}^-$ , como em:



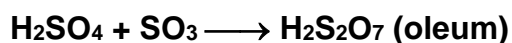
#### 4) Reações químicas implicando mais do que simples substituição, tal como:



- Existem poucas substâncias que agem como ácido frente ao HF, isto é, que atuam como aceitadores de íons  $F^-$  e que provocam aumento da concentração de  $H_2F^+$ .
- Doadores de prótons:  $HPF_6$ ,  $HOOSF_6$  e o  $HSbF_6$  (+ forte).
- Aceitadores de íons  $F^-$ :  $BF_3$ ,  $SbF_5$ ,  $BrF_5$ ,  $TiF_4$  e  $TaF_5$ .

### Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ )

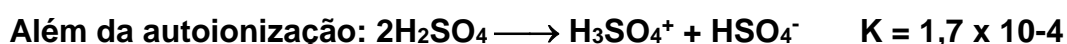
- É um ácido de enorme importância industrial e fabricado em maior quantidade que qualquer outro.
- Puro é um líquido incolor que se obtém adicionando  $SO_3$  à solução 18 M (98%), em quantidade suficiente para reagir com a água.
- O ácido sulfúrico fumegante (oleum) é formado pela adição de  $SO_3$  ao ácido sulfúrico 100% puro.



- O sólido e o líquido são constituídos por tetraedros de  $SO_4$  ligados por pontes de hidrogênio.
- Não é um agente oxidante muito forte, mas é poderoso desidratante de carboidratos e de outras substâncias orgânicas, degradando-as muitas vezes a carbono elementar.



- Os equilíbrios no ácido puro são complexos;



Existem os equilíbrios de hidratação e desidratação, como:



### Dióxido de enxofre líquido ( $SO_2$ )

- Embora seja gás em temperatura e pressão normais se mantém facilmente líquido em frascos apropriados.
- Seus perigosos efeitos fisiológicos e seu odor desagradável limitam o seu uso.



- É um solvente efetivo para substâncias inorgânicas covalentes do que para iônicas. Com poucas exceções, é um excelente solvente para os compostos orgânicos.
- A solubilidade dos haletos de metais alcalinos decresce na seguinte ordem:  
 $I^- > Br^- > Cl^-$ .
- Pode atuar como ácido e base de Lewis. Sua equação de autoionização é:  
 $2SO_2 \longrightarrow SO^{2+} + SO_3^{2-}$ .

#### 4.7 Exercícios.

1. Escreva a equação iônica resultante da neutralização de um ácido e uma base em solução aquosa.

2. Qual a definição de Brønsted-Lowry de ácidos e de base?

3. Empregando a terminologia de Brønsted-Lowry, defina os termos abaixo. De um exemplo para cada um deles.

(a) ácido conjugado; (b) base conjugada; (c) par conjugado ácido-base.

4. O que significa autoionização? Esta pode ser encarada como uma reação ácido-base?

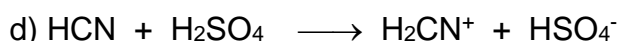
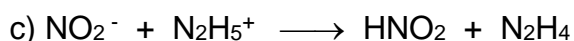
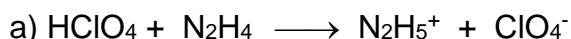
5. Escreva as reações de autoionização para:

(a)  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{NH}_3$ ; (c)  $\text{HCN}$ .

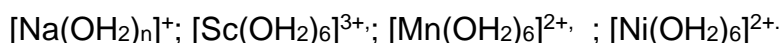
6. Por que o  $\text{HNO}_3$  é um ácido mais forte que o  $\text{HNO}_2$ ?

7. Por que o  $\text{HCl}$  é um ácido mais forte que o  $\text{HF}$ ?

8. Identificar o ácido, a base, o ácido conjugado e a base conjugada em cada uma das seguintes reações:



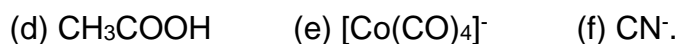
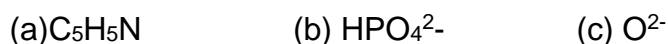
9. Arranje os seguintes íons em ordem crescente de acidez:



10. Identifique a base conjugada correspondente aos seguintes ácidos.



11. Identifique os ácidos conjugados das bases:



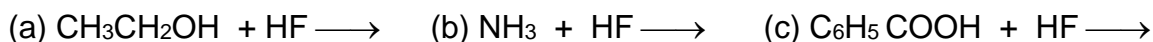
12. Liste as bases  $\text{HS}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{NH}_2^-$  em ordem crescente de afinidade por próton.

13. Qual dos seguintes pares é o ácido mais forte? Dê razões para sua escolha.

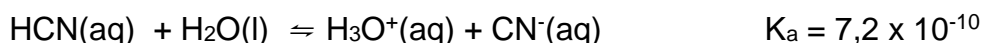
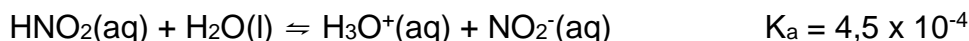


14. Arranje os óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SO}_3$  na ordem de mais ácido, anfótero e mais básico.

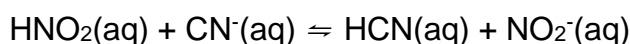
15. Escreva equações de ácido-base de Brønsted balanceada para soluções dos seguintes compostos no HF líquido.



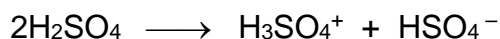
16. Dados (considerando soluções diluídas):



Calcular a constante de equilíbrio, e predizer em qual sentido a reação está deslocada, para a reação abaixo:



17. O ácido sulfúrico concentrado sofre reação de autoionização:



Neste solvente, o ácido acético comporta-se como uma base e o ácido perclórico comporta-se como um ácido. Escreva equações químicas que mostrem o seguinte comportamento:

a) A reação do ácido acético com o solvente

b) A reação do ácido perclórico com o solvente.

c) A reação de neutralização que ocorre quando soluções de ácido acético e ácido perclórico são misturados em ácido sulfúrico.

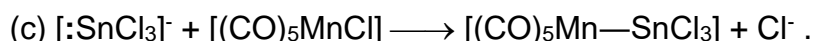
18. Usando as regras de Pauling, predizer os valores de  $\text{p}K_a$  para:



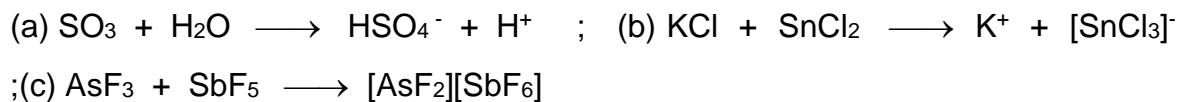
19. Defina os seguintes termos:

(a) ácido de Lewis; (b) base de Lewis.

20. Indicar os ácidos e as bases de Lewis nas reações abaixo:

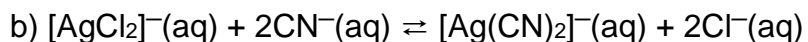
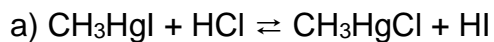


21. Para cada um dos processos seguintes identifique os ácidos e as bases envolvidos e caracterize o processo como formação de complexo ou deslocamento ácido-base. Identifique as espécies que exibem acidez de Brønsted, assim como acidez de Lewis.



22. A dissolução dos silicatos em HF é uma reação ácido-base de Lewis, uma reação ácido-base de Bönsted, ou ambas?

23. Aplicando os conceitos “duro-mole”, responda quais das seguintes reações deverão apresentar uma constante de equilíbrio maior que 1? Até orientação em contrário, considere a fase gasosa ou a solução de hidrocarbonetos a 25°C.



24. Os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ag}^+$  têm raios similares. Qual íon aquoso é o ácido mais forte? Por que?

## CAPITULO 5 – OXIDAÇÃO E REDUÇÃO EM SISTEMAS INORGÂNICOS

### 5.1 Conceitos fundamentais

A definição original de “**oxidação**” afirmava tratar-se de uma reação na qual um elemento reage com o oxigênio e é convertido a um óxido.



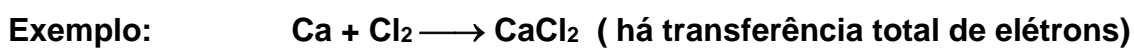
A “**redução**” originalmente significou a reação inversa, ou seja, um óxido de um metal foi convertido a um metal.



Ambos os termos foram generalizados e expressos em **termos de transferência de elétrons e mudança no número de oxidação**.

#### Transferência de elétrons

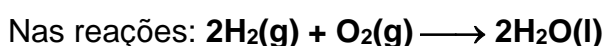
O **ganho de elétrons** por uma espécie química é chamado de **redução** e a sua **perda** é denominada de **oxidação**.



O processo em comum é chamado de **reação redox**.

A espécie que fornece elétrons é o **agente redutor** (ou “reductor”). **Ex. Ca**

A espécie que remove elétrons é o **agente oxidante** (ou “oxidante”). **Ex. Cl<sub>2</sub>**



$\text{C}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ , ocorrem transferência parcial de elétrons.

**H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>** são substâncias covalentes, em que os elétrons das ligações são compartilhados entre os átomos que se ligam em cada molécula. Essas reações são consideradas de **redox**, uma vez que houve alteração nos **números de oxidação** dos elementos envolvidos.

**Número de oxidação** de um átomo é um número que descreve seu estado relativo de oxidação e redução. Não indica, portanto, uma carga iônica real. Não possui significado físico preciso, são muito úteis, não só para reconhecer as reações redox, como para balanceá-las e, muito importante para a sistematização do estudo das propriedades das substâncias.

A transferência de elétrons é freqüentemente acompanhada pela transferência de átomos e é algumas vezes difícil se determinar de onde os elétrons vêm ou para onde vão. Deste modo, é mais seguro – e mais simples – analisar as reações redox utilizando uma série de regras formais expressas em termos de **número de oxidação**.

Assim,

**Oxidação** corresponde a um aumento no número de oxidação de um elemento.

**Redução** corresponde a um decréscimo no número de oxidação.

**Uma reação redox** é uma reação química na qual há mudança no número de oxidação de no mínimo um dos elementos envolvidos.

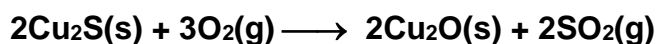
## 5.2 Obtenções de elementos

### Elementos obtidos por redução

Por volta do ano 4000 antes de cristo o cobre e seus minérios já eram extraídos em fornos primitivos pelo processo de **fusão de minério**.

**Fusão de minério:** processos nos quais os minérios são reduzidos por aquecimento com um agente redutor como o carbono (carvão).

Como muitos dos minérios de cobre são **sulfetos**, o processo de fusão é muitas vezes precedido pela conversão do sulfeto a um **óxido** pela sua calcinação ao ar, como na reação:



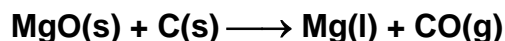
Em aproximadamente 1000 anos antes de cristo, temperaturas mais elevadas puderam ser alcançadas e elementos mais difíceis de serem reduzidos, tal como o ferro, puderam ser extraídos. A idade do ferro então começou. O carbono permaneceu o agente redutor dominante até o final do século dezenove, e metais que necessitavam de maiores temperaturas para a sua produção permaneceram indisponíveis, embora os seus minérios fossem razoavelmente abundantes.

A introdução da **eletrólise**, uma inovação tecnológica do século dezanove, resultou na conversão do alumínio, considerado um metal raro, em um metal principal de construção.

**Eletrólise:** a condução de uma reação não espontânea pela passagem de uma corrente elétrica.

A disponibilidade de corrente elétrica levou a utilização de **fornos elétricos (alto fornos)** que podem alcançar temperaturas muito maiores que as alcançadas em fornos de queima de carvão.

Assim, semelhante ao alumínio, magnésio é um metal do “século vinte”, embora em um dos seus processos de obtenção, o **processo Pidgeon**, a redução eletrotérmica do óxido, emprega carbono como agente redutor.



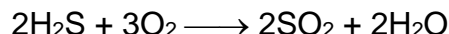
Deste modo,

**Metais são obtidos a partir de seus minérios com o uso de um agente redutor a altas temperaturas ou por eletrólise.**

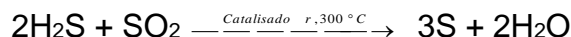
### Elementos obtidos por oxidação

- Os halogênios são os elementos mais importantes.  
A eletrólise da salmoura produz  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{NaOH}$  aquoso, mas não muito  $\text{O}_2$ .  
O  $\text{F}_2$  é preparado por eletrólise de uma mistura anidra de fluoreto de potássio e fluoreto de hidrogênio, um condutor iônico que é fundido acima de  $72^\circ \text{C}$ .  
 $\text{Br}_2$  e  $\text{I}_2$  são obtidos por oxidação química dos seus haletos aquosos com cloro.
- Pelo fato de que o  $\text{O}_2$  está disponível a partir da destilação fracionada do ar, métodos químicos de produção de oxigênio não são necessários.
- O enxofre elementar é produzido pela oxidação de  $\text{H}_2\text{S}$  que é removido do gás natural, através da extração como etanolamina ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ). A oxidação é acompanhada pelo **processo de Claus**, que consiste de dois estágios.

No primeiro, uma parte do sulfeto de hidrogênio é oxidada a dióxido de enxofre:



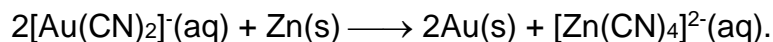
No segundo, este dióxido de enxofre reage na presença de um catalisador com mais sulfeto de hidrogênio:



O catalisador normalmente é  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O processo Claus é ambientalmente correto, pois, caso contrário, seria necessário queimar o tóxico sulfeto de hidrogênio transformando-o no poluente dióxido de enxofre.

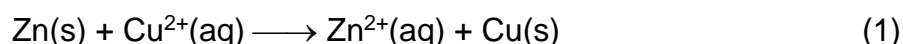
- Os metais obtidos por oxidação são aqueles que ocorrem na forma nativa.

**Exemplo:** o ouro, porque é difícil separar os grânulos de metal em minérios de baixa pureza por simples peneiramento. A dissolução do ouro depende da oxidação, que é favorecida pela complexação com íons  $\text{CN}^-$  para formar  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . Este complexo é então reduzido a metal pela reação com outro metal reativo, tal como o zinco:



### 5.3 Semi-reações redox

Quando uma lamina de zinco é mergulhada numa solução aquosa de sulfato de cobre ela fica rapidamente recoberta por uma camada avermelhada de cobre elementar. Trata-se de uma reação familiar a todos nós, em que o íon  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  é reduzido por  $\text{Zn}(\text{s})$ :



Esse é um processo espontâneo, ou seja, ocorre por conta própria, indicando que os produtos são termodinamicamente mais estáveis do que os reagentes.

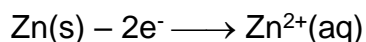
A eq. 1 é exemplo de uma reação redox e pode ainda ser subdividida em equações parciais chamadas **semi-reações**.

Em uma **semi-reação de redução**, uma substância ganha elétrons como em





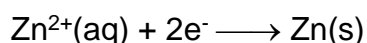
Em uma **semi-reação de oxidação**, a substância perde elétrons, como em



A divisão em semi-reações é somente conceitual e pode não corresponder a uma separação física real dos dois processos.

As espécies **oxidadas** e **reduzidas** em uma semi-reação constituem um **par redox**. Este par é escrito com as espécies oxidadas antes das reduzidas como em **Zn<sup>2+</sup>/Zn e Cu<sup>2+</sup>/Cu**.

É convenção escrever todas as semi-reações como de **redução**. Como uma oxidação é o inverso de uma redução, podemos escrever a segunda das duas semi-reações acima como de redução.



A reação total é, então, a **diferença das duas semi-reações de redução desde que se iguale o número de elétrons de ambas**.

#### 5.4 Potenciais padrão

Pelo fato de que a equação química global é a diferença de duas semi-reações de redução, a energia de Gibbs padrão da reação global é a diferença das energias de Gibbs padrão das duas semi-reações.

A reação global é favorável (no sentido que  $K > 1$ ) na direção que corresponde a um valor negativo de  $\Delta_r G^\ominus$  global resultante.

As energias de Gibbs padrão de reação podem ser medidas montando uma **célula galvânica**.

**Célula galvânica:** uma célula eletroquímica na qual uma reação química é usada para gerar uma corrente elétrica (figura 5.1). Ex. Bateria de automóveis, pilhas de lanterna e de calculadoras.

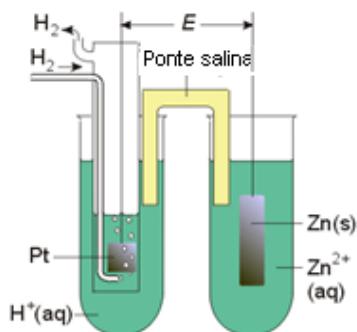


Figura. 5.1 Um diagrama esquemático de uma célula galvânica.

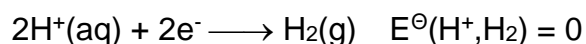
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

A diferença de potencial entre seus eletrodos é então medida, e, se desejado, convertida para a energia de Gibbs usando

$$\Delta_r G = -nFE$$

Para se chegar ao valor do potencial de um eletrodo, deve-se tomar um eletrodo como referência e por comparação se pode obter os potenciais de todos os outros.

O eletrodo escolhido como referência ou padrão é o do **hidrogênio-íon hidrogênio (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>)**, ao qual é atribuído o valor **zero** nas **condições de estado padrão**.



**Eletrodo de hidrogênio** (Figura. 5.1): consiste de um fio e de uma placa de platina; na superfície dessa placa ocorre a reação de redução dos íons hidrogênio. O conjunto é envolvido por um tubo de vidro, através do qual é borbulhado gás hidrogênio à pressão de 1 bar (1atm). A platina, muito pouco reativa, não toma parte na reação; constitui, portanto, um eletrodo inerte.

**Condições de estado padrão:** todas as substâncias sob pressão de 1 bar (1atm) e com atividade unitária (1M). Para reações envolvendo íons H<sup>+</sup>, essas condições correspondem a pH = 0, ou seja, ácido com concentração de aproximadamente 1 M. Sólidos puros e líquidos têm atividade unitária.

**Ponte salina:** feita de eletrólitos fortes misturados em gelatina. Tem a função de evitar o acúmulo de carga líquida em qualquer um dos recipientes (Figura 5.1).

O potencial que corresponde a  $\Delta_r G^\ominus$  de uma semi-reação é escrito  $E^\ominus$  e é chamado de **potencial padrão ou potencial de redução padrão** e é medido em **volts (V)**.

O potencial da reação total na figura. 5.1, sob condições padrão, é chamado de **potencial padrão de célula,  $E^\ominus$** , e é determinado pela diferença dos dois potenciais padrão das duas semi-reações de redução, dentro da qual a reação total pode ser dividida. Seu valor é de 0,76 V. Assim:

$$\begin{aligned} E^\ominus_{\text{pilha}} &= E^\ominus_{\text{H}_2} - E^\ominus_{\text{Zn}} \\ 0,76 &= 0 - E^\ominus_{\text{Zn}} \\ E^\ominus_{\text{Zn}} &= -0,76 \text{ V} \end{aligned}$$

O potencial padrão negativo do par  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  significa um par no qual a **espécie reduzida** (o Zn) é um **agente redutor** para os íons  $\text{H}^+$  sob as condições padrão em solução aquosa. O mesmo é verdadeiro para qualquer par com um potencial padrão negativo. Isto é, se

**$E^\ominus(\text{Ox,Red}) < 0$ , então “Red” é um agente redutor suficientemente forte para reduzir íons  $\text{H}^+$ .**

### A série eletroquímica

Lista contendo alguns valores de  $E^\ominus$  a 25°C (tabela 5.1) e organizada da seguinte maneira:

**O par Ox/Red com valor de  $E^\ominus$  fortemente positivo [Ox é fortemente oxidante]**

**O par Ox/Red com valor de  $E^\ominus$  fortemente negativo [Red é fortemente redutor]**

Uma importante característica da série eletroquímica é que o membro **reduzido** de um par tem uma tendência termodinâmica a reduzir membro **oxidado** de qualquer par que se encontra acima na série. Em outras palavras:

1. **Espécies oxidadas com potencial padrão altamente positivo são agentes oxidantes fortes.**
2. **Espécies reduzidas com potenciais altamente negativo são fortes agentes redutores.**

Nos dois casos, a classificação refere-se ao aspecto termodinâmico da reação, isto é, sua espontaneidade e não a sua velocidade.

Tabela 5.1 Potenciais padrão selecionados a 25°C

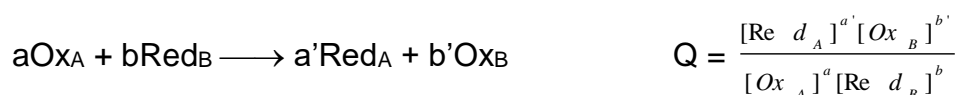
Par	E <sup>0</sup> / V
F <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> → 2F <sup>-</sup> (aq)	+3,05
Ce <sup>4+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Ce <sup>3+</sup> (aq)	+1,76
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq) + 8H <sup>+</sup> (aq) + 5e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> (aq) + 4H <sub>2</sub> O(l)	+1,51
Cl <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup> (aq)	+1,36
O <sub>2</sub> (g) + 4H <sup>+</sup> (aq) + 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O(l)	+1,23
[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → [IrCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> (aq)	+0,87
Fe <sup>3+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup> (aq)	+0,77
[PtCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Pt(s) + 4Cl <sup>-</sup> (aq)	+0,76
I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → 3I <sup>-</sup> (aq)	+ 0,54
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> (aq)	+ 0,36
AgCl(s) + e <sup>-</sup> → Ag(s) + Cl <sup>-</sup> (aq)	+ 0,22
<b>2H<sup>+</sup>(aq) + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>(g)</b>	<b>0</b>
AgI(s) + e <sup>-</sup> → Ag(s) + I <sup>-</sup> (aq)	- 0,15
Fe <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Fe(s)	- 0,44
Zn <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Zn(s)	- 0,76
Al <sup>3+</sup> (aq) + 3e <sup>-</sup> → Al(s)	- 1,68
Ca <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Ca(s)	- 2,87
Li <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Li(s)	- 3,04

### A equação de Nernst

Para julgar a tendência de uma reação ocorrer em uma direção específica, fora das condições padrão, nós necessitamos conhecer o sinal e o valor de  $\Delta_r G$  sob as condições em questão. Para se ter esta informação, utiliza-se o resultado termodinâmico que

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

onde **Q** é o **quociente da reação** a seguir:



**OBS:** As concentrações molares [X], no quociente da reação devem ser interpretadas como as concentrações molares relativas à concentração molar padrão de 1 mol L<sup>-1</sup>: isto é, elas são valores numéricos da concentração molar. Para reações na fase gasosa, a concentração molar relativa das espécies é substituída pela sua pressão parcial relativa à pressão padrão p<sup>0</sup> = 1 bar.

A reação será espontânea na condição estabelecida se  $\Delta_r G < 0$ . Este critério pode ser expresso em termos dos potenciais, substituindo  $E = -\Delta_r G/nF$  e  $E^\ominus = -\Delta_r G^\ominus/nF$ , o que origina a **equação de Nernst**:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Onde,  $E$  = potencial da reação nas condições estabelecidas;  $E^\ominus$  = potencial padrão da reação;  $R$  = constante dos gases =  $8,314 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $T$  = temperatura absoluta;  $n$  = número de elétrons envolvidos na reação;  $F$  = constante de Faraday =  $96500 \text{ C}$ ,  $\ln Q = 2,303 \log Q$ .

Logo temos: 
$$E = E^\ominus - \frac{2,303 RT}{nF} \log Q$$

O termo  $\frac{2,303 RT}{F} = 0,059$  à  $25^\circ\text{C}$ . Portanto à  $25^\circ\text{C}$  a **equação de Nernst** torna-se:

$$E = E^\ominus - \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log Q$$

**Exemplo:** Seja a reação  $\text{Co(s)} + \text{Ni}^{2+}(1\text{M}) \longrightarrow \text{Co}^{2+}(1\text{M}) + \text{Ni(s)}$   $E^\ominus = 0,03 \text{ V}$ . Qual o seu potencial nas condições estabelecidas?

**Resposta:** A equação de Nernst para a reação será:  $E = E^\ominus - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$ .

As concentrações de  $[\text{Ni}]$  e  $[\text{Co}]$  não participam da expressão de  $Q$ , porque as concentrações de sólidos ou líquidos puros são constantes a uma dada temperatura e, para fins práticos, podem ser consideradas unitárias, Assim,

$$E = 0,03 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{1} = 0,03 \text{ V}$$

Vamos agora diminuir a concentração do  $\text{Co}^{2+}$  para  $0,1 \text{ M}$ . O potencial da reação passa a ser igual a:

$$E = 0,03 - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,1}{1} = 0,03 - \frac{0,059}{2} (-1) = 0,03 + 0,0295 = 0,06 \text{ V}.$$

Com a diminuição da  $[\text{Co}^{2+}]$ , o equilíbrio tende a se deslocar para a direita. Aumenta, pois, a tendência da reação ocorrer, o que indica que seu potencial torna-se mais elevado.

## Aplicações das medidas do potencial da pilha

- **Na determinação da espontaneidade de uma reação redox.**

O critério para a espontaneidade de uma reação química é:

**$\Delta_r G < 0$ : reação espontânea como escrita.**

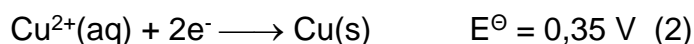
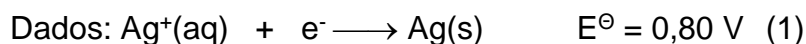
**$\Delta_r G > 0$ : reação não espontânea como escrita.**

Para uma reação redox que envolva  $n$  elétrons valem a expressão:  $\Delta_r G = -nFE$

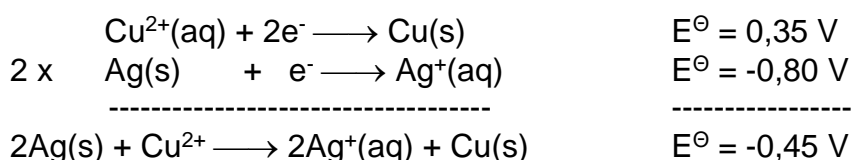
Para as condições de estado padrão:  $\Delta_r G^\ominus = -nFE^\ominus$ .

Considerando que  $n$  e  $F$  são valores positivos, conclui-se que o sinal de  $E$  será oposto ao de  $\Delta_r G$ . Portanto, **reações espontâneas têm  $E > 0$ .**

**Exemplo:** Ocorrerá a reação entre a prata metálica e o sulfato de cobre? Em outras palavras o sulfato de cobre dissolverá a prata?



**Resposta:** A reação pedida é:  $2\text{Ag}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$ . Essa equação pode ser obtida pela soma da semi-equação (2) com a semi-equação (1) invertida:



Como o valor de  $E^\ominus < 0$  a reação é **não espontânea**, logo o sulfato de cobre não dissolverá a prata.

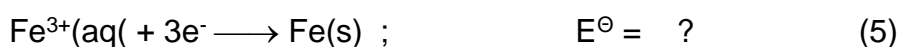
Para se obter uma equação e o seu respectivo potencial, a partir de duas semi-equações, observa-se o seguinte:

- Deve haver uma semi-equação de oxidação e uma de redução.
- Se houver necessidade de inverter-se uma semi-equação, o sinal do respectivo potencial deve ser trocado.
- Se o número de elétrons não for o mesmo nas duas semi-equações, uma delas, ou ambas devem ser multiplicadas por coeficientes apropriados. Os valores dos potenciais não se alteram quando esses coeficientes forem positivos.

- d) As semi-equações e os potenciais são somados, obtendo-se a equação total e o respectivo potencial.
- e) Os elétrons são eliminados quando se somam as semi-equações.

- **Determinação do potencial de uma semi-equação a partir dos potenciais de outras semi-equações.**

**Exemplo:** Através dos potenciais das semi-equações (3) e (4), deseja-se calcular o potencial da semi-equação (5).



Poderíamos somar os potenciais de (3) e (4) para obter o potencial da semi-equação (5)?

**Resposta:** Não, o potencial de uma semi-reação é uma propriedade **intensiva** e, como tal, **não aditiva**.

A variação de  $\Delta_r G^{\ominus}$  é uma propriedade **extensiva** e, desse modo, podemos obter o potencial da semi-reação (5) a partir da soma das energias livres das semi-reações (3) e (4).

$$\text{Para as equações (3) : } \Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus} = -2F(-0,44) = 0,88F$$

$$(4) : \Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus} = -1F(0,77) = -0,77F$$

$$\text{-----}$$

$$(5) : \Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus} = -3F(E^{\ominus}) = 0,11F$$

$$\text{logo,} \quad E^{\ominus}_{(5)} = 0,11F / -3F = -0,037 \text{ V}$$

O potencial da semi-equação (5) é igual à **média aritmética ponderada** dos potenciais das duas primeiras.

$$E^{\ominus}_{(5)} = \frac{n_3 E_3^{\ominus} + n_4 E_4^{\ominus}}{n_3 + n_4} = \frac{(2 \times -0,44) + 0,77}{2 + 1} = \frac{-0,88 + 0,77}{3} = -0,037 \text{ V}$$

Assim, toda vez que se precisar obter o potencial de uma semi-equação a partir dos potenciais de outras semi-equações aplica-se a média aritmética ponderada.

- **No cálculo do potencial de redução de um eletrodo.**

O potencial de um eletrodo, qualquer que seja as atividades de reagentes e produtos, poderá ser escrito da seguinte forma:

$$E = E^{\ominus} - \frac{0,059}{n} \log \frac{\text{Re } d}{\text{Ox}} \quad (6)$$

**Exemplo:** Calcular o potencial de redução do eletrodo de hidrogênio quando o hidrogênio gasoso está a 1 atm de pressão e os íons hidrogênio tem a atividade 0,08M?

**Resposta:** A  $[H^+] = 0,08$  M corresponde a um  $\text{pH} = -\log[H^+] = -\log[0,08] = 1,09$ .

A 25°C a reação do eletrodo é :  $2H^+(\text{aq}) + 2e^- \longrightarrow H_2(\text{g})$  ;  $E^{\ominus} = 0,00$  V

$$E = E^{\ominus} - \frac{0,059}{2} \log \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2} = 0,0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2} = - \frac{0,059}{2} 2 \text{ pH} = - 0,059 \text{pH}$$

$$E = -0,059 \times 1,09 = - 0,064 \text{ V}$$

- **No cálculo da constante de equilíbrio (K).**

Numa célula eletroquímica quando o sistema está em equilíbrio, não existe corrente elétrica no circuito externo, ou seja, o potencial da reação é igual a zero. Ademais o quociente da reação, Q, torna-se igual a constante de equilíbrio, K, logo:

$$E = 0 \text{ e } Q = K.$$

Assim da equação (6) resulta:

$$0 = E^{\ominus} - \frac{0,059}{n} \log K$$

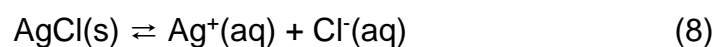
$$E^{\ominus} = \frac{0,059}{n} \log K$$

$$\log K = \frac{nE^{\ominus}}{0,059}$$

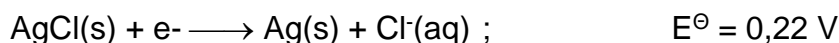
$$K = 10^{nE^{\ominus} / 0,059} \quad (7)$$

Um caso especial de cálculo de constante de equilíbrio, fazendo uso de potenciais, é a determinação da constante do produto de solubilidade, Kps. Essas são difíceis de serem medidas diretamente, uma vez que as concentrações dos íons em equilíbrio são extremamente baixas.

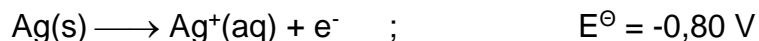
**Exemplo:** AgCl. O equilíbrio entre o sólido e os íons em solução, cuja constante é Kps, pode ser representado por



Que é obtida pela adição das seguintes semi-equações:







Logo,  $E^\ominus_{(8)} = 0,22 - 0,80 = -0,58 \text{ V}$ . Aplicando a equação (7) temos:

$$K = 10^{nE^\ominus / 0,059} = 10^{1 \times (-0,58) / 0,059} = 1,6 \times 10^{-10}$$

O valor pequeno da constante de equilíbrio é exatamente o que devia ser esperado, devido a relativa insolubilidade do AgCl.

É oportuno observar que raras reações de redox, quando no equilíbrio, apresentam simultaneamente quantidades significativas de reagentes e produtos. Isso se explica porque mesmo potenciais extremamente pequenos implicam em K bem diferente da unidade.

Portanto, em equações redox, ou predominarão os produtos ou os reagente.

Valores **elevados de K** indicam que, no equilíbrio, haverá **predominância dos produtos**.

Valores muito **pequenos de K** indicam **predominância dos reagentes**.

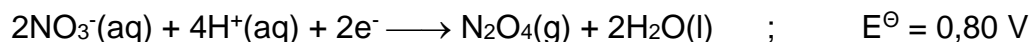
- **Influência do pH nos valores dos potenciais de eletrodos.**

Genericamente podemos afirmar que E e  $E^\ominus$  vão depender da concentração de íons hidrogênio, ou seja, do pH, sempre que  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  estiverem presentes nas semi-equações ou equações correspondentes.

Deve-se lembrar a propósito, que as  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{OH}^-]$  não são independentes uma da outra em solução aquosa. A 298°K temos:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w = 1 \times 10^{-14} \quad (9)$$

**Exemplo:** Calcular o potencial da equação abaixo nas seguintes condições: pressão parcial de  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  e concentração  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$  unitárias e concentração de  $\text{OH}^-$  igual a 1 M.



Resposta: Através da relação (9), se a  $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$  a  $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}$  e o pH = 14.

Aplicando-se a equação de Nernst na equação química dada temos:

$$E = E^\ominus - \frac{0,059}{2} \log \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^4} = 0,80 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = 0,80 - \frac{0,059}{2} 4 \text{ pH}$$

$$E = 0,80 - 0,059 \times 2 \times 14 = 0,80 - 1,65 = -0,85 \text{ V.}$$

Esta reação é bastante desfavorável numa solução de  $\text{pH} = 14$ . Ao passo que é espontânea em meio ácido.

### 5.5 Fatores cinéticos

Abordaremos aqui algumas informações sobre a velocidade com que uma reação espontânea de processos redox em solução ocorre.

Não existe uma regra geral que possa prever quando uma reação será rápida, porque existem diversos fatores que podem influenciar na velocidade. Uma tendência útil (com várias exceções) é a que diz:

- **Pares com potenciais menores do que o potencial de hidrogênio ( no pH prevalecente) por mais do que 0,6 V, reduzem os íons  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$  com velocidade apreciável.**
- **Similarmente, potenciais maiores do que o potencial do par  $\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$  (1,23 V) no pH prevalecente por mais do que 0,6 V pode provocar a oxidação da água.**

**(a) Sobrepotencial:** potencial além do potencial de corrente zero (“equilíbrio”) que deve existir antes que a reação se proceda a uma velocidade significativa.

O potencial adicional de 0,6 V é um exemplo de um sobrepotencial. A existência de um sobrepotencial explica por que alguns metais reduzem ácidos e não a própria água.

Tais metais (que incluem ferro e zinco) têm potenciais padrão negativos, mas estes não são baixos o suficiente para alcançar o potencial necessário para a redução do  $\text{H}^+$  em solução neutra. Entretanto, a diferença  $E(\text{H}^+, \text{H}_2) - E(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe})$  pode ser aumentada se  $E(\text{H}^+, \text{H}_2)$  é tornado mais positivo, o que pode ser feito abaixando o pH de 7 para um valor mais ácido.

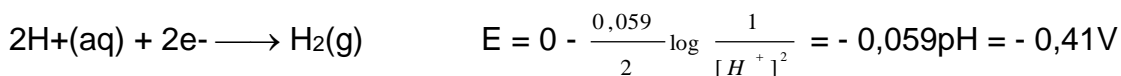
Quando a diferença no potencial excede cerca de 0,6 V, o metal provoca a redução a uma velocidade apreciável.

Vejamos um exemplo:

Pode o Fe ser rapidamente oxidado a  $\text{Fe}^{2+}$  pela água a  $25^\circ\text{C}$ ?

**Resposta:** Para responder, precisamos calcular a diferença nos potenciais dos pares a  $\text{pH} = 7$ .

O potencial (E) para o par hidrogênio (supondo que a pressão parcial do hidrogênio é em torno de 1 bar) e a pH = 7 é:



O potencial (E) para o par ferro (supondo que a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  aproxima-se a 1 mol L<sup>-1</sup>) e a pH = 7 é:



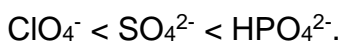
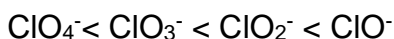
$$E = -0,44 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} = -0,44\text{V}.$$

A diferença entre os potenciais dos pares é:  $0,44 - 0,41 = 0,03 \text{ V}$ . Este valor é menor do que 0.6 V, tipicamente requerida para uma velocidade de evolução de hidrogênio significativa, sugerindo que a reação deverá ser lenta.

### (b) Generalizações empíricas sobre a transferência de elétrons.

Entre os oxoânions, normalmente encontra-se que:

- A velocidade de redução de um oxoânion varia intensamente com o número de oxidação do átomo central: quanto menor o número de oxidação mais rápida a reação. Exemplo:



- O raio do átomo central também é importante, e quanto maior o átomo central maior a velocidade de redução. Exemplo:

$\text{ClO}_3^- < \text{BrO}_3^- < \text{IO}_3^-$ . Reações com iodatos são rápidas, atingindo o equilíbrio com rapidez suficiente para serem úteis em titulações.

Outra regra empírica muito útil é que:

A formação e decomposição das moléculas diatômicas  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  apresentam mecanismos complexos e, portanto, são normalmente lentas.

## 5.6 Estabilidade redox em água

Um íon ou molécula em solução pode ser destruído por oxidação ou por redução causada por qualquer uma das outras espécies presentes no meio.

Portanto, para avaliar a estabilidade de uma espécie em solução, deve-se ter em mente todos os reagentes possíveis: **o solvente, outros solutos, o próprio soluto e o oxigênio dissolvido.**

Na discussão que se segue, dar-se-á ênfase aos tipos de reações resultantes da instabilidade termodinâmica do soluto. Também se comentará sobre a velocidade, porém suas tendências não mostram tanta sistemática quanto o faz a estabilidade termodinâmica.

### Reações com a água.

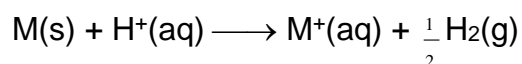
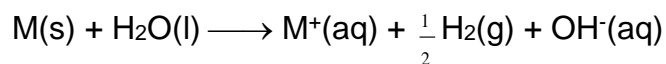
A água pode atuar como:

- **Agente oxidante:** quando é reduzida a  $H_2$
- **Agente redutor:** quando é oxidada a  $O_2$ .

Espécies que sobrevivem em água devem possuir potenciais de redução entre os limites definidos por estes dois processos.

#### (a) Oxidação pela água

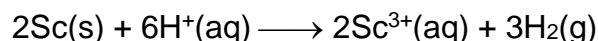
A reação de metais com a água ou ácidos aquosos é, de fato, **a oxidação do metal pela água ou por íons hidrogênio**, através de um dos processos:



Estas reações são termodinamicamente favoráveis quando M é:

- Um metal do bloco s, com exceção do berílio;
- Um dos metais da primeira série de transição do grupo 4 até pelo menos o grupo 7 (Ti, V, Cr, Mn).

Vários outros metais sofrem reações similares, mas com diferentes números de elétrons transferidos. Um exemplo do Grupo 3 é

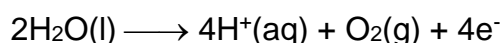


Embora as reações de magnésio e alumínio com a umidade do ar sejam espontâneas, ambos os metais podem ser usados por anos na presença de água e oxigênio. Eles sobrevivem porque são **passivados**, ou protegidos contra reação, por um filme de óxido inerte. O óxido de magnésio e o óxido de alumínio formam uma camada protetora sobre o metal. Uma passivação similar ocorre com ferro, cobre e zinco.

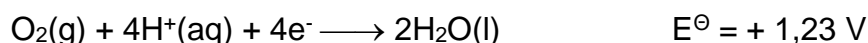
O processo de "anodização" de um metal, no qual o metal é o anodo (o sítio de oxidação) em uma célula eletrolítica, é aquele no qual a oxidação parcial produz um filme passivante duro, liso sobre sua superfície. A anodização é especialmente efetiva para a proteção do alumínio.

### (b) Redução pela água.

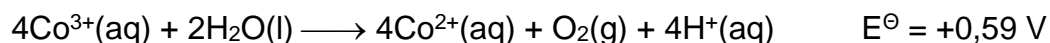
A água pode atuar como agente redutor considerando-se a semi-reação:



Esta semi-reação de oxidação é o inverso da semi-reação de redução



O potencial de redução fortemente positivo mostra que a água acidificada é **um pobre agente redutor**, exceto para agentes oxidantes mais fortes. Um exemplo é o  $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ , para o qual  $E^\ominus(\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}) = + 1,82 \text{ V}$ . Ele é reduzido pela água com liberação de  $\text{O}_2$ :



Este valor de potencial está muito próximo ao do sobrepotencial necessário para alcançar uma velocidade de reação significativa. Desde que íons  $\text{H}^+$  são produzidos na reação, a alteração do pH da solução de ácido para neutro ou básico favorece a oxidação, uma vez que a diminuição na concentração de íons  $\text{H}^+$  favorece a formação dos produtos.

Os sobrepotenciais necessários não são atingidos por muitos reagentes que são termodinamicamente capazes de oxidar a água.

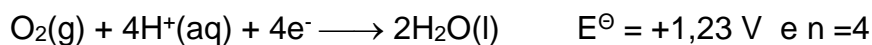
Realmente, potenciais-padrão maiores que +1,23 V ocorrem para vários pares redox regularmente usados em solução aquosa, incluindo  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  (+1,76 V), o par íon dicromato acidificado  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  (+1,38 V), e o par permanganato acidificado  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  (+1,51 V). A origem do impedimento para a reação é a necessidade de transferir quatro elétrons e formar uma dupla ligação oxigênio-oxigênio.

### (c) O campo de estabilidade da água.

É o intervalo de valores de potenciais de redução e pH para o qual a água é termodinamicamente estável tanto para oxidação como para redução, figura 5.6.

Os limites superior e inferior do campo de estabilidade são determinados pela dependência de E em relação ao pH para as semi-reações em questão.

A semi-reação de redução para o par  $O_2, H^+/H_2O$  é



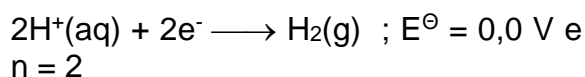
Segue que:  $E = 1,23 - \frac{0,059}{4} \log \frac{1}{p_{O_2}[H^+]^4}$

Para pressão parcial de  $O_2$  de 1 bar a  $25^\circ\text{C}$  temos:

$$E = 1,23 - (0,059V)pH$$

Qualquer espécie com um potencial de redução maior que este valor pode ser reduzido pela água, com produção de  $O_2$ . Assim, **esta expressão define o limite superior do campo.**

A redução de  $H^+(aq)$  para  $H_2$  ocorre pela semi-reação:



Segue que:  $E = 0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$

Se a pressão parcial de  $H_2$  é 1 bar a  $25^\circ\text{C}$  então:

$$E = - (0,059V)pH$$

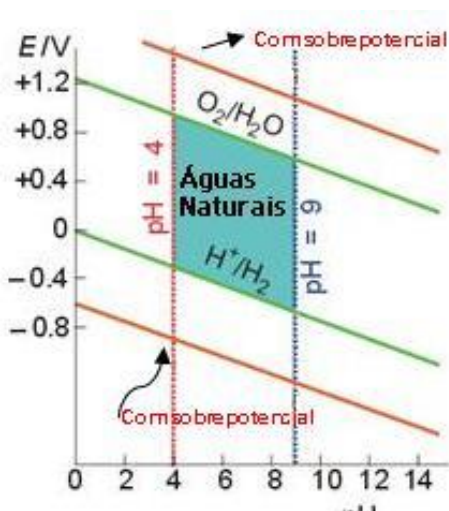


Figura. 5.2 O campo de estabilidade da água. O eixo vertical é o potencial de redução do par redox em água: aqueles acima da linha superior podem oxidar a água; aqueles abaixo da linha inferior podem reduzir a água. As linhas laranjas são as fronteiras quando o sobrepotencial é levado em consideração, e as linhas verticais representam o intervalo normal para as águas naturais. Conseqüentemente, a área esverdeada é o campo de estabilidade para águas naturais. Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

Qualquer espécie com potencial de redução menor que este valor pode reduzir  $H^+$  a  $H_2$ . **Esta expressão define o limite inferior do campo.**

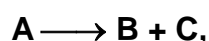
Pares que são termodinamicamente **estáveis** em água **estão entre os limites definidos pelas linhas inclinadas dadas na figura.5.2.** O par que está fora é

**instável.** Estes pares são aqueles que, ou são agentes redutores muito fortes ou são agentes oxidantes muito fortes.

### Desproporcionamento e comproporcionamento

**Desproporcionamento:** uma reação redox em que um mesmo elemento sofre simultaneamente oxidação e redução. Em outras palavras, o elemento que sofre desproporcionamento serve como seu próprio agente oxidante e redutor.

Portanto, um desproporcionamento é uma reação do tipo:

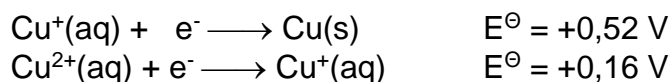


em que, **A, B e C são espécies de um mesmo elemento** e em que, forçosamente, o **número de oxidação da espécie A é intermediário entre os da espécie B e C.**

**Exemplo:** Em virtude  $E^\ominus(\text{Cu}^+, \text{Cu}) = +0,52 \text{ V}$  e  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+) = +0,16 \text{ V}$  e pelo fato de que ambos os potenciais existem dentro do campo de estabilidade da água, íons  $\text{Cu}^+$  não se oxidam nem se reduzem. Apesar disto,  $\text{Cu(I)}$  não é estável em solução aquosa porque pode sofrer **desproporcionamento.**



Esta reação é a diferença das duas semi-reações seguintes:



O desproporcionamento é espontâneo porque  $E^\ominus = (0,52 \text{ V}) - (0,16 \text{ V}) = +0,36 \text{ V}$ , implicando que

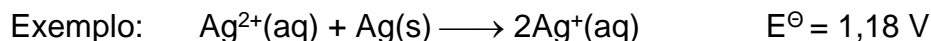
$$K = 10^{0,36 / 0,059} = 1,3 \times 10^6.$$

Reações inversas de desproporcionamento são aquelas do tipo:



em que **D, E e F são espécies de um mesmo elemento** e em que, necessariamente, o **número de oxidação da espécie F é intermediário entre**

**os das espécies D e E.** Essas reações podem também serem chamadas de **comproporcionamento**.



O grande potencial positivo indica que  $\text{Ag}(\text{II})$  e  $\text{Ag}(\text{0})$  são completamente convertidos para  $\text{Ag}(\text{I})$  em solução aquosa ( $K = 9 \times 10^{19}$ ).

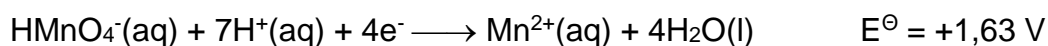
Vejamos como resolver o seguinte problema:

Mostre que íons manganatos (VI) são instáveis em relação ao desproporcionamento em  $\text{Mn}(\text{VII})$  e  $\text{Mn}(\text{II})$  em solução aquosa ácida.

**Resposta:** A reação global deve envolver a redução de  $\text{Mn}(\text{VI})$  a  $\text{Mn}(\text{II})$  e sua oxidação a  $\text{Mn}(\text{VII})$ . Deste modo, a equação é



Esta reação pode ser expressa como a diferença de semi-reações de redução



A diferença dos potenciais padrão é  $+0,73 \text{ V}$ ; assim, o desproporcionamento é espontâneo.

( $K = 10^{50}$  a  $298\text{K}$ , porque  $n = 4$ ).

### Oxidação pelo oxigênio atmosférico

Quando uma solução esta em um recipiente aberto, portanto exposta ao ar, a possibilidade de reação entre solutos e oxigênio dissolvido deve ser considerada.

Vamos considerar como exemplo, uma solução contendo íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

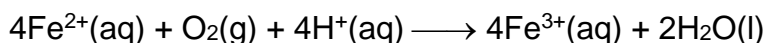
Os potenciais padrão dos pares  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  são  $-0,44 \text{ V}$  e  $+0,77 \text{ V}$  respectivamente, estando estes dentro do campo de estabilidade da água, sugerindo assim que  $\text{Fe}^{2+}$  pode sobreviver em água.

Além do mais, nós também podemos inferir que a oxidação do ferro metálico pelo  $\text{H}^{+}(\text{aq})$  não prosseguirá além de  $\text{Fe}(\text{II})$ , porque a oxidação a  $\text{Fe}(\text{III})$  é desfavorável por  $0,77\text{V}$ , sob as condições padrão. Mas, o quadro troca consideravelmente na presença de  $\text{O}_2$ .

De fato,  $\text{Fe}(\text{III})$  é a forma mais comum de ferro na crosta terrestre, e também, é o íon predominante nos sedimentos que foram depositados em ambientes aquosos.

A reação





é a diferença das duas semi-reações seguintes:

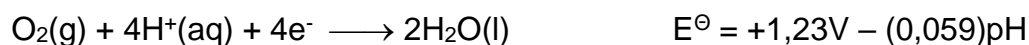


Implicando que  $E^\ominus = 1,23 - 0,77 = +0,46\text{V}$  e que a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  pelo  $\text{O}_2$  é espontânea. Contudo,  $+0,46\text{V}$  não é suficiente para vencer o sobrepotencial tornando a reação rápida e, a oxidação atmosférica de  $\text{Fe}(\text{II})$  em solução aquosa é lenta na ausência de catalisadores. Em  $\text{pH} = 7$ ,  $E = 0,82 - 0,77 = +0,05\text{V}$  e a reação é menos espontânea e menos provável de ocorrer. Como consequência é possível usar soluções aquosas de  $\text{Fe}(\text{II})$  em laboratório sem tomar outras precauções além de manter o  $\text{pH}$  na condição de neutralidade.

Vamos considerar agora o seguinte problema:

A oxidação de telhados de cobre a uma substância com uma cor verde característica é outro exemplo de oxidação atmosférica em um ambiente úmido. Estime o potencial para a oxidação do cobre pelo oxigênio.

Resposta: As semi-reações de redução são:



A diferença é  $E^\ominus = 1,23 - 0,34 = 0,89\text{V}$  a  $\text{pH} = 0$  e  $E = 0,82 - 0,34 = 0,48\text{V}$  a  $\text{pH} = 7$ ; Assim, a oxidação atmosférica pela reação

$2\text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  é espontânea quando o  $\text{pH}$  está na condição de neutralidade

## 5.7 Diagrama de representação dos potenciais

Existem diversos diagramas úteis que resumem a estabilidade termodinâmica relativa de uma série de espécies, nas quais um elemento existe com diferentes números de oxidação.

Descreveremos dois deles:

- **Os diagramas de Latimer:** que são úteis para resumir dados **quantitativos**, elemento por elemento.
- **Os diagramas de Frost:** que são úteis para uma representação **qualitativa** das estabilidades relativas dos diversos estados de oxidação.

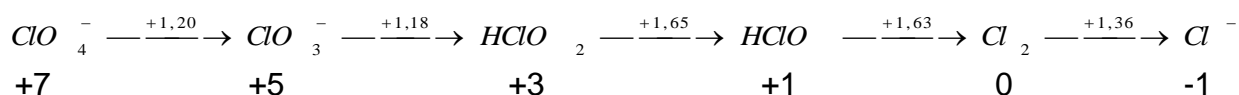
### Diagrama de Latimer

Neste diagrama, o valor numérico do potencial padrão, em Volts, para um elemento, é escrito sobre uma linha horizontal, conectando as espécies que contém o elemento em diferentes estados de oxidação.

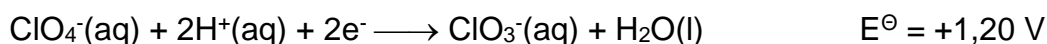
A forma do elemento com maior estado de oxidação fica à esquerda e, a espécie à direita, contém o elemento em estado de oxidação sucessivamente menor.

Um diagrama de Latimer sintetiza grande número de informação de uma forma compacta e como veremos mais adiante mostra as relações entre as várias espécies de uma maneira particularmente clara.

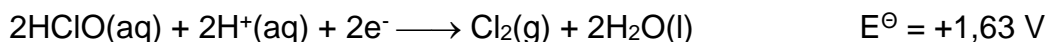
Exemplo: O diagrama de Latimer para o cloro em solução ácida é:



A notação  $\text{ClO}_4^- \xrightarrow{+1,20} \text{ClO}_3^-$  significa



Similarmente,  $\text{HClO} \xrightarrow{+1,63} \text{Cl}_2$

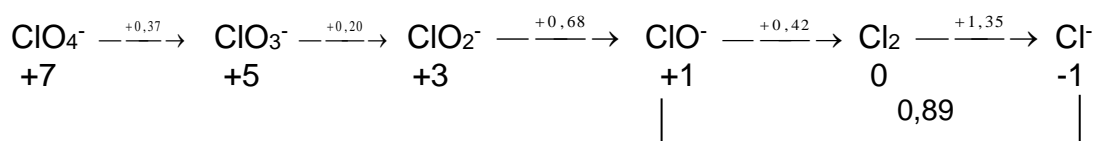


A conversão do diagrama em uma semi-reação envolve:

- O balanceamento dos elementos, pela inclusão das espécies predominantes em solução aquosa ácida ( $\text{H}^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ).
- O balanceamento da carga elétrica, incluindo-se o número adequado de elétrons.

O estado padrão para este par inclui a condição  $\text{pH} = 0$ .

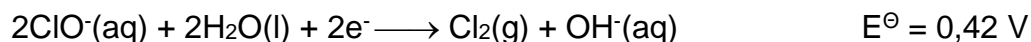
Em solução aquosa básica, o diagrama de Latimer para o cloro é:



Observe que o valor para o par  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  é o mesmo que na solução ácida, porque esta semi-reação não envolve a transferência de prótons.

Sob condições básicas, correspondendo a pH=14, as espécies predominantes presentes em solução aquosa são OH<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>O, sendo assim empregadas para balancear as semi-reações.

Exemplo: A notação ClO<sup>-</sup>  $\xrightarrow{+0,42}$  Cl<sub>2</sub> significa,



### Alguns usos dos diagramas de Latimer:

- **Permite que se tenha uma rápida idéia de conjunto sobre a viabilidade das semi-reações de redox de um dado elemento.**

**Exemplo:** Todas as semi-reações de redução envolvendo o cloro, tanto em meio ácido quanto básico, são termodinamicamente favoráveis, uma vez que todos os potenciais são positivos. Isso indica que todas as espécies desse elemento, em solução aquosa, são oxidantes (exceto, o íon Cl<sup>-</sup>).

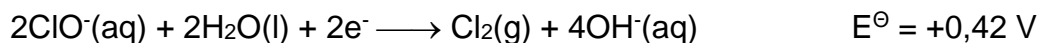
- **Compara os potenciais padrões de redox das diferentes espécies.**
- **Permite se derivar os potenciais padrões de pares não adjacentes.**

**Exemplo:** Como se deve proceder para se calcular o E<sup>⊖</sup> para o par ClO<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> = +0,89 V?

**Resposta:** O procedimento de como efetuar este cálculo é aquele que vimos sobre como obter o E<sup>⊖</sup> de uma semi-reação a partir dos potenciais padrões de outras semi-reações.

Assim, para a redução de ClO<sup>-</sup> a Cl<sup>-</sup> devemos:

(a) Escrever as semi-equações de redução de ClO<sup>-</sup> a Cl<sub>2</sub> e de Cl<sub>2</sub> a Cl<sup>-</sup>.



(b) Somá-las,



(c) Calcular o E<sup>⊖</sup> da semi-equação resultante pela regra da média aritmética ponderada.

$$E^\ominus = \frac{(2 \times 0,42) + (2 \times 1,35)}{2 + 2} = \frac{3,54}{4} = 0,89 \text{ V}$$

- **Permite que se decida rapidamente sobre a espontaneidade de uma reação.**

**Exemplo:** O  $\text{H}_2\text{O}_2$  é capaz de oxidar espontaneamente o  $\text{Br}^-$  a  $\text{Br}_2$ , em meio ácido?

**Resposta:** Os trechos pertinentes dos diagramas de Latimer são os seguintes:



Reações espontâneas tem  $E^\ominus > 0$ . Está claro, portanto, que a oxidação do  $\text{Br}^-$  será espontânea, uma vez que o  $E^\ominus$  correspondente é maior do que zero:

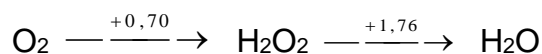
$$E^\ominus = 1,77 + (-1,07) = 0,70 \text{ V}$$

- **Mostra a espécie para a qual o desproporcionamento é espontâneo:**

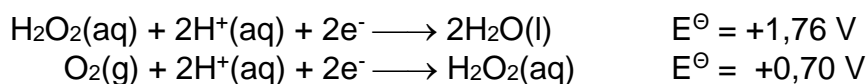
**Uma espécie tem uma tendência termodinâmica para desproporcionar em seus dois vizinhos se o potencial do lado direito da espécie é maior do que o potencial do lado esquerdo.**

**Exemplo:** O  $\text{H}_2\text{O}_2$  tem uma tendência a desproporcionar em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  sob condições ácidas.

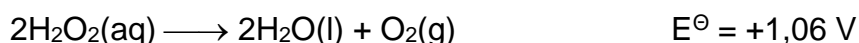
O diagrama de Latimer para o oxigênio em meio ácido é:



Para verificar esta conclusão, escrevemos as duas semi-equações:



E da diferença temos:

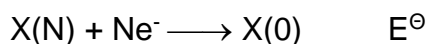


Pelo fato de  $E^\ominus > 0$ , o desproporcionamento é espontâneo.

### Diagrama de Frost

Representa graficamente os potenciais padrões de redox de um dado elemento, em seus diferentes estados de oxidação.

**É uma marcação de  $NE^\ominus$  para o par  $X(\text{N})/X(0)$  em função do número de oxidação, N, do elemento:**



Um exemplo é mostrado na figura 5.3. Como  $NE^\ominus$  é proporcional à energia de Gibbs padrão da reação para a conversão da espécie  $X(\text{N})$  para o elemento, isto

é,  $NE^\ominus = -\Delta_r G^\ominus/F$ , um diagrama de Frost também pode ser considerado como um gráfico da energia de Gibbs padrão em função do número de oxidação.

O fato de a representação ser gráfica confere ao diagrama algumas vantagens notáveis, tais como:

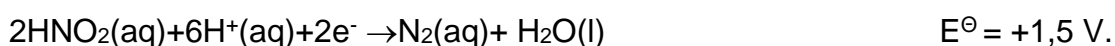
- **Fornecer os potenciais de redox entre qualquer par de espécies consideradas de um dado elemento.**
- **Visualizar claramente as diferenças de reatividade das várias espécies, em meio ácido e básico, através da superposição dos respectivos diagramas.**
- **Facultar, por simples inspeção, decidir sobre a espontaneidade de qualquer reação de desproporcionamento ou contrário de desproporcionamento que envolva espécies de um dado elemento.**

Para que possamos discutir as aplicações dos diagramas de Frost, vejamos, em primeiro lugar, como eles são construídos e como fazemos a leitura dos valores dos  $E^\ominus$ .

Um diagrama de Frost consiste de uma série de pontos cada um representando uma espécie unida por linhas retas.

**A inclinação da linha que une dois pontos quaisquer no diagrama dá o potencial de redução da semi-reação envolvendo as duas espécies consideradas (figura. 5.3)**

**Exemplo:** Consideremos as espécies  $\text{HNO}_2$  e  $\text{N}_2$ . A semi-reação é:



O valor da inclinação, 1,5 V, foi obtido dividindo-se a diferença de ordenada entre  $\text{HNO}_2$  e  $\text{N}_2$  pela respectiva diferença entre as abcissas.

$$E^\ominus = \frac{4,5 - 0}{3 - 0} = 1,5 \text{ V}$$

Para a redução de  $\text{N}_2$  a  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ ,

$$E^\ominus = \frac{0 - 1,9}{0 - (-1)} = -1,9 \text{ V}$$

A comparação entre os diagramas na figura 5.3 permite-nos visualizar claramente as diferenças de reatividade das várias espécies nas duas condições.

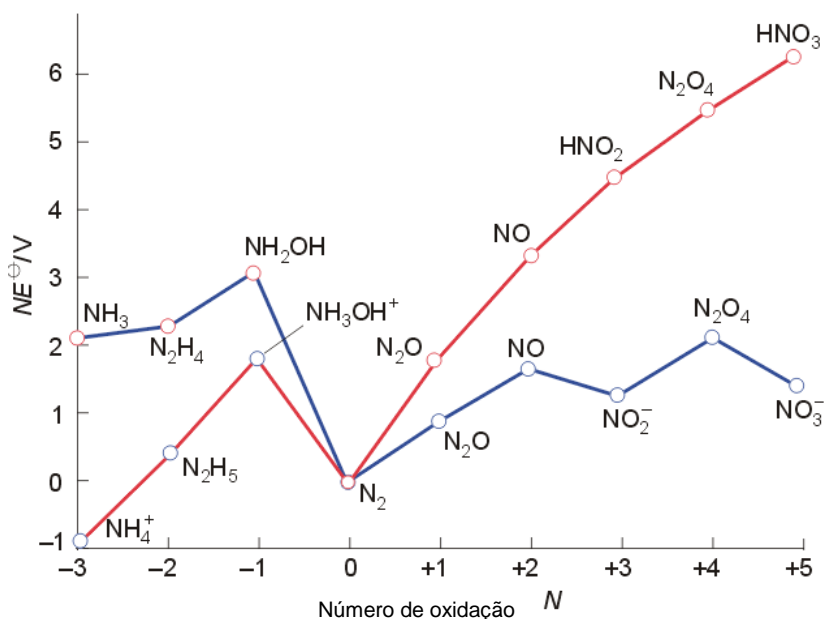


Figura. 5.3 O diagrama de Frost para o nitrogênio: quanto mais íngreme a inclinação da linha, mais alto é o potencial padrão para o par. A linha vermelha se refere a  $\text{pH} = 0$ , a linha em azul se refere a  $\text{pH} = 14$ .  
Fonte: Química Inorgânica – Shriver e Atkins 3ª Ed.

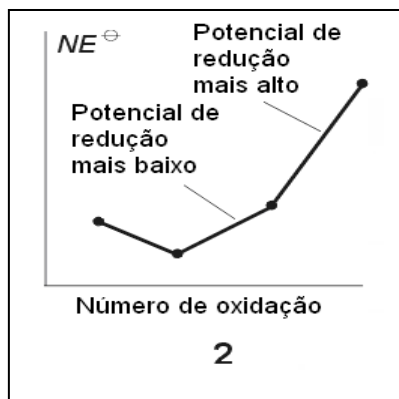
**Exemplos:** (a) Com relação à **redução a NO**, o íon  $\text{NO}_3^-$  é bom agente oxidante apenas em meio ácido.

(b) A espécie mais estável de **nitrogênio** em meio básico é  $\text{N}_2$ , ao passo que, em meio ácido, é o íon  $\text{NH}_4^+$ .

Para interpretar as informações qualitativas contidas em um diagrama de Frost, será útil considerar os aspectos a seguir:



O estado de oxidação mais estável de um elemento corresponde à espécie que se encontra mais abaixo no diagrama de Frost (1). A inclinação da linha que une quaisquer dois pontos em um diagrama de Frost é igual ao potencial padrão do par formado pelas duas espécies que os pontos representam.



Quanto maior a inclinação do segmento de linha unindo dois pontos em um diagrama de Frost (2), maior o potencial do correspondente par.

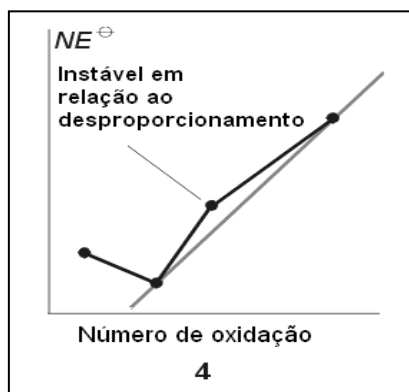
Assim,

O agente oxidante do par com inclinação mais positiva sofrerá redução, como mostrado no diagrama de Frost (3).

O agente redutor do par com inclinação menos positiva sofrerá oxidação, como mostrado no diagrama de Frost (3).



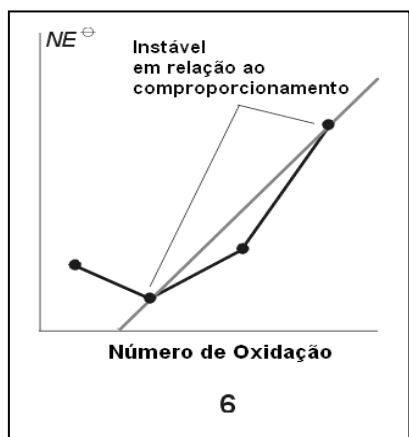
**Exemplo:** a inclinação do segmento de linha conectando  $HNO_3$  a números de oxidação mais baixos, figura 5.3, mostra que o ácido nítrico é um bom agente oxidante sob condições padrão.



Uma espécie, em um diagrama de Frost (4), é instável em relação ao desproporcionamento se seu ponto encontra-se acima da linha de conexão de duas espécies adjacentes.

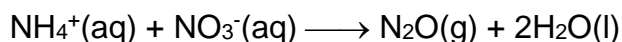
Quando este critério é satisfeito, o potencial para o par à esquerda da espécie é maior do que aquele para a espécie à direita.

**Exemplo:** o  $NH_2OH$  na figura 5.3 que é instável em relação ao desproporcionamento em  $NH_3$  e  $N_2$ .



Dois espécies tenderão ao comproporcionamento em uma espécie intermediária, em um diagrama de Frost (6), se seu ponto encontra-se abaixo da linha reta que une as espécies da extremidade.

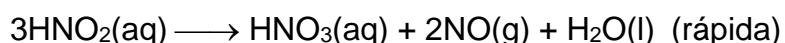
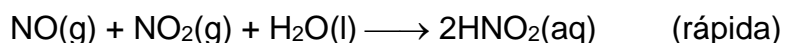
**Exemplo:** o nitrogênio no  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  tem dois íons com números de oxidação - 3( $\text{NH}_4^+$ ) e +5( $\text{NO}_3^-$ ). Como  $\text{N}_2\text{O}$ , contém o nitrogênio com número de oxidação que é a média destes dois valores, +1, encontra-se abaixo da linha que une  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$ , seu comproporcionamento é espontâneo (figura. 5.3):



A reação é cineticamente inibida em solução e dificilmente acontece. Entretanto ela ocorre no estado sólido, quando pode ser explosivamente rápida: de fato, nitrato de amônio é freqüentemente usado no lugar de dinamite para explodir rochas.

**Quando os pontos para as três substâncias encontram-se aproximadamente sobre a linha, nenhuma espécie será o produto exclusivo.**

**Exemplo:** As três reações



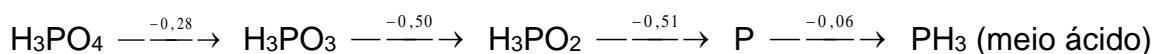
$2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{HNO}_2(\text{aq})$  (lenta e normalmente determinante da velocidade)

Todas elas são importantes na síntese industrial do ácido nítrico pela oxidação de amônia.

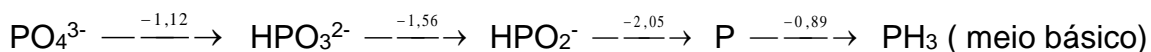
Como podemos observar os diagramas de Latimer e de Frost podem ser construídos para outras condições além daquela a  $\text{pH} = 0$ . A linha em azul na figura.5.3 é uma representação dos valores dos potenciais de redução para o nitrogênio em  $\text{pH} = 14$  (correspondendo a  $\text{pOH} = 0$ ). Os diagramas de Frost expressos dessa maneira são chamados de “**diagrama básicos de Frost**”.

Na figura 5.3 a diferença importante do comportamento do nitrogênio em solução ácida é a estabilidade do  $\text{NO}_2^-$  em função do desproporcionamento: seu ponto no diagrama básico de Frost (linha em azul) se encontra abaixo da linha que conecta seus vizinhos, mas não muito distante. O resultado prático é que nitretos metálicos podem ser isolados, enquanto que  $\text{HNO}_2$  não pode.

Existem casos, em que as diferenças de comportamento em meio ácido e básico são muito marcantes, como por exemplo, para os oxo-ânions de fósforo:







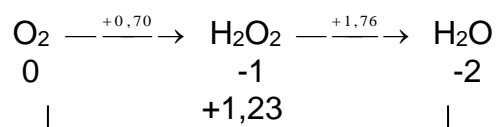
Este exemplo ilustra um aspecto importante sobre os oxo-ânions:

- **Quando suas reduções requerem remoção de oxigênio a reação consome íons  $\text{H}^+$  e, todos os oxo-ânions são agentes oxidantes mais fortes em solução ácida que em básica.**

Potenciais de redução em solução neutra ( $\text{pH} = 7$ ) são marcados como  $E^{\theta_w}$ . Estes potenciais particularmente são úteis em discussões bioquímicas, porque os fluidos das células são tamponados próximos a  $\text{pH} = 7$ .

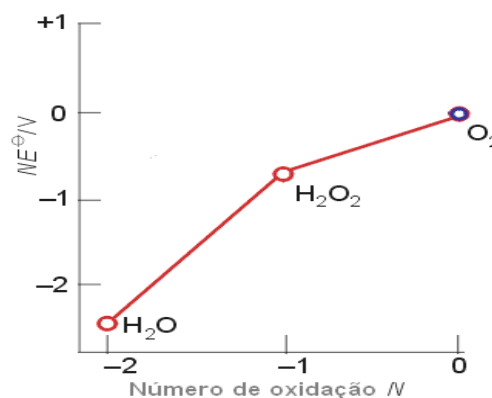
Vejamos agora um exemplo de como se deve construir um diagrama de Frost a partir de um diagrama de Latimer.

Construa um diagrama de Frost para o oxigênio a partir do diagrama de Latimer em meio ácido:



**Resposta:** Para uma mudança do número de oxidação de 0 a -1 ( $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $E^{\theta} = +0,70 \text{ V}$  e  $N = -1$ : assim,  $NE^{\theta} = -0,70 \text{ V}$ . Como o número de oxidação de O em  $\text{H}_2\text{O}$  é -2,  $N = -2$ , e  $E^{\theta}$  para a formação da água é  $1,23 \text{ V}$ ,  $NE^{\theta} = -2,46 \text{ V}$ . Estes resultados podem ser organizados em uma tabela e plotados como no gráfico da figura 5.4.

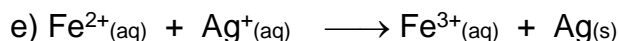
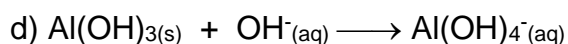
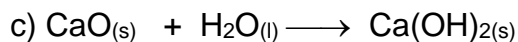
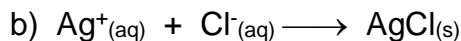
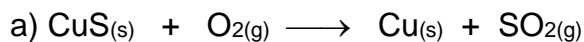
	N	$NE^{\theta}$
$\text{O}_2$	0	0
$\text{O}_2$ a $\text{H}_2\text{O}_2$	-1	$-1 \times 0,70 = -0,70 \text{ V}$
$\text{O}_2$ a $\text{H}_2\text{O}$	-2	$-2 \times 1,23 = -2,46 \text{ V}$



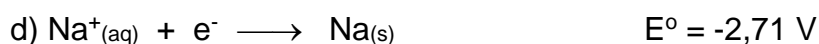
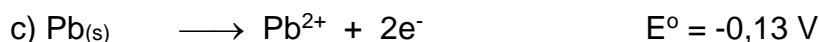
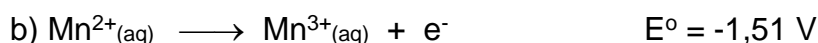
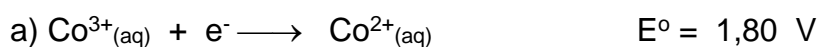
**Figura. 5.4** Diagramas de Frost para o oxigênio em solução ácida

### 5.8.Exercícios.

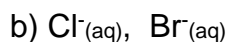
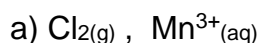
1. Entre as equações abaixo, indique quais correspondem a reações de redox:



2. Ordene os processos que seguem de acordo com sua tendência crescente de ocorrer:

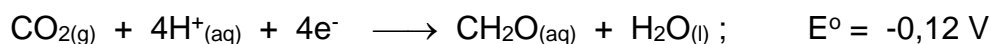


3. No par em a, indique qual espécie é oxidante mais forte. No par em b, indique o redutor mais forte.



4. Uma célula eletrolítica constituída pelo alumínio e uma obturação, o alumínio funciona como um anodo da célula. Escreva a semi-equação correspondente ao processo que ocorre com esse metal.

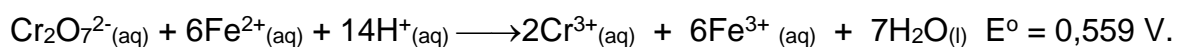
5. Considere as seguintes semi-equações:



a) Escreva a equação da reação total correspondente à oxidação de um de formaldeído.

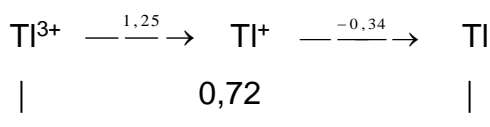
b) Ela é espontânea?

6. A determinação da concentração de  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  pode ser feita através de dosagem com dicromato em meio ácido. A equação e o valor de  $E^\circ$  da reação correspondente são os seguintes:



a) Calcule a constante de equilíbrio para essa reação a 298 K.

- b) Calcule o potencial da reação quando  $\text{pH} = 3$ . Considere que, exceto  $\text{H}^+(\text{aq})$ , as demais espécies estão nas condições de estado padrão, a 298K.
- c) Ocorrerá reação quando os íons cloretos estão presentes?
7. Qual é o potencial para a redução de  $\text{MnO}_4^-$  para  $\text{Mn}^{2+}$  em solução aquosa neutra ( $\text{pH}=7$ )?
8. Quando em contato com a água, a superfície do magnésio metálico limpa sofre uma oxidação rápida, a  $\text{pH} = 7$  e  $25^\circ\text{C}$ . Mostrar se o valor de  $E$  para esta reação concorda com a generalização do sobrepotencial feita neste texto.
9. Os potenciais padrão para os pares  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  são  $-0,41\text{ V}$  e  $+0,77\text{ V}$ , respectivamente. O  $\text{Fe}^{2+}$  pode desproporcionar sob as condições padrão?
10. Construir, o diagrama de Frost, a partir do diagrama de Latimer para o Tl:



11. Utilizando o diagrama de Latimer para o cloro calcular o potencial para a redução de  $\text{ClO}_3^-$  para  $\text{HClO}$  em solução aquosa ácida.
12. Explique por que em diagrama de Latimer para meio básico, cloro (I) aparece como  $\text{ClO}^-$  e nitrogênio (III) como  $\text{NO}_2^-$ , ao passo que, em meio ácido eles aparecem como  $\text{HClO}$  e  $\text{HNO}_2$ .

Dados:

Potenciais padrão para os seguintes pares:

$\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36\text{ V}$ ;  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+} = 1,51\text{ V}$ ;  $\text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,06\text{ V}$ ;  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2,37$ ;  
 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77\text{ V}$ .

Semi-equações:

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad E^\circ = 1,38\text{ V}$

$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad E^\circ = 1,51\text{ V}$

## CAPITULO 6 – INTRODUÇÃO AOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Em 1893, Alfred Werner publicou uma teoria que forneceu as bases para toda a química de coordenação moderna. Para que se possa ter uma idéia da perspicácia do trabalho de Werner, vamos nos lembrar que o elétron, responsável por todas as ligações químicas, só foi descoberto e aceito como o constituinte universal da matéria em 1901. Portando à época de Werner, não existia qualquer conceito moderno de ligação química. Os resultados obtidos por Werner foram repetidos e confirmados por ele mesmo e por muitos outros cientistas por inúmeras vezes. A partir daquele momento, este campo da química não parou mais de ser investigado e de evoluir. Isto é refletido, por exemplo, nas várias revistas especializadas que só publicam, todo ano, milhares de trabalhos relacionados à química de coordenação.

**Mas que características dos compostos de coordenação se destacam para que haja tanto interesse em seu comportamento?**

Nos primeiros trabalhos, tentava-se entender e/ou buscar novos compostos com novas cores, geometrias, estados de oxidação do metal, número de coordenação do metal. Posteriormente, com o aprofundamento dos modelos teóricos necessários para explicar o comportamento destes compostos, começou-se a buscar e/ou descobriu-se, por exemplo, compostos que apresentam propriedades magnéticas interessantes, atividade biológica, aplicações como medicamentos e como catalisadores. Isto são apenas alguns exemplos dos interesses que esta área da química pode despertar. A Figura 6.1 faz um destaque destes fatores.

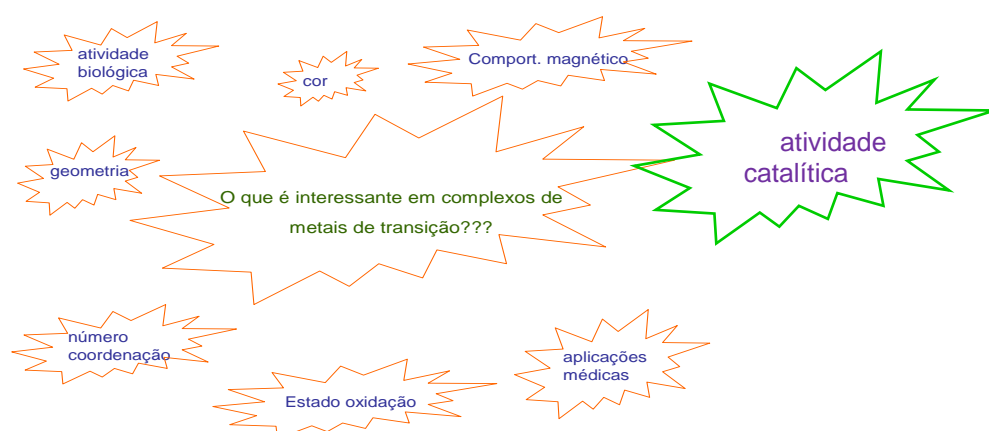


Figura 6.1 Algumas motivações para o estudo de compostos de coordenação.

Para ilustrar algumas situações, vejamos o exemplo de algumas gemas (pedras preciosas ou semi-preciosas), ilustradas na Figura 6.2. Basicamente, a cor vermelha do Rubi, a cor azul da safira e a cor verde da esmeralda são devidas a presença de cátions de metais de transição “rodeados” por átomos de oxigênio. Uma representação simplificada desta situação está colocada na figura 6.2. Assim, a cor é a somatória de algumas propriedades da configuração eletrônica dos respectivos metais, influenciada pelo ambiente (número, tipo e disposição geométrica) dos oxigênios sobre esta distribuição eletrônica. Isto é muito similar ao que acontece nos compostos de coordenação. A maioria dos compostos é colorida, e sua cor também pode ser explicada pela influência da **esfera de coordenação** sobre a distribuição eletrônica do metal.

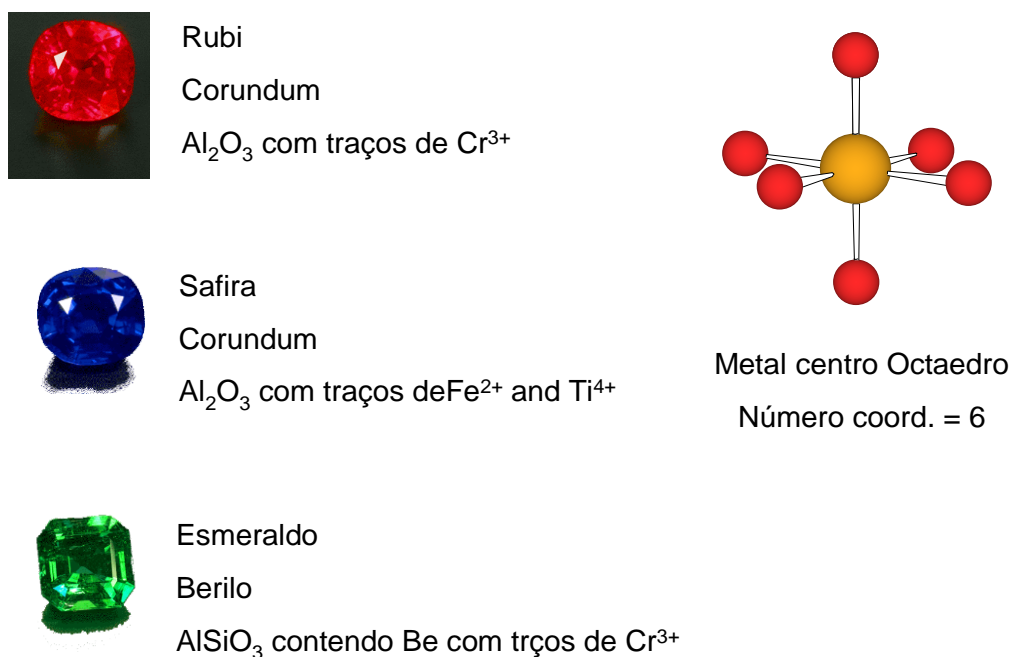


Figura 6.2 - Ilustração de algumas gemas e relação de sua coloração com a presença de metais em interstícios (espaços octaédricos).

Outro exemplo interessante é a respiração e o transporte de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) no organismo dos mamíferos. A principal forma de transporte desta molécula ( $\text{O}_2$ ) é através da hemoglobina, cuja estrutura está representada de forma simplificada na Figura 6.3, no canto inferior esquerdo. A cadeia orgânica está representada na forma de cilindros. A direita está uma “ampliação” desta figura que mostra em destaque a fórmula estrutural de um dos sítios ativos da hemoglobina. Este sítio

ativo é na verdade um composto de coordenação de Fe(II), que apresenta as condições necessárias e favoráveis para a ligação da molécula de oxigênio, como representado na Figura 6.3 e o seu posterior transporte através do organismo.

### Hemoglobina

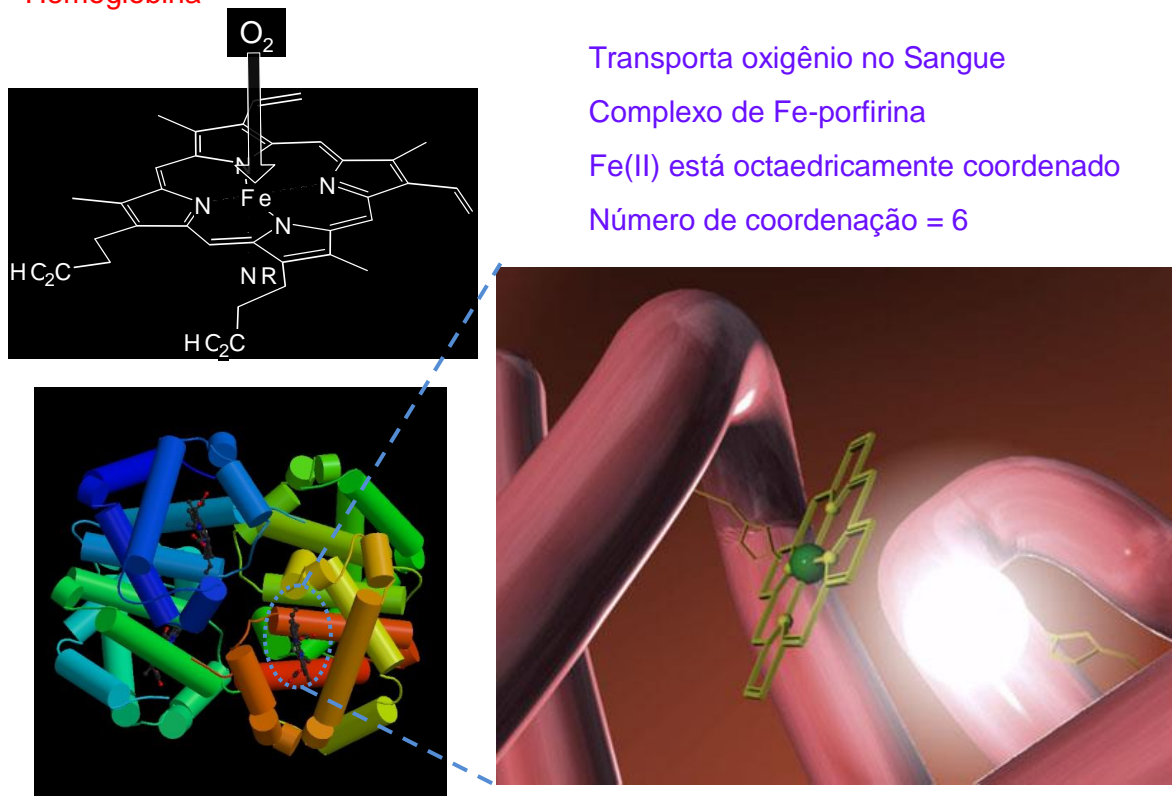


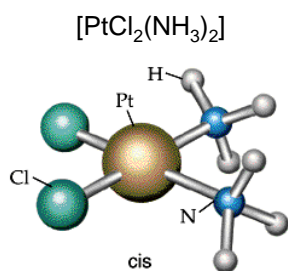
Figura 6.3 - Representação da hemoglobina com ênfase para o sítio ativo para transporte do oxigênio molecular.

Ainda dentro dos interesses em se estudar compostos de coordenação é interessante falar sobre um complexo sintetizado pela primeira vez a mais de cem anos. Este complexo tem sua estrutura representada na Figura 6.4.

Este complexo, como se descobriu depois ajudava a combater determinados tipos de câncer. Na verdade, a forma ativa do complexo é o seu **isômero cis**. Este complexo é capaz de interagir em certas porções do DNA e impedir a reprodução das células.

Pelo exposto, é possível ter uma noção da amplitude deste campo da química e por conseqüência o interesse em seu estudo.

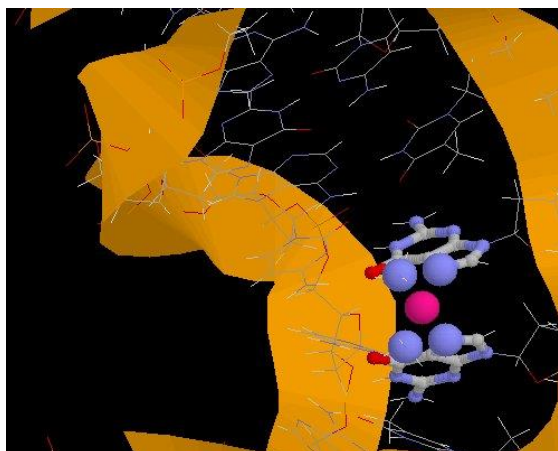
## Cis-platina



Quadrado plano de Pt(II)

Nº coord. = 4

Isômero cis



Um dos primeiros compostos de platina usado como remédio anti-cancer  
(Platinol-AQ)

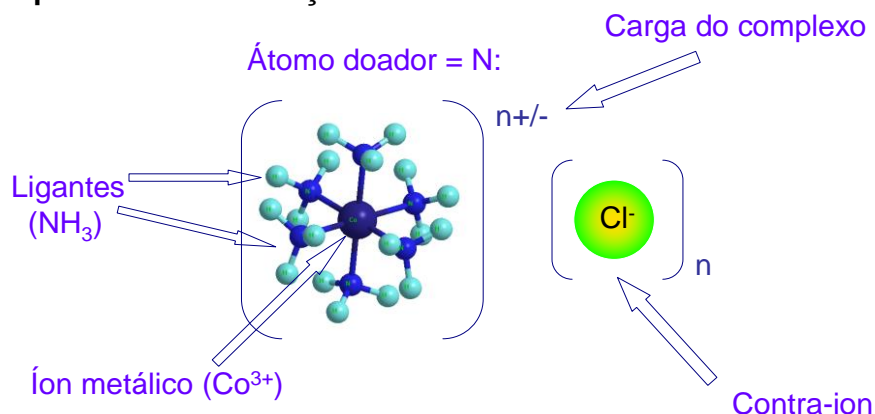
Figura 6.4 - Complexo de platina utilizado em alguns casos de tratamento de câncer.

Note que usamos, por exemplo, termos como “esfera de coordenação” que deve ser novo para você. Assim, para que possamos ganhar entendimento de algumas características de tais compostos, é necessário que se conheça a definição de alguns termos.

Portanto, para o estudo deste assunto, vamos inicialmente apresentar o significado de termos que fazem parte do linguajar da área, como por exemplo, número de coordenação, esfera de coordenação, etc. Vamos posteriormente fazer uma “viagem” analisando exemplos de complexos com vários números de coordenação e suas geometrias mais comuns. Finalizaremos este tópico com algumas informações básicas sobre como dar nome e escrever as fórmulas químicas de compostos de coordenação (também chamados de *complexos*).

Uma definição de complexo está na Figura 6.5, que mostra um cátion metálico coordenado (ligado) a uma série de ligantes.

## O que é um composto de coordenação?



**Complexo:** átomo ou íon (cátion) metálico central rodeado por uma série de **ligantes**

**Ligantes:** Íons (ânions) ou moléculas que podem ter existência independente e tem pelo menos um **átomo doador**

**Átomo doador:** átomo ligado diretamente ao íon central, que apresenta pares de elétrons que possam ser compartilhados.

Figura 6.5 – Representação da fórmula estrutural de um complexo de coordenação

Já para ligante, o termo “existência independente” pode ser exemplificado como no caso da amônia, que na figura apresentada está ligada ao metal e por isso atuando como ligante. Porém a substância amônia pode ser usada em várias outras aplicações, como por exemplo, na formação do hidróxido de amônio.

Para ser considerado um ligante clássico, substância deve ter pelo menos um átomo com par de elétrons livres, que possa ser compartilhado com o metal, formando uma ligação química, como representado na Figura VI.5. Neste caso, cada molécula de amônia tem um átomo doador com um par de elétrons livres. Este átomo doador é o nitrogênio ( $:\text{NH}_3$ ).

Muitas vezes, também se pode encarar um complexo como o resultado da formação de uma base de Lewis com um ácido de Lewis, como representado na Figura 6.6. Neste caso, temos a amônia como a base de Lewis (ela contém o par de elétrons) reagindo com o íon  $\text{Co}^{3+}$ , o ácido de Lewis.



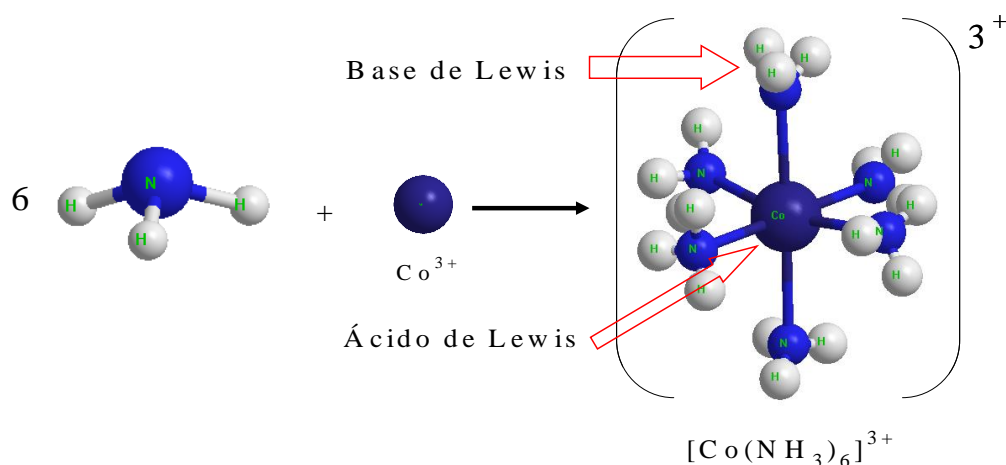


Figura 6.6 - Representação da reação ácido – base de Lewis para a formação de um complexo.

Complexos também podem ser classificados como de esfera interna e externa. Quando se tem um complexo de esfera interna, todos os ligantes estão diretamente coordenados ao metal, como por exemplo, no complexo  $[Mn(SO_4)(OH_2)_5]$ , representado na Figura 6.7, à direita. Na mesma figura, à esquerda, está o resultado de uma associação eletrostática formando o complexo de esfera externa  $[Mn(OH_2)_6]SO_4$ . Note a diferença: neste caso o  $SO_4^{2-}$  não atua como ligante (ele é apenas o contra-íon para o equilíbrio de cargas) enquanto no primeiro caso, ele faz parte da esfera de coordenação (atuando como ligante).

Uma função dos ligantes presentes na esfera de coordenação, uma outra definição se torna importante: a de NÚMERO DE COORDENAÇÃO (NC). Podemos defini-la da seguinte forma:

**“Número de átomos doadores diretamente ligados ao elemento central”.**

Desta forma podemos destacar os NC para complexos já mostrados neste item:

$[PtCl_2(NH_3)_2] \rightarrow NC = 4$ , veja figura 6.4.

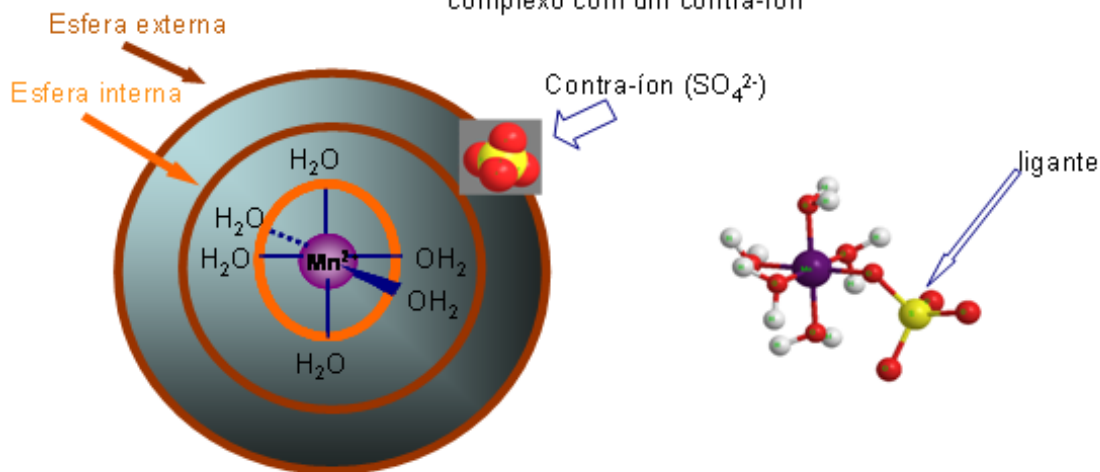
$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightarrow NC = 6$ , veja figura 6.6.

$[Mn(SO_4)(OH_2)_5] \rightarrow NC = 6$ , veja figura 6.7.

### Complexos de Esfera Interna e Externa

**Complexos de esfera interna** ligantes estão diretamente ligados ao íon central

**Complexos de esfera externa** produto da associação eletrostática de um íon complexo com um contra-íon



$[Mn(OH_2)_6][SO_4]$ : complexo esfera externa     $[Mn(SO_4)(OH_2)_5]$ : complexo esfera interna

Figura 6.7 Representação de complexos de esfera externa e interna respectivamente

Muitas vezes, em função da forma como se escreve a fórmula química, nem sempre fica evidente a existência ou composição da esfera de coordenação. Veja alguns exemplos na Figura 6.8.

A formulação do  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , o “cloreto de cobalto hexahidratado”, dá a impressão de ser um sal simples, sem qualquer relação com a existência de ligantes e portanto de uma esfera de coordenação. Porém este complexo pode ser mais adequadamente formulado como  $[CoCl_2(OH_2)_4] \cdot 2H_2O$ , cuja fórmula estrutural está representado na Figura 6.8.

Para muitas reações e características da substância, não há necessidade de se conhecer se há ou não a presença de uma esfera de coordenação, porém para outras situações esta informação é crucial. Por exemplo, a cor desta substância é devida aos ligantes presentes formando a esfera de coordenação. Quando há alteração da esfera de coordenação, há também alteração da coloração da substância. Isso mesmo, a natureza e características da esfera de coordenação (associada à configuração eletrônica do cátion) determinam, na maioria dos casos a coloração dos compostos de coordenação.

Outro exemplo é o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). Este composto no estado cristalino apresenta íons  $\text{Cl}^-$  em ponte (unindo cátions ferro) de forma que se tem, ao redor de cada cátion metálico, uma esfera de coordenação formada por seis íons  $\text{Cl}^-$  ( $\text{NC} = 6$ ).

Outro exemplo típico é o resultado da dissolução de muitos sais de metais de transição em água. É comum escrever-se que o resultado desta dissolução é um cátion hidratado [Ex.:  $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ ]. Porém neste caso, e na maioria dos outros cátions de metais de transição, o que se tem realmente é a formação de uma esfera de coordenação contendo seis moléculas de água, portando com  $\text{NC} = 6$ . Novamente: a cor de muito destes cátions dissolvidos em água é devido à presença desta esfera de coordenação (e depende também da estrutura eletrônica do metal, claro), como representado na Figura 6.8.

Número de Coordenação nem sempre fica evidente pela formulação

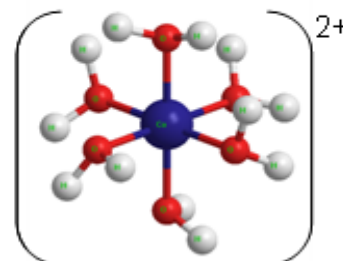
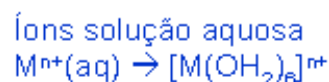
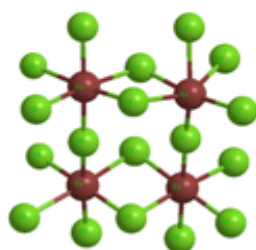
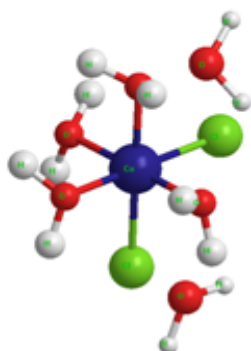
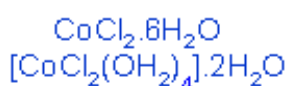


Figura 6.8 – Representação de fórmula química de alguns compostos e sua relação com a esfera e o número de coordenação.

Como exemplo, compare o complexo da Figura 6.4 com o da Figura 6.6. Entre outras diferenças, está a diferença no número de coordenação destes complexos (4 para o complexo de platina e 6 para o de Co). Realmente, podemos ter números de coordenação que podem variar de 2 a 9, ou até números de coordenação maiores. Muitos fatores contribuem para isto. Porém, vamos inicialmente analisar a questão de uma perspectiva geral, ou seja, olhando características que favorecem a formação de números de coordenação mais elevados e a que favorecem a formação de números de coordenação menores. Um resumo destas características gerais está colocado na Figura 6.9. Vamos

inicialmente notar, que um mesmo íon metálico pode apresentar números de coordenação diferentes. Por exemplo, são comuns para íons  $\text{Co}^{2+}$  números de coordenação 4 e 6. Isto não significa que estes íons podem apresentar somente estes números de coordenação. De fato eles também podem apresentar outros números de coordenação.

Voltemos a análise de três características mais gerais que influenciam no número de coordenação, relacionadas na Figura 6.9:

1. Volume do elemento (cátion) central: está relacionada com o espaço disponível para acomodar os ligantes a uma distância mínima que permita a formação de ligações químicas.
2. Também relacionado à questão de ocupação do espaço. Cada ligante ocupa um determinado espaço da esfera de coordenação do metal.
3. As interações eletrônicas estão relacionadas às configurações eletrônicas do metal, como por exemplo, a relação entre o número de elétrons de valência e o número de orbitais de valência vazios disponíveis para a formação da ligação química. Relacionada também à tendência que alguns ligantes tem de formar com o metal, ligações químicas que tem caráter de dupla ligação.

Número de coordenação comum para alguns íons metálicos			
$\text{Cu}^+$	2, 4		
$\text{Ag}^+$	2		
$\text{Au}^+$	2, 4	$\text{Al}^{3+}$	4, 6
		$\text{Sc}^{3+}$	6
		$\text{Cr}^{3+}$	6
$\text{Fe}^{2+}$	6	$\text{Fe}^{3+}$	6
$\text{Co}^{2+}$	4, 6	$\text{Co}^{3+}$	6
$\text{Ni}^{2+}$	4, 6	$\text{Au}^{3+}$	4
$\text{Cu}^{2+}$	4, 6	$\text{Pt}^{4+}$	6
$\text{Zn}^{2+}$	4		
$\text{Pt}^{2+}$	4		

**Dependem:** Volume Elto. central  
Volume dos ligantes  
Interações eletrônicas

**Elevados:** Eltos da esquerda dos períodos  
Eltos mais pesado dos grupos  
Ligantes pequenos

**Baixos:** Eltos da direita dos períodos  
Eltos mais leves dos grupos  
Ligantes volumosos  
Ligações múltiplas

Figura 6.9 - Números de coordenação de alguns metais do bloco *d*

Vamos usar estas idéias de forma simplificada para explicar como eles favorecem a formação de complexos de metais do bloco d com números de coordenação elevados ou baixos.

Veja, como destacado na Figura 6.9, que números de coordenação elevados são favorecidos para elementos à esquerda de um período, para os elementos mais pesados de um grupo ou ainda por ligantes pouco volumosos. Vamos analisar cada uma destas tendências.

Inicialmente lembre-se como varia o raio atômico (ou para cátions com mesmo número de oxidação) ao longo de um período: o *raio diminui da esquerda para a direita* na tabela periódica (isto é uma consequência do aumento da carga nuclear efetiva ao longo do período), ou seja, elementos da esquerda do período são maiores que os da direita. Assim, um cátion pode apresentar uma esfera de coordenação mais volumosa o que permitiria acomodar um número maior de ligantes a uma distância adequada (a distância suficiente para que ocorra a formação da ligação química). Veja uma representação simplificada deste efeito na Figura 6.10.

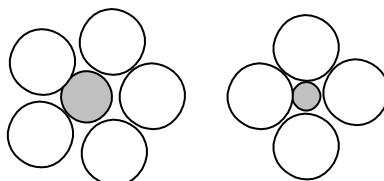


Figura 10 - Representação mostrando que cátions metálicos maiores podem acomodar um número de ligantes maior em sua esfera de coordenação. Círculo central representa o metal e os laterais representam os ligantes.

A mesma explicação pode ser utilizada quando se compara elementos do mesmo grupo. Lembre-se que o raio dos elementos aumenta de cima para baixo por causa do aumento do número de camadas. Na mesma linha de raciocínio, fica claro que se um ligante é pequeno, um número maior deles pode ser acomodado dentro da esfera de coordenação.

Além disso, o número de elétrons de valência para os elementos (ou para seus respectivos cátions, considerando o mesmo número de oxidação) aumenta da esquerda para a direita e por consequência diminuem-se os orbitais livres disponíveis. Lembre-se que um complexo pode ser encarado como o resultado de uma reação ácido – base de Lewis: neste caso o ligante (base de Lewis) deve ter

pares de elétrons disponíveis para serem compartilhado com o metal e este por sua vez deve ter orbitais vazios (de energia baixa o suficiente) para receber tais pares de elétrons para que se forme a ligação metal – ligante. Os orbitais de menor energia são os orbitais do último sub-nível de valência (normalmente orbitais *d* para os cátions de metais de transição). Os elementos que apresentam orbitais vazios em maior quantidade são justamente os elementos da esquerda de um período (já que eles têm poucos elétrons de valência). Relacionado a isso está o fato de que se o ligante se ligar ao metal somente através de uma ligação simples, tipo sigma, um maior número de ligações pode ser teoricamente atingido.

Fatores opostos aos mencionados acima, logicamente favorecem números de coordenação menores. Assim, metais menores (à direita de um período, ou os mais leves de um grupo); um número maior de elétrons de valência e por conseqüência um número menor de orbitais de valência vazios (ocorre também para os elementos da direita de um período!); ligantes volumosos e ligantes que formam ligações com caráter de dupla ligação com o metal (utilizam um orbital para a ligação sigma e um para a ligação pi) favorecem números de coordenação menores.

Finalmente devemos ressaltar que isto são tendências gerais, e que existem muitas formas de “forçar” a obtenção de complexos com números de coordenação que estão em sentido oposto a estas tendências. Porém isso está fora do objetivo deste material.

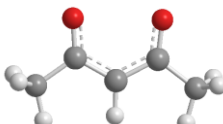
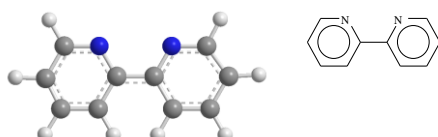
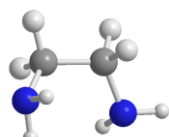
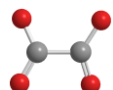

Como se nota, muitas vezes já nos referimos aos ligantes e até já produzimos uma definição para os mesmos. Mas quais são as espécies que podem atuar como ligantes? Respondendo: existem muitas e variadas possibilidades. Na Tabela 6.1 apresentamos algumas muito comuns. Em alguns casos, juntamente com a fórmula química apresentamos a fórmula estrutural destas espécies. Também para alguns casos estão apresentadas abreviações comumente utilizadas quando se refere a um determinado tipo de ligante. Por exemplo, “*en*” representa etilenodiamina. Por fim, na última coluna estão colocada uma classificação em termos do número de átomos doadores. A letra M apresenta significa que um ligante tem apenas um átomo doador (é um ligante monodentado). A letra B uma espécie que tem dois átomos doadores, a letra T três destes átomos, as letras TT quatro. Após cada uma destas letras, entre

parênteses, está colocado qual é o átomo doador (ou quais são os átomos doadores) daquele ligante.

Ligantes com dois ou mais átomos doadores que se coordenam simultaneamente a um centro metálico, normalmente são chamados de *quelantes*, e o complexo de *quelato*.

Existem alguns ligantes que apresentam dois átomos doadores porém, em função de determinados fatores, como por exemplo no caso de uma molécula linear como tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ), apresentam dois átomos doadores, porém somente um deles pode se coordenar ao centro metálico de cada vez. Neste caso, estes ligantes são chamados de *ambidentados*.

Tabela 6.1 – Ligantes comuns em compostos de coordenação.

Nome	Fórmula	Abreviatura	Classificação*
	$(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)^-$		
acetilacetonato		acac	B(O)
Amina	$\text{NH}_3$		M(N)
Aqua	$\text{OH}_2$		M(O)
2,2 bipyridina		bipy	B(N)
Bromo	$\text{Br}^-$		M(Br)
Carbonato	$\text{CO}_3^{2-}$		M(O) ou B(O)
Carbonil	$\text{CO}$		M(C)
Cloro	$\text{Cl}^-$		M(Cl)
Ciano	$\text{CN}^-$		M(C)
Etilenodiamina	 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	en	B(N)
Hidreto	$\text{H}^-$		M
Hidroxido	$\text{OH}^-$		M(O)
Oxo	$\text{O}^{2-}$		M
Oxalato	 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ox	B(O)
Nitrito	 $\text{NO}_2^-$		M(O)

Nitro		$\text{NO}_2^-$		M(N)
Tiocianato		$\text{SCN}^-$		M(S)
Isotiocianato		$\text{NCS}^-$		M(N)
Azido		$\text{N}_3^-$		M ou B (N)
Dietilenotriamina			dien	T(N)
Dimetilgloximato			dmg	B(N)
8-hidroxiquinolinato			oxinato	B(N,O)
porfirino			porfirino	TT(N)
1,10-fenantrolina			phen	B(N)
Tris(2-aminoetil)amina			tren	TT(N)
eteno		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ elétrons em lig. Múltiplas podem se comportar como par de elétrons		M(C=C)

\* M = monodentado, B = bidentado, T = Tridentado, TT = tetradentado. As letras entre parênteses mostram o átomo doador.

**Nomenclatura:** Terminação "o" → ligantes com carga negativa  
Terminação "ina" → para hidretos como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ , etc.

**Ligantes ambidentados:** mais de um átomo doador potencial, Ex.:  $\text{SNC}^-$ .



**Ligantes Quelantes:** Apresentam mais de um átomo doador e quando complexados normalmente formam um anel que inclui o íon central.

Já tendo conhecimento básico de alguns conceitos, vamos começar uma “viagem” envolvendo complexos de vários números de coordenação e as geometrias mais comuns associadas a eles.

### 6.1. Números de Coordenação e Geometrias

É comum que complexos tenham a disposição dos ligantes de sua esfera de coordenação descrita, dependendo do caso, segundo uma forma ou então segundo uma geometria regular. Realmente pode-se ter em vários casos, ligantes dispostos segundo uma geometria desta natureza, mas na prática é mais comum que tais ligantes estejam dispostos de tal forma que seu conjunto apenas se aproxime da forma de uma geometria regular, devido a fatores como volume dos ligantes, diferentes comprimentos de ligação, etc. Fatores como estes impedem a formação de uma geometria perfeita e então pode-se dizer que o complexo apresente uma geometria distorcida. Como o nosso interesse neste material é dar ênfase no número de coordenação e nas suas geometrias, não discutindo muitos detalhes estruturais, mesmo que um complexo não apresente geometria perfeita, ele será mencionado com base na respectiva figura geométrica. Por exemplo, vamos considerar que o complexo  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  apresenta uma disposição de ligantes que estão nos vértices de um quadrado, formando uma geometria quadrado-plana mesmo sabendo que isto não é real porque os ligantes tem volumes e comprimentos de ligações diferentes, e que por conseqüência os mesmos não podem estar dispostos de tal forma a formar um quadrado perfeito. Começemos nossa viagem!

- **Número de Coordenação 2**

Este número de coordenação é mais comum para íons de elementos grupos 11 e 12 como Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II). Alguns exemplos de complexos com estes íons:  $[\text{AgCl}_2]^-$ ,  $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$  e  $[\text{CuCl}_2]^-$ .

Todos estes complexos tem *forma* (não se pode falar em geometria neste caso) linear, com o metal no centro, como está representado na figura 6.11.

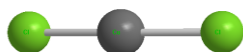


Figura 6.11 – Forma linear típica de complexos com NC = 2

### • Número de Coordenação 3

Este é um número de coordenação pouco comum, ou seja existem poucos complexos com este número de coordenação. Da mesma forma que o caso anterior, este NC também é mais comum para os mesmos íons  $d^{10}$  dos grupos 11 e 12: Cu(I), Ag(I), Hg(II), Au(I).

Alguns exemplos:  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ ;  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]^+$ ;  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{Ph}_3)_3)]$ , etc.

A geometria de todos esses complexos é chamada de *trigonal plana*, ou seja, os átomos doadores estão dispostos em cada um dos vértices de um triângulo.

Na Figura 6.12 está mostrada a geometria trigonal plana ao redor do íon Cu(I). Ela é enfatizada pelas linhas pontilhadas. Neste momento vale fazer duas observações:

1. As linhas pontilhadas não representam ligações químicas. Elas estão representadas apenas para destacar a posição dos átomos doadores dos ligantes formando um triângulo ao redor do íon cobre.
2. Como já comentamos na introdução deste assunto, nem sempre a fórmula química deixa claro como está a esfera de coordenação do metal. Este é um exemplo: em uma primeira observação considerando-se somente tal fórmula,  $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ , poderia se imaginar que o número de coordenação seria de dois. Porém um dos ligantes  $\text{CN}^-$  forma ponte entre os centros metálicos (representada neste caso por uma seta para evidenciar a formação da ponte), resultando no referido número de coordenação.

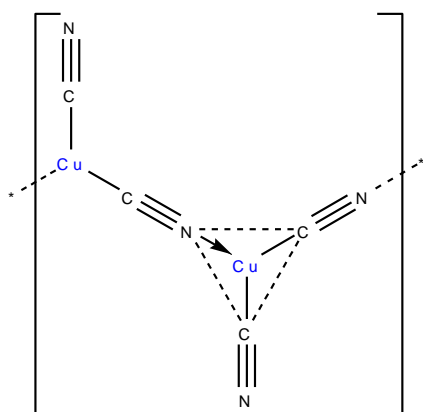


Figura 6.12: Fórmula estrutural de  $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ , enfatizando a ponte formada por um dos ligantes e geometria trigonal plana ao redor dos íons Cu(I)

Vale comentar aqui, que números de coordenação 2 e 3 são números de coordenação baixos. Observe que eles ocorrem mais comumente quando os íons metálicos centrais pertencem aos grupos dos elementos 11 e 12, ou seja, os menores elementos do bloco d e os mais ricos em elétrons, seguindo a tendência geral, como já havíamos comentado na introdução deste tópico.

- **Número de Coordenação 4**

Para este número de coordenação duas geometrias são comuns: a Tetraédrica (*Td*) e a *Quadrada Plana* (*QP*) (Figura 6.13). Dentre elas, a mais comum é a *Td* para íons cujo metal central tem configuração  $d^0$ ,  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^6$  a  $d^{10}$  (exceto  $d^8$ ). Não se conhecem com  $d^8$ ; para  $d^4$  somente com ligantes volumosos.

Alguns exemplos de complexos com geometria *Td*.:  $[\text{MnO}_4]^-$  ( $d^0$ );  $[\text{RuO}_4]^-$  ( $d^1$ );  $[\text{FeO}_4]^{2-}$  ( $d^2$ );  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  ( $d^5$ );  $[\text{FeI}_4]^{2-}$  ( $d^6$ );  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  ( $d^7$ );  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$  ( $d^8$ );  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , distorcido ( $d^9$ );  $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$  ( $d^{10}$ ).

Quando o metal tem configuração  $d^8$ , como no caso de Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II), Au(III) a geometria mais comum é a quadrado – plana. Isto é uma questão da energia de estabilização de campo ligante, como será discutido posteriormente. Complexos de Ni(II) podem ou não ser quadrado – planos, dependendo do ligante.

Ex.:  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  ; Ex.:  $[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$  , etc.

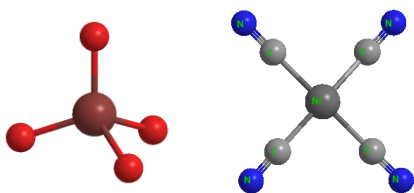


Figura 6.13 – Representação da fórmula estrutural dos complexos  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ , *Td* e do complexo  $[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$ , *QP*.

- **Número de Coordenação 5**

Para este número de coordenação duas geometrias são comuns: *Bipirâmide Trigonal* (*BPT*) e *Pirâmide de Base Quadrada* (*PBQ*). Na figura 6.14 estão representadas as estruturas de dois compostos:  $[\text{CdCl}_5]^{3-}$  (*BPT*) e  $[\text{VO(acac)}_2]$  (*PBQ*).

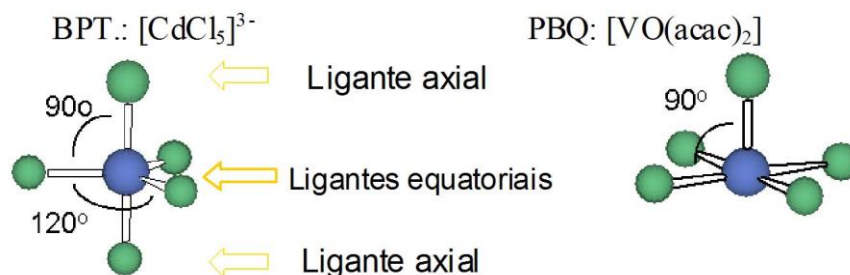


Figura 6.14 - Fórmula estrutural dos complexos  $[\text{CdCl}_5]^{3-}$  e  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ , enfatizando suas geometrias

Diferente do caso de  $\text{NC} = 4$ , onde a geometria mais comum é a  $Td$ , aqui não há uma “preferência”. Isso porque a diferença na energia de estabilização para as duas estruturas é relativamente pequena. Assim, é comum encontrarmos complexos *BPT*, *PBQ*, e ainda muitas outras estruturas que são altamente distorcidas, ou seja, estão entre uma *BPT* e um *PBQ*. Esta baixa barreira de energia potencial entre estas duas estruturas pode ser evidenciada por duas situações:

1. Pela pseudo – rotação de Berry que ocorre para o complexo  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  mostrada na figura 6.15. Este complexo é líquido à temperatura ambiente, e por isso é passível de sofrer este mecanismo que mostra o comportamento fluxional do complexo. Este mecanismo dinâmico está operando constantemente à temperatura ambiente, e pode ser evidenciado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ . A temperatura ambiente já fornece energia suficiente para vencer a barreira de energia potencial entre as duas estruturas. Em um “ciclo” deste mecanismo, a molécula passa, movendo dois ligantes axiais como mostrado na Figura, de uma estrutura *BPT* para uma estrutura *PBQ*. Com o movimento de dois outros ligantes da base, a estrutura *PBQ* é convertida em uma *BPT* e o ciclo recomeça.

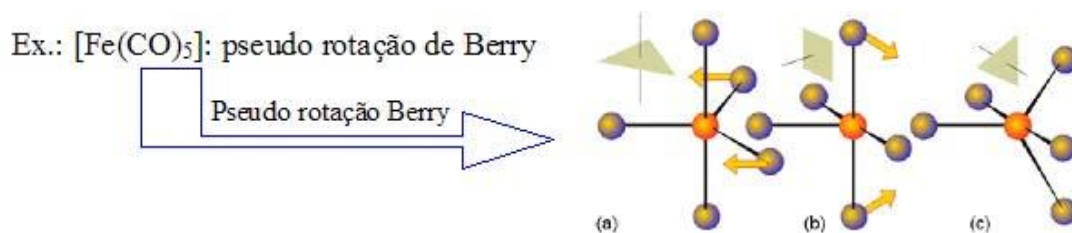


Figura 6.15 - Pseudo Rotação de Berry para complexo  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

2. Em determinados casos, o mesmo composto de coordenação pode cristalizar-se com geometrias diferentes. Por exemplo, na substância  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ , o anion complexo de níquel  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ , tem aproximadamente metade de suas moléculas com geometria BPT e a outra metade como PBQ.

#### • Número de Coordenação 6

Dentre todos os números de coordenação conhecidos, número de coordenação seis é o mais comum. Além disso, a partir dele você pode “construir” geometrias como a PBQ e a QP. É Por isso, que muitos exemplos nos diversos livros disponíveis trazem compostos com este número de coordenação.

Duas geometrias surgem para este NC: a *octaédrica* ( $O_h$ ) e a *prisma – trigonal* (PT). Indiscutivelmente, a octaédrica é mais comum. Como estamos falando da geometria mais comum para o NC mais comum, a geometria octaédrica é a mais comum entre os compostos simples.

Veja apenas alguns exemplos de espécies com geometria  $O_h$ :  $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{n+}$ , para íons  $d^1$  a  $d^{10}$ ;  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , etc. Veja Figura 6.16 a representação de fórmula estrutural de complexo tipo  $\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{n+}$ .

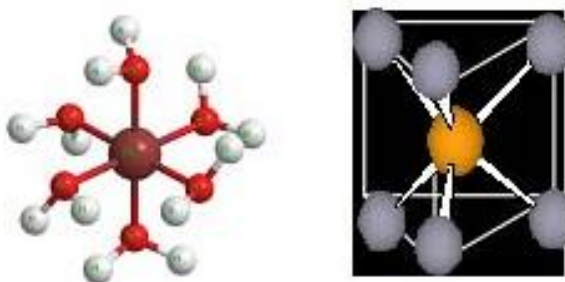


Figura 6.16 – Estruturas Octaédrica e Prisma – trigonal.

A geometria prisma trigonal é muito menos comum. Casos importantes onde ela ocorre são para metais em elevados estados de oxidação, tais que a configuração eletrônica destes íons seja  $d^0$ ,  $d^1$  ou  $d^2$  e basicamente com dois tipos de ligantes:  $(\text{CH}_3^-)$  e ligantes ditiolatos (Figura 6.17). Os íons metálicos como Zr(IV), Hf(IV), Mo(IV), W(IV), Re(VI) e Ta(VI), resultando em complexos como o  $[\text{Zr}(\text{CH}_3)]^{2-}$  e  $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_3]$ , representados na Figura 6.17.

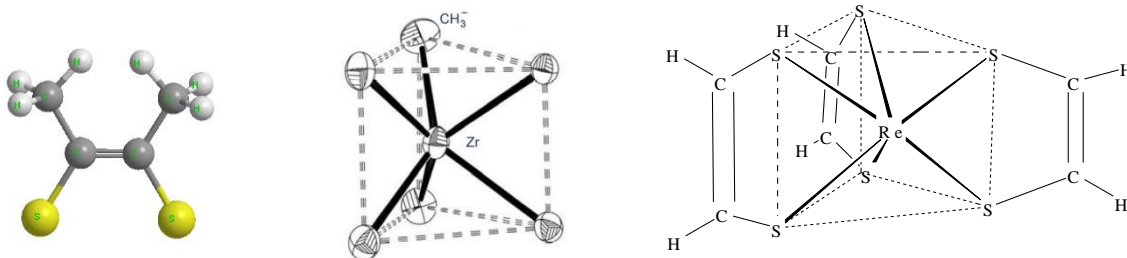


Figura 6.17 Estruturas do ligante (ditiolato)<sup>2-</sup> e dos complexos  $[\text{Zr}(\text{CH}_3)]^{2-}$  e  $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_3]$ , respectivamente.

Uma explicação simplificada sugere que estas estruturas são favorecidas pelo pequeno tamanho e por atuar somente como s-doador do ligante  $(\text{CH}_3^-)$ . Para os ditiolatos complexos, uma provável interação entre os átomos doadores dos ligantes ditiolatos restrinja estes complexos a esta geometria.

- **Números de Coordenação Elevados ( $\geq 7$ )**

Estes números de coordenação são mais comuns para elementos  $4d$ ,  $5d$  e de transição interna, pois estes elementos são mais volumosos e podem acomodar um número maior de ligantes ao seu redor.

Todas as estruturas têm energias similares, portanto não há uma preferida.

- Para o número de coordenação igual a sete: A bipirâmide pentagonal (BPP), o octaedro encapuzado ( $\text{O}_h$  capuz) e o prisma trigonal encapuzado (PT capus) são estruturas possíveis.

Exemplos.: a) PT capuz:  $[(\text{NH}_4)_3][\text{ZrF}_7]$ ;  $[\text{NbF}_7]^-$ .

b)  $\text{O}_h$  de capuz:  $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ ; ânion de  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)]^+[\text{W}(\text{CH}_3)_7]^-$

c) BPP pentagonal:  $\text{Na}_3[\text{ZrF}_7]$ ;  $[\text{NbO}(\text{ox})_3]^{3-}$   $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{ox})]^{2-}$

Uma representação de todas estas geometrias e da estrutura do íon  $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{ox})]^{2-}$  e  $[\text{NbF}_7]^-$  estão colocadas na Figura 6.18. No caso onde

apenas as geometrias estão representadas, os átomos metálicos estariam no centro da distribuição e os átomos doadores em cada um dos vértices.

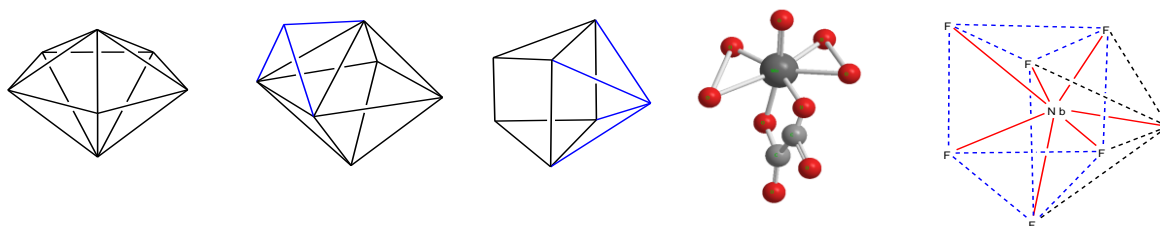


Figura 6.18 – Geometrias bipirâmide pentagonal, octaedro de capuz, prisma trigonal de capuz e fórmulas estruturais das moléculas  $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{ox})]^{2-}$  e  $[\text{NbF}_7]^-$ .

- Para número de coordenação igual a 8 : duas geometrias mais comuns, a saber:

a) antiprisma quadrado,  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$

b) Dodecaedro,  $[\text{Zr}(\text{ox})_4]^{4-}$

Dependendo dos cátions, o complexo  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$ ,  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$ ,  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$  podem apresentar geometria dodecaédricas ou antiprisma quadrado. A Figura 6.19 mostra ilustrações destas geometrias.

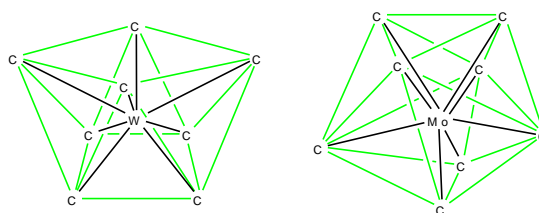


Figura 6.19: Geometrias dodecaédricas e antiprisma quadrado, respectivamente

- Número de Coordenação igual a 9: Importante para metais bloco *d* volumosos e com ligantes pequenos. A geometria mais comum é o prisma trigonal triencapuzado, mostrado na figura 6.20, em duas posições distintas. O metal estaria no centro da geometria e cada um dos ligantes em um de seus vértices.

Ex.:  $[\text{ReH}_9]^{2-}$  e  $[\text{TcH}_9]^{2-}$ .

Metais bloco *f* :  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ ,  $\text{M} = \text{Y}$  e  $\text{La}$ ; pt triencapuzado

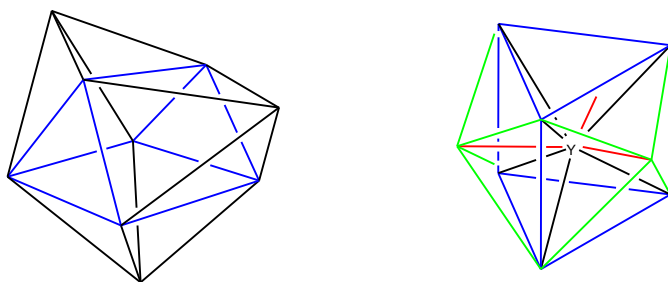


Figura VI.20 – Prisma trigonal triencapuzado

## 6. 2 Isomeria em Compostos de Coordenação

Você notou que existe uma série muito grande de possíveis ligantes (alguns exemplos estão na Tabela 1). Existem ligantes mono e poliatômicos, mono e polidentados, ambidentados. Os complexos que podem ser formados também podem apresentar esferas de coordenação onde tais ligantes estão arranjados de várias formas, por exemplo, com geometrias diferentes e/ou com ligações diferentes. Existem ainda complexos com esfera interna e esfera externa. Em função disto, é possível que um mesmo composto apresente diferentes formas de organização e disposição dos ligantes, resultando em *isômeros*.

Em química, **isômeros** de uma dada molécula podem ser definidos como **espécies contendo a mesma composição estequiométrica e a mesma massa molar (mesma fórmula química), mas que apresentam alguma característica que permite distinguir umas das outras por algum método físico ou químico**. Todos os isômeros moleculares podem ser agrupados em duas classes:

- 1) **Isômeros Estruturais ou de constituição:** distinguidos por diferentes ligações entre seus átomos.
- 2) **Estereoisômeros ou Isômeros de Configuração:** distinguidos pelos diferentes arranjos dos átomos no espaço.

Dentro de cada uma destas classes, vários tipos de isomeria podem estar presentes. Na Figura 6.21 estão resumidos alguns destes tipos de isomerias que são comuns em compostos de coordenação.



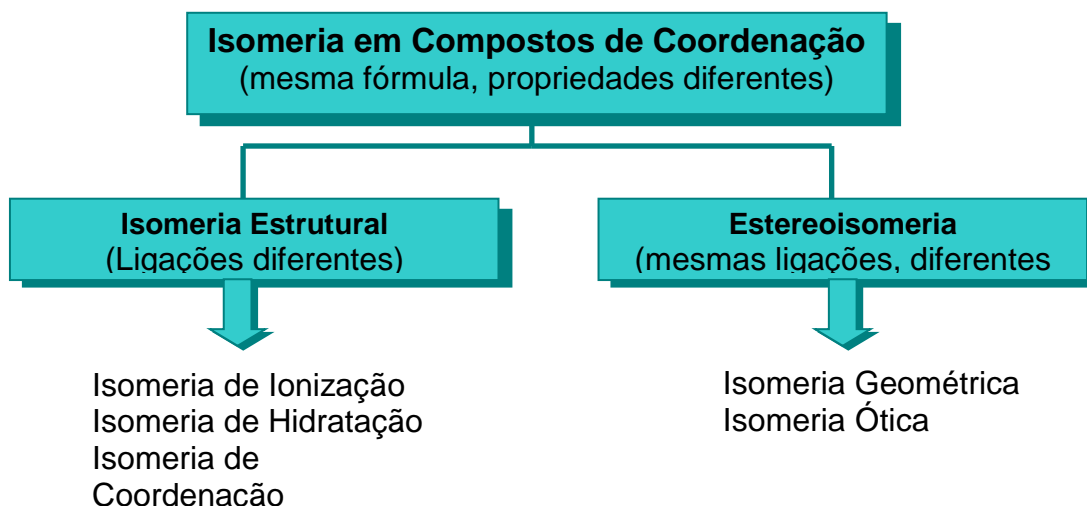


Figura 6.21: Esquema resumindo alguns dos principais tipos de isomeria que ocorrem em compostos de coordenação.

A partir deste momento, vamos começar a dar alguns detalhes de cada um dos tipos de isomeria relacionados na Figura 6.21.

- **Isomeria de Ionização:** Pode ocorrer para complexos com carga (complexos de esfera externa). Neste tipo de isomeria há o intercâmbio entre um dos ligantes da esfera interna com o contra-íon da esfera externa. Veja um exemplo na Figura 6.22.

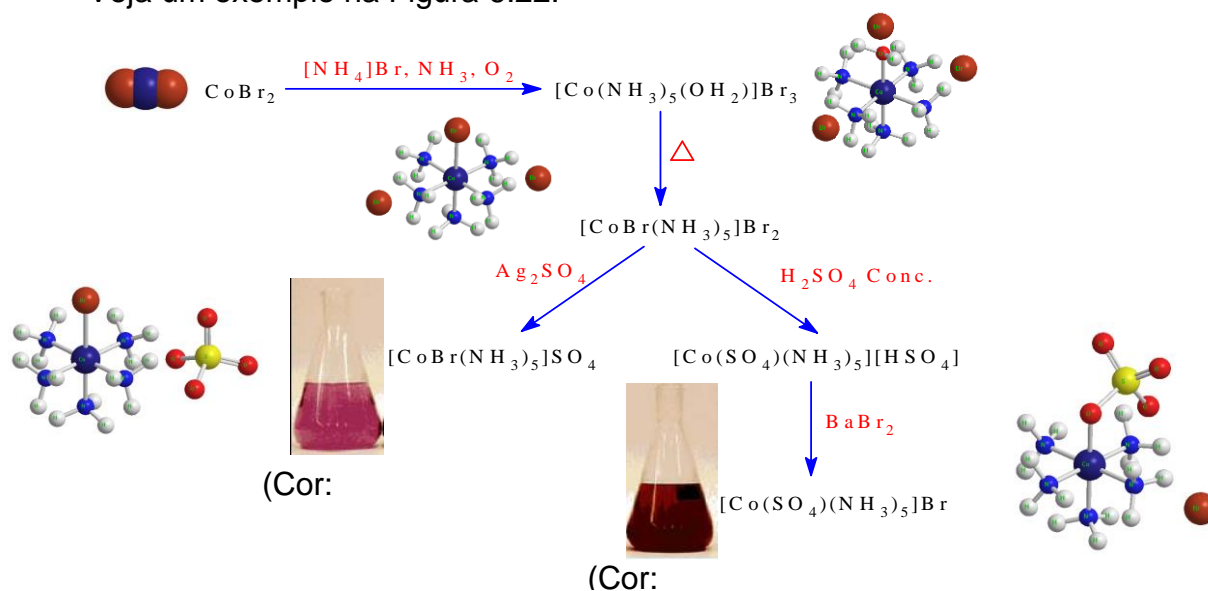


Figura 6.22: Rota de preparação de dois isômeros de ionização de complexos de cobalto.

Os dois isômeros,  $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  e  $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$  podem ser distinguidos pelas suas cores: o primeiro é violeta e o segundo é vermelho. Eles podem ser identificados por métodos químicos ou físicos. Por exemplo, os complexos podem ser identificados através de testes químicos através da precipitação de sulfatos e brometos iônicos. Um método físico de identificação destes isômeros é a espectroscopia no infravermelho. Sulfato livre (atuando como contra-íon neste caso) dá apenas uma banda devido ao estiramento S-O na região característica, enquanto sulfato atuando como ligante (tendo um dos oxigênios atuando como átomo doador) dá origem a três bandas características.

- **Isomeria de Hidratação:** Aplica-se somente a cristais. Intercâmbio de moléculas de água entre que estão na esfera de coordenação externa (águas de cristalização) com outro ligante da esfera de coordenação interna. A figura 6.23 mostra um exemplo típico deste tipo de isomeria. Quando óxido de cromo(VI) é aquecido em solução aquosa de HCl concentrado, formam-se cristais verdes de  $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (duas águas de cristalização). Dissolvendo-se este complexo em água, os íons cloretos são lentamente substituídos por moléculas de água e pode-se isolar o complexo  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (uma água de cristalização), de cor azul esverdeada. Após um tempo maior em solução, há uma substituição completa dos íons cloretos e pode-se isolar um complexo violeta de fórmula  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  (apenas água como ligante). Estes isômeros podem ser identificados pelo teste estequiométrico da reação de nitrato de prata, precipitando o cloreto de prata e pesando a massa obtida deste sal.
- **Isomeria de Coordenação:** Pode ocorrer quando um sal apresenta cátions e complexos; os isômeros originam-se pela possibilidade de troca dos ligantes entre a esfera de coordenação dos dois (ou mais) centros metálicos. Veja estes dois exemplos:
  - a)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$  e  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$
  - b)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  e  $[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_4][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$

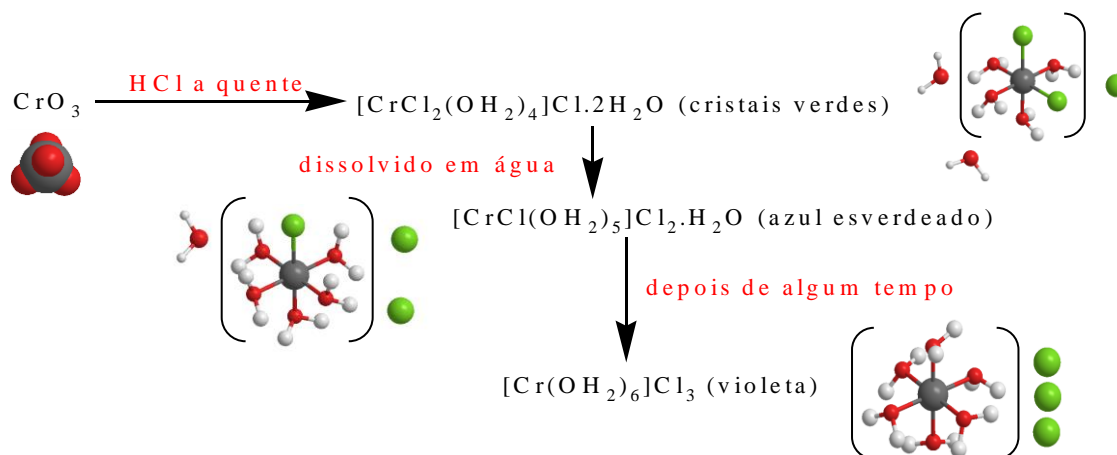


Figura 6.23 – Esquema de síntese de isômeros de hidratação de um complexo de Cr.

Compare os ligantes presentes na esfera de coordenação de cada metal. Por exemplo, no caso “a” tem-se no primeiro isômero o cátion  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  e o ânion  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ . No outro isômero, temos como cátion o  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  e como ânion o  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

- Isomeria de Ligação:** Ocorre quando estão presentes na esfera de coordenação ligantes ambidentados (veja Tabela 6.1), Isso possibilita a formação de complexos que cujo ligante ambidentado pode estar coordenado por determinado átomo doador enquanto outro isômero está coordenado por um átomo doador diferente do mesmo ligante. A Figura 6.24 mostra uma rota possível para se obter dois isômeros de ligação do um complexo de Co(III). O ligante ambidentado neste caso é o  $(\text{NO}_2)^-$ , que se pode coordenar pelo nitrogênio ou por um dos átomos de oxigênio. Os compostos podem ser distinguidos pelas suas cores: o coordenado pelo oxigênio tem cor vermelha, e o coordenado pelo nitrogênio tem cor amarela. A identificação neste caso pode ser feita, por exemplo, por espectroscopia no infravermelho. Para o complexo com o  $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ , (coordenado pelo O) o ligante  $(\text{NO}_2)^-$  dá duas bandas características em  $1065$  e  $1470 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto para o complexo  $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  (coordenado pelo N) têm-se duas bandas em  $1310$  e  $1430 \text{ cm}^{-1}$ .

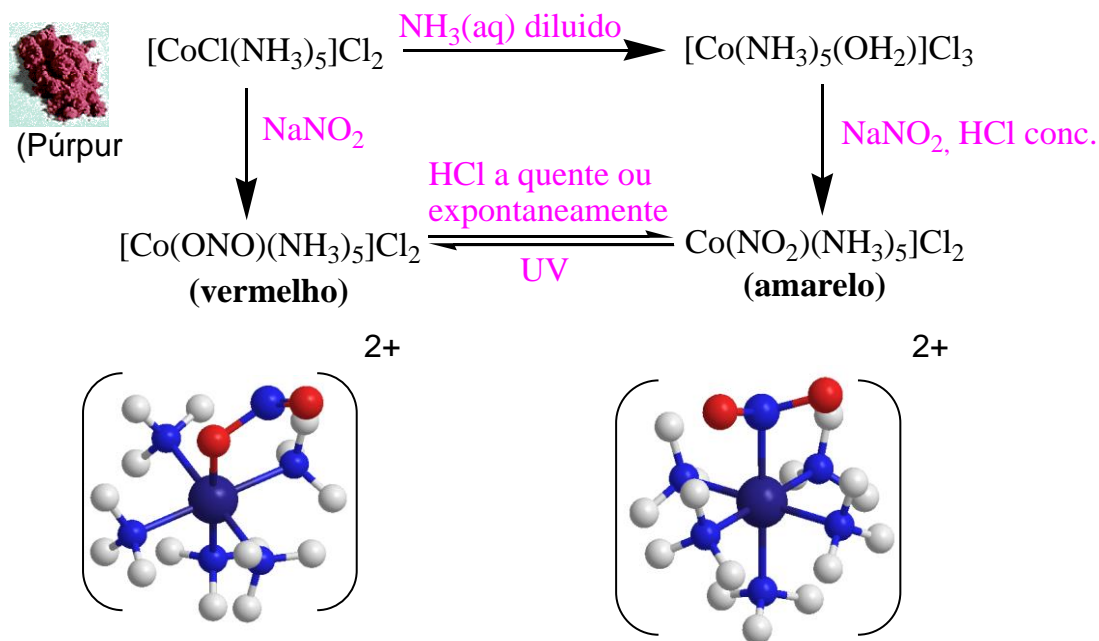


Figura 6.24 – Rota de obtenção de dois isômeros de ligação de um complexo de Co(III).

Com isto encerramos a discussão dos tipos de isomeria estrutural que destacamos na Figura 6.21. Lembramos que não esgotamos o assunto, ou seja, ainda existem outros tipos de isomeria que não mencionamos no texto, porém que não serão discutidas aqui. Agora vamos passar a discutir os dois tipos de estereoisomeria que destacamos na Figura 6.21. Como já mencionado, as propriedades que permitem diferenciar estes isômeros estão relacionadas com a diferença na disposição dos ligantes na esfera de coordenação do metal.

- **Isomeria Geométrica:** Há dois tipos de isomeria geométrica importante para compostos de coordenação: a do tipo *cis – trans* e a do tipo *fac – mer*.
  - a) *cis – trans*: pode ocorrer quando se tem complexos quadrado planos de fórmula  $[\text{MA}_2\text{B}_2]$  ou para complexos octaédricos de fórmula  $[\text{MA}_2\text{B}_4]$ , onde M representa um metal, A um tipo de ligante e B um ligante diferente de A. Assim, compostos com estas fórmulas podem apresentar somente duas formas distinguíveis de organização dos ligantes na esfera de coordenação: a organização na forma *cis* e a organização na forma *trans*, ou seja são possíveis apenas dois isômeros geométricos. Um isômero será classificado como *cis* se os

dois ligantes iguais estiverem em posições adjacentes na estrutura. Se estes dois ligantes estiverem dispostos em posições diametralmente opostas, o isômero será denominado *trans*. A Figura 6.25 mostra dois exemplos, um complexo quadrado plano e outro para complexo octaédrico.

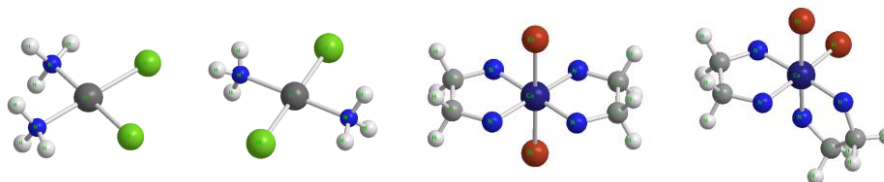


Figura 6.25 – Isômeros Geométricos: *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], *trans*-[CoBr<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> e *cis*-[CoBr<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, respectivamente.

- b) *fac* – *mer*: pode ocorrer quando se tem complexos octaédricos de fórmula [MA<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]. Compostos com fórmula química com esta estequiometria e com esta geometria podem apresentar somente duas possibilidades de organização dos ligantes na esfera de coordenação: uma forma *fac* (que vem de *facial*) e uma forma *mer* (que vem de *meridiano*). O isômero *fac* tem seus grupos de três ligantes iguais distribuídos nos vértices de uma das faces (triangulares) do octaedro e, por consequência o outro grupo forma a face oposta. O isômero *trans* tem um de seu grupo de três ligantes distribuídos ao longo de uma “linha” (meridiano). Estes são os únicos dois isômeros possíveis para este tipo de isomeria. A Figura 6.26 mostra um exemplo de dois isômeros para um complexo de rutênio.

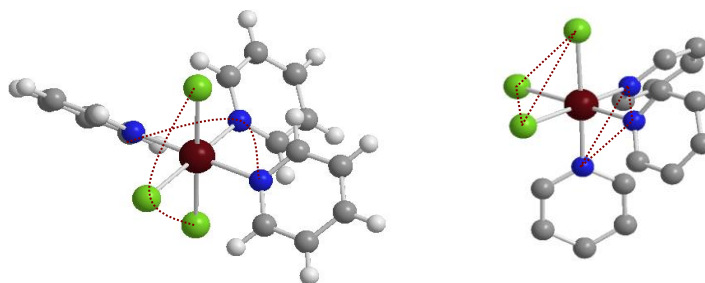


Figura 6.26 – Isômeros geométricos: *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>] e *fac*-[RuCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>], respectivamente. Neste caso, “py” representa o ligante piridina. As linhas pontilhadas apenas enfatizam a disposição dos grupos de ligantes. No isômero *fac*, os H do ligante piridina estão omitidos.

- **Isomeria Ótica:** Aqui abordaremos apenas de forma simplificada a idéia de isomeria ótica. Para compostos de coordenação, os casos importantes de complexos que podem apresentar isomeria ótica ocorre para os tris(quelato)complexos, como o  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$  e o  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ . Para que complexos como estes apresentem isomeria ótica ele deve apresentar dois isômeros que seriam equivalentes à imagem especular um do outro, e a disposição destes isômeros é tal que se tentássemos sobrepô-los isso não ocorreria de forma idêntica. A figura 6.27 ilustra esse fato.

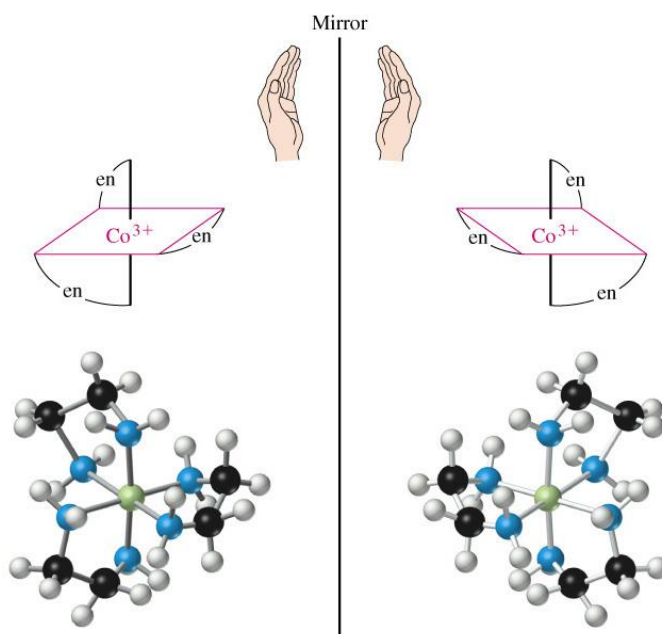


Figura 6.27 – Isômeros óticos do complexo  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ .

Mentalmente, faça um exercício de deslocar uma imagem em relação à outra, de forma a tentar sobrepô-las. Você verá que a sobreposição não resultará em disposição idêntica de dos átomos dos dois complexos.

Moléculas que apresentam esta característica são ditas **quirais**, ou seja uma molécula é **quiral** se não é possível sua sobreposição com o isômero equivalente à sua reflexão especular.

A maneira de distinguir entre estes dois isômeros é pelo desvio da luz polarizada, utilizando um equipamento chamado polarímetro, como ilustrado na Figura 6.28.

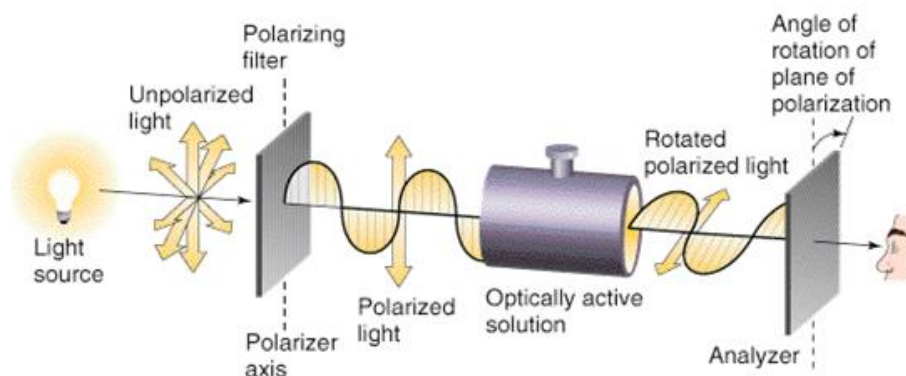


Figura 6.28 – Representação do desvio de luz polarizada por um complexo opticamente ativo, medido em um polarímetro.

Por exemplo, se pudermos isolar cada um dos isômeros, veremos que um desvia a luz polarizada em um sentido e o outro no sentido oposto. Qual o grau de desvio e qual o sentido é uma questão um pouco mais complexa, e depende de alguns fatores, inclusive do comprimento de onda da luz utilizada. Não iremos entrar em detalhes sobre este assunto, pois está além do que pretendemos com este texto.

Assim, desde que estes complexos possam existir, estereoquimicamente falando, por tempo suficiente, eles apresentarão **atividade ótica** (capacidade de desviar o plano da luz polarizada).

Em resumo:

***Molécula quiral → isômeros óticos → atividade ótica → desvio Luz Polarizada***

Em relação à isomeria, deve ser percebido que um mesmo complexo pode apresentar concomitantemente vários dos tipos descritos possibilitando, em alguns casos, a existência de muitos isômeros. Vamos analisar o complexo  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ . Ele é um complexo de esfera externa, de fórmula  $[\text{MA}_2\text{B}_4]$ , com um ligante ambidentado. A partir disso são possíveis os seguintes tipos de isomeria:

- Isomeria de ionização devido à possibilidade de intercâmbio entre o ligante  $(\text{NO}_2)^-$  e íon  $\text{Cl}^-$ .

- Isomeria de ligação devido à possibilidade de  $(\text{NO}_2)^-$  estar coordenado pelo N ou pelo O.
- Isomeria geométrica do tipo *cis* – *trans* devido às duas disposições relativas dos ligantes  $(\text{NO}_2)^-$ .

Assim, é possível a existência de vários isômeros. Vejamos:

- *cis*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ; *trans*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  (ligados pelo O);
- *cis*- $[\text{Co}(\text{ONO})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ; *trans*- $[\text{Co}(\text{ONO})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  (ligados pelo N);
- *cis*- $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_2$ ; *trans*- $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_2$ ;
- *cis*- $[\text{CoCl}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_2$ ; *trans*- $[\text{CoCl}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_2$ ;

Assim, isomeria em compostos de coordenação, pode se tornar bastante complexa, dependendo do caso. Com isso encerramos este tópico. Foi muito útil em vários momentos, como no exemplo dos vários isômeros possíveis, a utilização de fórmulas químicas. Embora talvez você não tenha percebido, foram empregadas algumas regras básicas para manter a homogeneidade na forma de escrever as mesmas. Passaremos a discuti-las a seguir.

### 6.3 Formulação e Nomenclatura de complexos

Pelo que já foi exposto nos dois itens anteriores, fica claro que compostos de coordenação podem apresentar uma diversidade estrutural e de composição muito grande, pois se podem formar complexos com praticamente todos os metais do bloco *d*, utilizando uma diversidade muito grande de ligantes (uma pequena amostra foi colocada na Tabela 6.1); estes complexos podem assumir geometrias distintas em vários números de coordenação diferentes, além da possibilidade de isômeros. Como consequência, diretrizes para formular e dar o nome para estes compostos são extensas e complexas. Existe um livro editado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) que reúne todas estas diretrizes e recomendações. Por isso, não é nosso objetivo detalhar e aprofundar estas recomendações. Nós nos fixaremos apenas em regras mais gerais e básicas tanto para se escrever a fórmula química quando para se escrever o nome de complexos. Vale ressaltar que **são recomendações e não regras**, ou seja elas não são obrigatoriamente seguidas em todas as ocasiões e em todos os países, inclusive muitas vezes por características próprias dos idiomas.



## Formulação

- Fórmula é colocada entre colchetes, mesmo que o complexo não tenha carga. A idéia é que os colchetes “delimitem” a esfera de coordenação interna do metal.
- Dentro dos colchetes, coloca-se em primeiro lugar o símbolo do metal, seguido pelos ligantes aniônicos depois os neutros.
- Comumente ligantes poliatômicos são colocados entre parênteses.
- Para ligantes com fórmulas complexas, tipicamente os polidentados, é comum usar uma simbologia, em vez da própria fórmula do complexo. Em exemplo é o representação “en” para a etilenodiamina, de fórmula  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .
- Não há espaço entre nenhuma das partes envolvidas.

Você pode avaliar estas recomendações nas várias fórmulas apresentadas ao longo deste tópico.

## Nomenclatura

- Nomenclatura é seqüencial, sem espaços, como se estivesse escrevendo uma única palavra. Em vários momentos, podem-se usar símbolos e traços em conjunto.
- A quantidade de ligantes é indicada por prefixos colocados para cada tipo de ligantes.

Nº ligantes:	2	3	4	5	6	7	8....
--------------	---	---	---	---	---	---	-------

Prefixo:	bi (ou di)	tri	tetra	penta	hexa	hepta	octa...
----------	------------	-----	-------	-------	------	-------	---------

Para ligantes quelantes, é comum usar os seguintes prefixos de quantidade:

Nº ligantes:	2	3	4	5
--------------	---	---	---	---

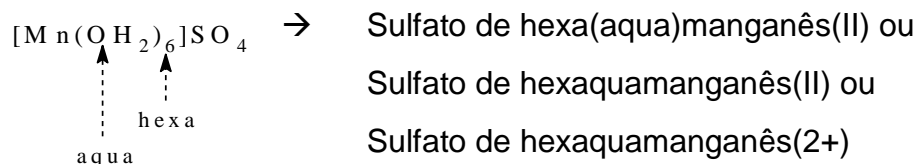
Prefixo	bis	tris	tetraquis	pentaquis
---------	-----	------	-----------	-----------

Todas as vezes que se utilizar estes prefixos é recomendável que o nome do ligantes esteja colocado entre parênteses.

- A nomenclatura inicia-se pelo nome dos ligantes em ordem alfabética (sem se considerar os prefixos de quantidade) seguida pelo nome do metal terminando com parênteses que contém ou o número de oxidação do metal (em algarismos romanos) ou a carga dos complexos (em algarismos comuns, seguido de um sinal positivo ou negativo para indicar a carga).

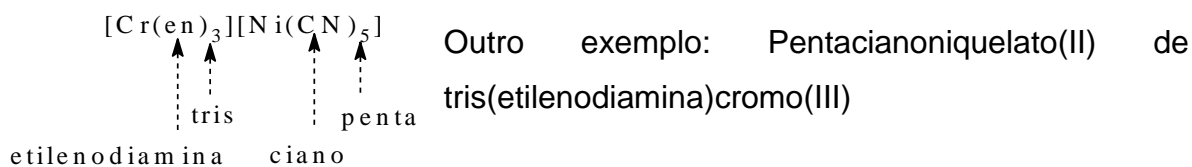
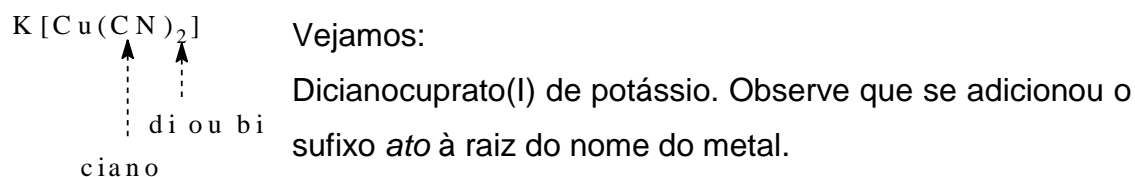
- O nome do ligante pode ou não ser colocado entre parênteses, para evitar possíveis ambigüidades na interpretação.
- Para complexos que tem carga negativa, o nome do metal deve levar o sufixo “ato”.

Vejamos alguns exemplos, retirados do próprio texto, aplicando as regras de formulação e nomenclatura.



As várias possibilidades estão corretas. A diferença da primeira para a segunda possibilidade é que se o parêntese não é colocado, é recomendável contrair o “aa”.

Se estivesse representando somente o complexo, e não o sal, como é comum de se fazer,  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , poderíamos escrever “ion hexa(aqua)manganês(II)”.



Note que os ligantes são citados em ordem alfabética, e que neste caso como se trata de um determinado isômero, emprega-se o termo *cis* na nomenclatura.

Até o momento comentamos, expusemos e explicamos várias características relacionadas a compostos de coordenação. Ainda restam muitas

outras, entre elas a ligação química e a estrutura eletrônica destes complexos. Passaremos a discutir algumas informações a este respeito no próximo item.

#### 6.4 Ligação Química em Compostos de Coordenação

Explicar o comportamento físico-químico dos compostos muitas vezes implica em conhecer a distribuição eletrônica dos complexos a forma como se dá a ligação química entre os átomos. Para compostos de coordenação dois aspectos são muito destacados: a sua cor e o seu comportamento magnético. Em relação ao primeiro caso (cor) além da estrutura eletrônica é necessário certo conhecimento da interação da radiação com a matéria e de métodos espectroscópicos como a espectroscopia no ultravioleta-visível. Isso está além do que pretendemos com este texto introdutório. Porém, certos aspectos do comportamento magnético dos complexos pode ser explicado sem um grande aprofundamento no assunto.

Dentre os vários modelos que explicam ligação química e estrutura eletrônica (por exemplo, Teoria de Ligação de Valência, Teoria de Orbitais Moleculares, Teoria do Campo Ligante, etc), vamos nos ater, especificamente para complexos, em um modelo exposto de forma relativamente simples que é a Teoria do Campo Cristalino. Apesar das simplicidades das premissas que usaremos, ele é bem útil para um texto introdutório permitindo discutir dados sobre o comportamento magnético dos mesmos. Esta teoria aplicada a complexos data da década de 1950.

##### Teoria do Campo Cristalino

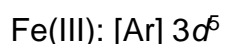
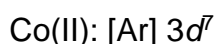
Como já mencionado, vamos expor a teoria do campo cristalino (TCC) de forma simplificada, porém os resultados deste modelo ainda serão bastante úteis para se interpretar certos aspectos dos compostos de coordenação.

A teoria está baseada em um simples modelo eletrostático: a de que **cargas de mesmo sinal se repelem**. Mas quais seriam estas cargas? Para responder a isso, lembremos que um complexo é basicamente um metal “rodeado” por uma série de ligantes. Estes ligantes muitas vezes estão dispostos segundo geometrias bem definidas, como é o caso para complexos de geometria octaédrica.

Embora o metal central em um complexo esteja normalmente oxidado, ele “ainda” é composto por um núcleo positivamente carregado no centro de uma distribuição de elétrons (“nuvem” eletrônica) que é negativamente carregada. O ligante por sua vez, compartilha com o metal um par de elétrons (carga negativa) oriundo de seu átomo doador. Aí estão as nossas cargas negativas: os elétrons do metal e o dos ligantes. Cargas de mesmo sinal tendem a se repelir e quanto mais próximas estiverem mais se repelem. Nós vamos considerar que quanto maior esta repulsão maior a energia do meu sistema.

Assim, na TCC, os **ligantes são tratados como se fossem cargas pontuais negativas** (esferas rígidas) interagindo com a distribuição eletrônica da camada de valência do cátion metálico. Nesta suposição, assumimos que as interações metal – ligantes seriam puramente eletrostáticas ou seja, sem sobreposição de orbitais e sem o compartilhamento de elétrons. Mesmo sendo este quadro muito distante da realidade, ele ainda produz resultados que nos ajudam a prever o comportamento dos complexos.

Como nestes compostos de coordenação normalmente o metal está oxidado, e por isso, os *orbitais de valência* do metal que sofrerão estes efeitos de repulsão serão os orbitais *d*. Veja a configuração eletrônica de alguns metais que formam complexos:



Como você já estudou, nós sabemos que há um total de cinco orbitais *d*, cujas nomenclaturas e representações mais comuns indicam sua orientação em relação a um sistema de eixos cartesianos (Veja Figura 6.29):

- Orbital  $dx^2-y^2$ : orientado ao longo dos eixos *x* e *y*.
- Orbital  $d_z^2$ : orientado principalmente ao longo do eixo *z*.
- Orbital  $d_{xy}$ : orientado no plano formado pelos eixos *x* e *y*.
- Orbital  $d_{xz}$ : orientado no plano formado pelos eixos *x* e *z*.
- Orbital  $d_{yz}$ : orientado no plano formado pelos eixos *y* e *z*.

Se colocássemos um metal no centro de uma distribuição esférica de carga negativa e aplicássemos a idéia chave da TCC teríamos que todos os orbitais sofreriam igual repulsão com a esfera de carga negativa e por consequência a energia dos mesmos aumentaria igualmente, como representado na Figura 6.30.

Não existe, em uma situação real, um número de ligantes (cargas negativas) que se distribuam de forma esférica ao redor do metal. Complexos reais podem apresentar ligantes dispostos em posições definidas formando geometrias. Se por exemplo dispusermos seis ligantes (cargas pontuais negativas) exatamente sobre os três eixos cartesianos, a uma mesma distância do cruzamento dos eixos, teremos formado uma geometria octaédrica.

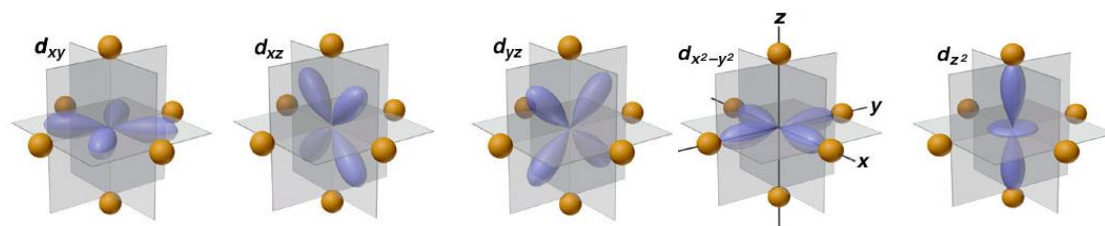


Figura 6.29 – Orientação relativa dos orbitais  $d$  no centro de uma distribuição octaédrica de ligantes (cargas pontuais negativas)

Você pode notar da Figura 6.29 que devido à orientação dos orbitais  $d$  e a disposição dos ligantes, há interações que são mais diretas e outras que são menos diretas entre os orbitais e os ligantes. Como consequência disso, o modelo prevê que aqueles orbitais que sofrem uma interação mais direta com os ligantes ( $dx^2-y^2$  e  $dz^2$ ) sentirão uma repulsão maior (sua energia será aumentada) em relação à hipotética distribuição esférica de cargas negativas, enquanto para aqueles orbitais que sofrem menor interação ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ) terão sua energia diminuída em relação à distribuição esférica de cargas.

Assim, o modelo diz que os orbitais de valência do metal em um ambiente octaédrico se desdobrarão em dois grupos, um de maior energia contendo dois orbitais e um de menor energia contendo três orbitais (Figura 6.30). A série de maior energia é denominada  $e_g$  e a de menor energia  $t_{2g}$  (estas designações originam-se da teoria dos grupos relacionada com a simetria dos orbitais  $d$  em ambientes octaédricos e não será discutido aqui).

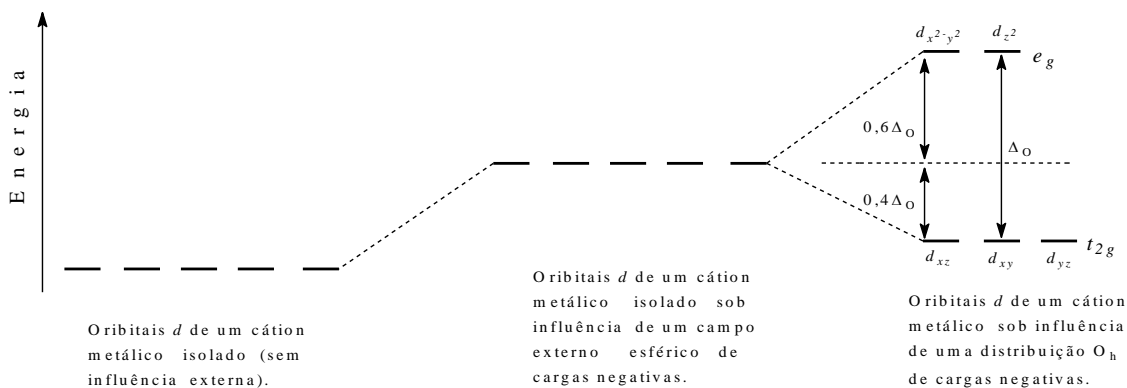


Figura 6.30 – Desdobramento de orbitais  $d$  em complexos octaédricos.

A diferença de energia entre as duas séries é dada pelo **parâmetro de desdobramento de campo cristalino**, representado por  $\Delta_o$  (O de octaedro). O valor desta energia depende tanto do metal como dos ligantes, pois quem sofre desdobramento são os orbitais do metal em função do tipo e geometria dos ligantes. Aqui  $\Delta_o$  representa o valor de uma variável que pode ser determinada teórica e/ou experimentalmente, semelhante ao valor de  $x$  nas equações matemáticas.

Por exemplo, considere o complexo  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ . Este complexo tem geometria octaédrica portanto o desdobramento dos orbitais é semelhante ao representado na Figura 6.30. O íon  $\text{Ti}^{3+}$  apresenta configuração eletrônica  $d^1$ . No desdobramento octaédrico, este único elétron vai espontaneamente, em condições normais, ocupar um dos orbitais da série de menor energia, ou seja  $t_{2g}$ . Se o fizermos passar para a série  $e_g$ , e conseguirmos medir o quanto de energia é necessário para isso, conseguiremos medir o valor de  $\Delta_o$  para este caso.

Isso pode ser conseguido através de espectroscopia eletrônica, ou seja, aquela que estuda, entre outras coisas, transições dos elétrons entre os orbitais. Para este caso simples, pode-se utilizar a técnica de espectroscopia no ultravioleta – visível. Submetendo uma solução aquosa deste complexo à ação da luz na região do ultravioleta-visível obteremos um espectro com uma banda de absorção de parte desta luz. O máximo de absorção, neste caso corresponderá à diferença entre as séries  $e_g$  e  $t_{2g}$ , uma vez que a energia absorvida é justamente aquela necessária para provocar uma **transição** entre estas duas séries. Isso está resumido na figura 6.31.

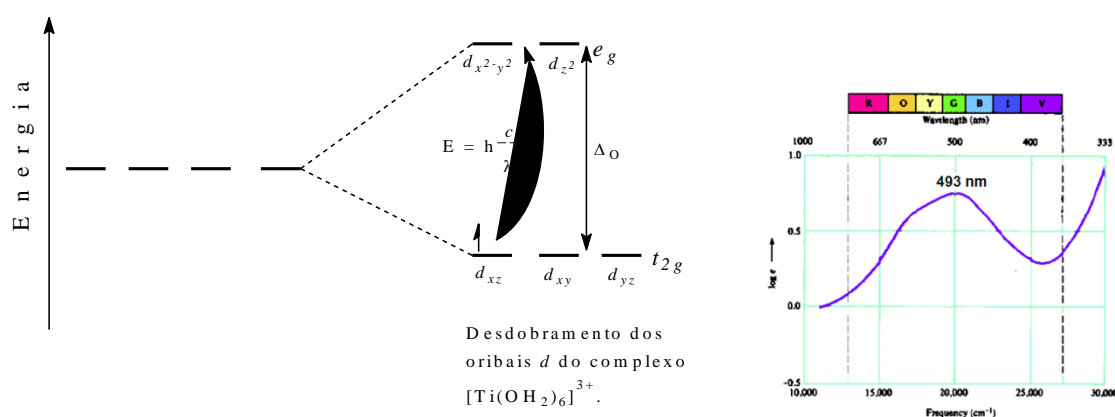


Figura 6.31 – Desdobramento dos orbitais  $d$  do complexo  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  e seu respectivo espectro eletrônico, mostrando máximo de absorção a 493 nm.

Assim temos que  $\Delta_O = E = h \cdot c / \lambda$ , onde  $c$  é a velocidade da luz ( $3 \times 10^8$  m/s),  $\lambda$  é o comprimento de onda do máximo de absorção ( $493 \text{ nm} = 493 \cdot 10^{-9}$  m, pois  $n = \text{nano} = 10^{-9}$ ) e  $h$  é constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s). Com estes dados, podemos calcular o valor do parâmetro de desdobramento de campo para este complexo.

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \Rightarrow E = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{493 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

$$E = 4,032 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (\text{se multiplicarmos por um mol})$$

$$E = 4,032 \cdot 10^{-19} \text{ J} \times 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$E = 242726,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$E = 242,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{que corresponde ao valor } \frac{\Delta_O}{\text{mol}})$$

Vale ressaltar que o valor de  $\Delta_O$  pode ser expresso em várias unidades. Assim para o complexo de titânio em questão, você pode encontrar listado em outros materiais os valores do parâmetro de desdobramento de campo nas seguintes unidades:

- em **nm** (nanômetro) = 493, correspondendo a comprimento de onda da transição.
- em **cm<sup>-1</sup>** (cm = centímetro) = 20.300, correspondendo a número de onda da transição.
- em **J** (Joules),  $4,032 \cdot 10^{-19}$ , unidade de energia do sistema internacional de unidades.

- em **kJ/mol**, 242,7 kJ/mol, energia por um mol de moléculas formadas.

Todos estes valores são exatamente os mesmos, a diferença na magnitude dos números mostrados é função da unidade em que estão expressos. Pequenas variações nestes valores são comuns, devido às aproximações e exatidão das leituras dos espectros eletrônicos.

Vamos retomar o fato de que o valor do parâmetro de desdobramento de campo deve-se à natureza do íon metálico e também do tipo e número de ligantes. Isso foi constatado através da medida de valores de  $\Delta$ . Assim, mantendo-se o mesmo íon metálico e um mesmo número de ligante e variando-se apenas a identidade dos ligantes, foi possível organizar tais ligantes em ordem crescente de sua capacidade de produzir maiores valores de  $\Delta$ . Isso ficou conhecido como série **espectroquímica de ligantes**, como a que está relacionada a seguir.

$I^- < Br^- < S^{2-} < \underline{SCN}^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < \underline{NCS}^- < CH_3CN < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < \underline{CN}^- < \underline{CO}$ .

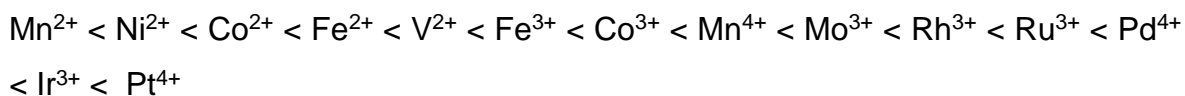
Esta série mostra que para um complexo, mantendo-se o metal e a geometria sem alterações, o ligante iodo levará ao menor desdobramento de campo ( $\Delta$ ) e o ligante CO ao maior.

Observe a seqüência retirada da série espectroquímica:  $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ . Esta combina com a idéia de ligantes atuarem como cargas pontuais negativas. Em outras palavras: o  $F^-$  se aproxima muito mais de uma carga pontual negativa do que o  $I^-$ , pois o primeiro tem maior eletronegatividade e maior afinidade eletrônica, portanto tem uma nuvem eletrônica muito menos polarizável que o  $I^-$ . Porém, com este raciocínio não é possível, por exemplo, explicar a posição da água, um ligante neutro, nesta série. Também não é possível explicar porque o CO, outro ligante neutro é o que tem capacidade de produzir os maiores valores de  $\Delta$ . Estes questionamentos mostram claramente que os ligantes não podem ser tratados como cargas pontuais e que na verdade, ocorre uma sobreposição de orbitais dos ligantes com o do metal. O CO é o ligante que forma com muitos metais, uma ligação com um significativo caráter de dupla ligação de forma mais eficiente. Por isso provoca um grande desdobramento de campo.

Por exemplo, os valores de  $\Delta_o$  para os complexos  $[CrF_6]^{3-}$ ,  $Cr(OH_2)_6]^{3+}$  e  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  são respectivamente 15.060, 17.040 e 26.6000  $cm^{-1}$ .



Da mesma forma, mantendo-se constante a geometria e a natureza dos ligantes, e variando-se apenas o metal, criou-se a série **espectroquímica de metais**, como a que se segue:



Esta série indica, que mantido constante tipo e número de ligantes, o metal que levará ao menor desdobramento de campo é o  $\text{Mn}^{2+}$ , e o que levará ao maior é o  $\text{Pt}^{4+}$ .

Em relação à influência dos metais sobre o valor de  $\Delta$ , de maneira geral quanto maior o estado de oxidação do metal maior o valor de  $\Delta$ . Isto porque cargas mais positivas atrairão os ligantes com maior intensidade, e por consequência aumentarão a repulsão. É a contribuição iônica (ou polar) da ligação em ação. Por exemplo,  $\Delta_o$  para os complexos  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  e  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  são respectivamente 22.870 e 10.200  $\text{cm}^{-1}$ .

Ainda em relação aos metais, o  $\Delta$  aumenta conforme ao considerar os elementos mais pesados de um grupo. Para complexos com mesma geometria e ligantes, porém com metais do mesmo grupo variando do período  $3d \rightarrow 4d$  terão um aumento médio de  $\Delta$  de aproximadamente 50% em seu valor, enquanto do período  $4d \rightarrow 5d$  o aumento médio será de aproximadamente 25%. Isso é devido à contribuição covalente da ligação, uma vez que átomos maiores podem apresentar orbitais mais volumosos e facilitar a sobreposição com orbitais dos ligantes.

Além do valor de  $\Delta_o$  destacado na Figura 6.30, note que a diferença de energia em relação à linha pontilhada de referência, não é a mesma para as duas séries. Cada um dos orbitais da série  $t_{2g}$  tem energia 40% (= 0,4) inferior à referência, enquanto cada orbital da série  $e_g$  tem energia 60% (= 0,6) superior à linha de referência.

Com estas informações vamos começar a discutir a **Energia de Estabilização de Campo Cristalino (EECC)**. Como a energia de cada orbital é maior ou menor em relação à nossa referência, cada elétron que ocupar um destes orbitais também terá sua energia aumentada ou diminuída. A EECC para um complexo octaédrico pode ser calculada a partir da equação 6.1:

$$\text{EECC} = (-0,4x + 0,6y) \Delta_o \quad \text{Eq. 6.1}$$

onde,  $x$  = número de elétrons na série  $t_{2g}$

$y$  = número de elétrons na série  $e_g$ .

Exemplos de cálculos da EECC estão colocados na Figura 6.32. Os valores estão apenas indicados, pois não se está especificando um determinado complexo e assim não se conhece o valor de  $\Delta_o$ .

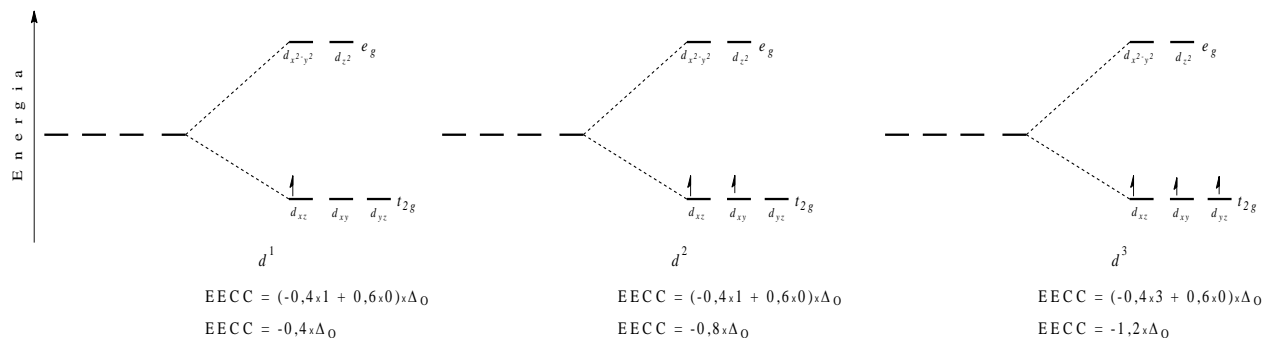


Figura 6.32. EECC para complexos octaédricos com metais com configuração  $d^1$  a  $d^3$ .

Os elétrons ocupam espontaneamente a série de menor energia, e quando temos mais de um elétron e mais de um orbital disponível na mesma série (como é o caso para  $d^2$  e  $d^3$ ) os elétrons ocupam diferentes orbitais e permanecem com spins paralelos pois essa é a configuração de menor energia. Em outras palavras, segue-se a regra de Hund, a mesma utilizada para se obter as configurações eletrônicas fundamentais (de menor energia) dos átomos. Em função disto, para complexos octaédricos com configuração  $d^4$  a  $d^7$ , surgem duas possibilidades de distribuição dos elétrons pelos orbitais. Vamos analisar inicialmente o caso  $d^4$ , representado na Figura 6.33.

Qual das duas distribuições acontecerá depende da relação entre  $\Delta_o$  e  $P$ :

- $\Delta_o < P$ : O complexo será dito de **campo fraco** e, portanto de **spin alto**.
- $\Delta_o > P$ : O complexo será dito de **campo forte** e, portanto de **spin baixo**.

Vale ressaltar que para o cálculo da EECC envolvendo o caso do campo forte, deverá se considerar a energia gasta no emparelhamento dos elétrons.

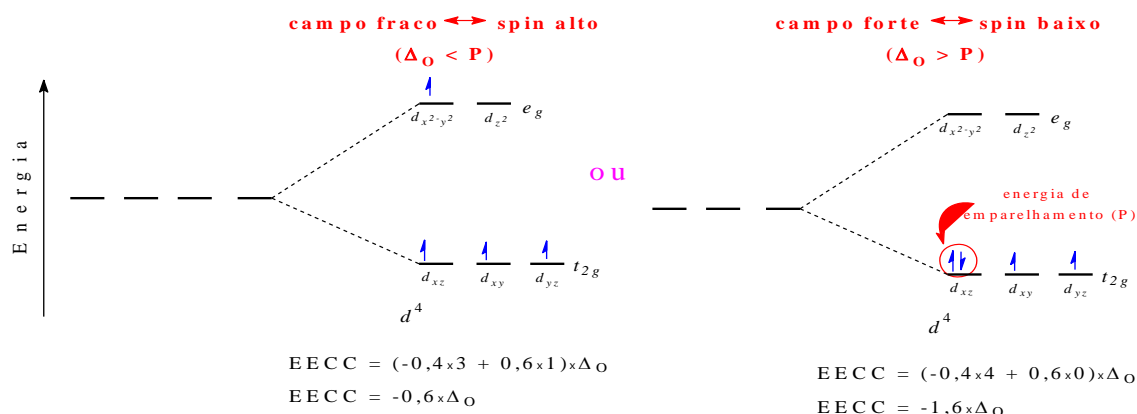


Figura 6.33. Duas possíveis distribuições eletrônicas em complexos octaédricos  $d^4$ . A de campo fraco, onde  $\Delta_o < P$  e a de campo forte onde  $\Delta_o > P$ .

Pode-se executar isso matematicamente, subtraindo-se do módulo da EECC o valor da energia de emparelhamento dos elétrons (P). Por exemplo, no caso em destaque:

$$EECC = |-1,6 \times \Delta_o| - P \quad \text{Eq. 6.2}$$

Vale mencionar que o valor da energia de emparelhamento (P) é normalmente dado para o emparelhamento de cada elétron de um determinado íon metálico. Assim, se ocorrer o emparelhamento de dois elétrons, deve-se multiplicar o valor de P por dois. Algumas referências, no entanto podem colocar o valor P para o emparelhamento de todos os elétrons de uma dada configuração do complexo. Assim, ao se consultar um material, deve-se tomar cuidado com estas diferenças.

O mesmo raciocínio desenvolvido para um complexo  $O_h d^4$ , vale para complexos com configuração  $d^5$  a  $d^7$ . De maneira geral, complexos com geometria  $O_h$  e com estas configurações eletrônicas formadas por ligantes e metais próximos ao final da série espectroquímica são de campo forte e por consequência de spin baixo. De forma oposta, complexos formados por ligantes e metais próximos ao início da série espectroquímica normalmente são de campo fraco e portanto de spin alto.

Para complexos  $O_h d^8$  a  $d^{10}$ , assim como para  $d^1$  a  $d^3$ , não há mais como ter distinção entre complexos que possam ser de spin alto ou baixo, uma vez que resultará na mesma distribuição eletrônica.

Outra geometria importante que vamos considerar aqui é a **geometria tetraédrica**. Nós vamos utilizar as mesmas idéias da TCC para determinar o

desdobramento dos orbitais sob esta geometria: o íon metálico central disposto bem no centro de uma distribuição tetraédrica de ligantes tratados como cargas pontuais negativas, conforme mostrado na Figura 6.34.

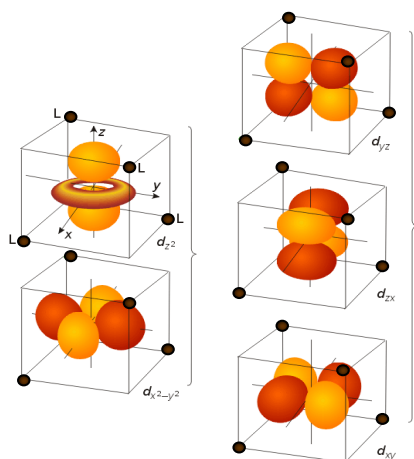


Figura 6.34. Distribuição tetraédrica de ligantes.

Note que para formar o tetraedro, os quatro ligantes estão dispostos em cantos alternados de um cubo (tanto um  $T_d$  como um  $O_h$  podem ser inscritos dentro de um cubo). Desta forma, agora a interação mais intensa destes ligantes será com os orbitais d do metal que tem orientação entre eixos ( $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ) e a interação de menor intensidade se dará com os orbitais orientados ao longo dos eixos ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ). Isto resultará no desdobramento mostrado na Figura 6.35.

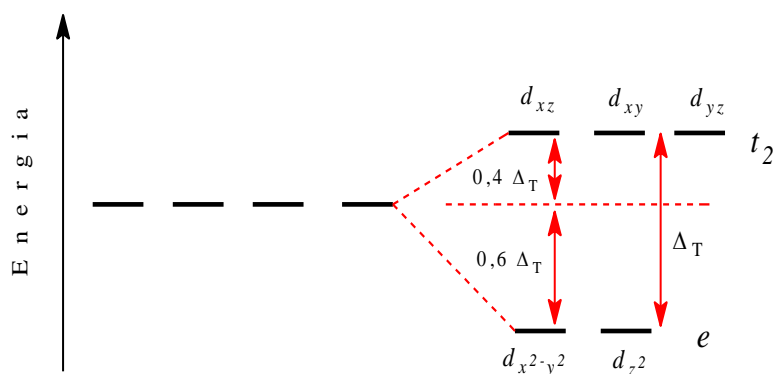


Figura 6.35. Desdobramento dos orbitais  $d$  em função da geometria Tetraédrica.

Das duas séries formadas, a de menor energia é denominada de “ $e$ ” e a de maior energia de “ $t_2$ ”. A nomenclatura também tem origem na teoria dos grupos de simetria molecular. Note que há uma “inversão” em relação ao octaedro: a série de menor energia é a que contém os dois orbitais sobre eixos e a de maior energia a que contém os orbitais entre eixos.

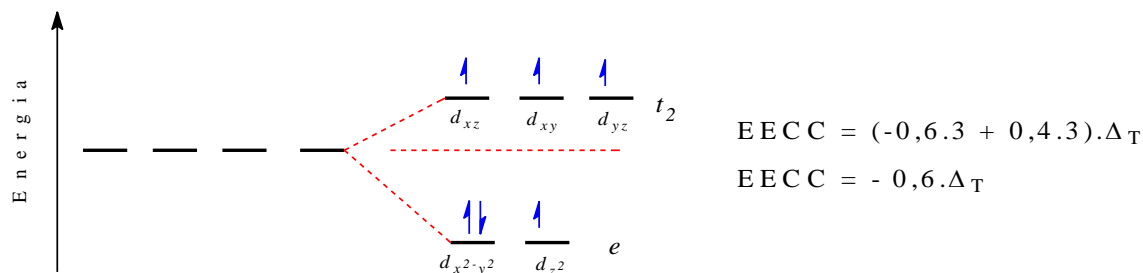
Em função da geometria e do menor número de ligantes, quando comparado a um octaedro, o valor de  $\Delta_T$  é sempre menor que o valor de  $\Delta_O$ . Para o mesmo metal e os mesmos ligantes, comumente  $\Delta_T \cong \frac{4}{9}\Delta_O$ , ou seja,  $\Delta_T \cong \frac{1}{2}\Delta_O$ . Veja por exemplo o caso para estes dois complexos:

- a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightarrow \Delta_O = 10.200 \text{ cm}^{-1}$ .  
 b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightarrow \Delta_T = 5.900 \text{ cm}^{-1}$ .

Da mesma forma que no caso de complexos  $O_h$ , pode-se também calcular a Energia de Estabilização de Campo Cristalino EECC:

$$EECC = (-0,6x + 0,4y)\Delta_T \quad \text{Eq. 6.3}$$

Mesmo que um complexo tetraédrico seja formado por ligantes e metais do final das respectivas séries espectroquímicas, o valor de  $\Delta_T$  é normalmente menor que a energia de emparelhamento dos elétrons (P). Como consequência, todos os complexos tetraédricos são de spin alto. Assim, por exemplo, um complexo  $T_d$  com configuração  $d^6$  teremos uma única possibilidade:



### Magnetismo em Compostos de Coordenação.

Magnetismo não é um assunto trivial, porém, novamente dentro dos objetivos deste material, apresentaremos este assunto focando apenas alguns pontos fundamentais, visando um entendimento inicial do assunto, dentro de uma linguagem simplificada.

A matéria quando colocada sob a ação (“imersa em”) de um campo magnético externo ( $H$ ) este induz na matéria um outro campo magnético ( $M$ ), que tem valor proporcional ao campo externo aplicado:

$$M = \chi \cdot H$$

onde  $\chi$  é a constante de proporcionalidade, chamada de **susceptibilidade magnética** e seu valor varia da seguinte forma:

- Materiais Diamagnéticos ( $\chi \leq 0$ ): São materiais em que todos os elétrons estão **emparelhados**. A grande maioria dos ligantes, principalmente os ligantes orgânicos, pertence a esta classe.
- Materiais Paramagnéticos ( $1 < \chi < \infty$ ): Estes materiais contêm um ou mais elétrons **desemparelhados**. Este é o caso de muitas configurações dos metais nos complexos.
- Materiais Ferromagnéticos ( $\chi > \infty$ ): Nesses materiais, a magnitude do campo magnético gerado é maior que o campo aplicado. Este é comportamento típico do ferro metálico (por isso ferromagnético), níquel e alguns outros metais.

Aqui, o nosso interesse está voltado aos materiais Diamagnéticos e Paramagnéticos. Os complexos enquadram-se dentro de uma destas duas classes. E uma das grandes virtudes da TCC é justamente explicar o comportamento magnético dos complexos! Mas qual a relação entre elétrons desemparelhados e seu comportamento em uma molécula? Vamos responder isso de forma simplificada.

Há duas fontes para o comportamento magnético de substâncias paramagnéticas:

- a. Movimento orbital dos elétrons
- b. Spin dos elétrons.

Para a nossa visão simplificada do assunto, nos interessa o spin dos elétrons. Nós já sabemos que todo elétron tem spin (muitas vezes associamos o spin do elétron com uma rotação). Como o elétron é uma partícula carregada sofrendo movimento (de rotação), podemos dizer que ele se comporta semelhante a uma corrente elétrica, e todo fluxo elétrico gera um campo magnético associado, perpendicular ao plano do fluxo. Assim, temos associado com cada elétron um campo magnético. Este campo magnético é chamado de **momento magnético de spin do elétron**, dado pelo símbolo  $\mu$ .

Quando uma amostra paramagnética é colocada sobre a influência de um campo externo, o momento magnético de spin de cada elétron se alinha (soma-se) ao campo aplicado. Foi mostrado que o  $\mu$  de uma amostra está relacionado com o número de elétrons desemparelhados através da seguinte equação:

$$\mu = \sqrt{N(N + 2)} \quad \text{Eq. 6.4} \quad \text{onde,}$$

$N$  = Número de elétrons desemparelhados

O valor obtido nesta equação terá unidades de magnétons de Bohr ( $\mu_B$ ). Como esta equação é simplificada, porque só leva em conta um dos dois fatores que determinam o momento magnético, os valores calculados estão apenas próximos do valor experimental.

Por exemplo, o complexo  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  tem como íon o  $\text{Fe}^{2+}$ , que tem configuração  $d^6$ . Além do cátion ferro, está presente no complexo os ligantes  $\text{H}_2\text{O}$ . Se você se recordar de quando estudou ligação química, verá que estas moléculas não têm elétrons desemparelhados, portanto qualquer comportamento paramagnético do complexo estará relacionado justamente com o íon ferro.

Este é um complexo octaédrico e, portanto, em termos de configuração eletrônica para esta geometria nós podemos ter um complexo de spin alto ou de spin baixo. Veja Figura 6.36

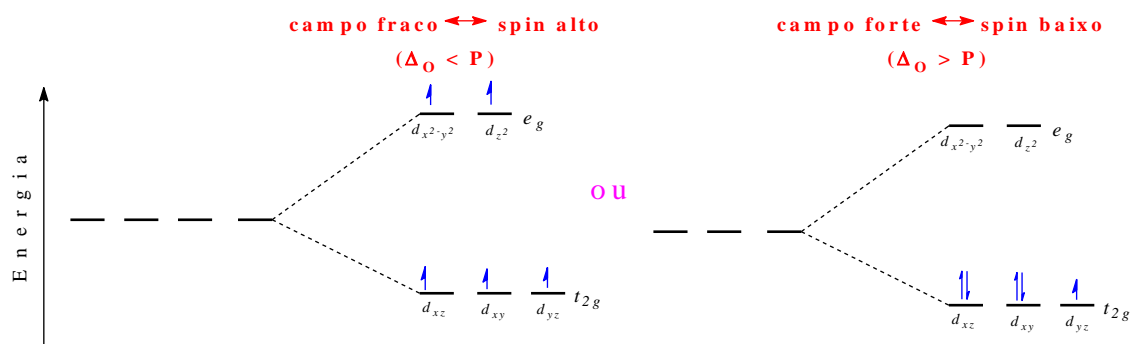


Figura 6.36. Possibilidades de distribuição eletrônica para o complexo  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ : spin alto ou spin baixo.

O momento magnético medido para este complexo foi de  $5,3 \mu_B$ . Este valor corresponde a um complexo de spin alto ou spin baixo. Para responder a isso, basta substituímos o número de elétrons desemparelhados na equação 6.4 para cada um dos casos e verificar se qual deles se aproxima do experimental. Vejamos:

Caso do campo fraco, spin alto      Caso campo forte, spin baixo.

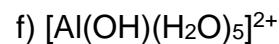
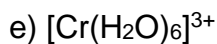
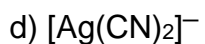
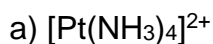
$$\begin{aligned} \mu &= \sqrt{N(N + 2)} \\ \mu &= \sqrt{5(5 + 2)} \\ \mu &= 5,9 \mu_B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu &= \sqrt{N(N + 2)} \\ \mu &= \sqrt{1(1 + 2)} \\ \mu &= 1,7 \mu_B \end{aligned}$$

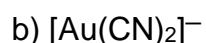
Fica claro, comparando o valor experimental com o valor calculado que o complexo é de spin alto, contendo, portanto 5 elétrons desemparelhados.

## 6.5 Exercícios

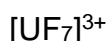
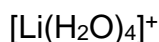
1. Determine o nº de oxidação da espécie central em cada um dos seguintes complexos:



2. Determine o nº de coordenação da espécie metálica nos seguintes complexos:



3. Escreva os nomes das seguintes espécies:



4. Escreva as fórmulas dos seguintes complexos:

a) íon aminaclorobis(etilenodiamina)cobalto(III)

b) íon penta(amina)isotiocianatocobalto(III)

c) íon tetra(amina)cloronitrocobalto(III)

d) íon cis e trans – tetra(amina)diclorocobalto(III)

e) íon fac-mer – tri(amina)tricloroplatina(IV)

5. Escreva e desenhe as fórmulas:

a) Sulfato de cis-tetra(amina)diclorocobalto(III)

b) Nitrato de cis- aminaclorobis(etilenodiamina)cobalto(III)

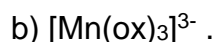
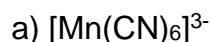
6. Indique como poderiam ser distinguidos os isômeros em cada um dos seguintes pares:

a) Cis- trans- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ b)  $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3\}$  e  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ c)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  e  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ 

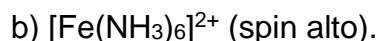
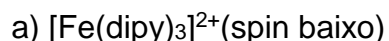
7. Utilizando a TLV, escreva, na forma de diagramas de quadrículas as configurações eletrônicas dos íons abaixo e quantos elétrons desemparelhados cada um deles possui?



OBS: Apenas o 1º é de spin baixo.



8. Utilizando o modelo da TCC, faça diagramas de níveis de energia para os íons:



9. Considere a reação:



Para o complexo formado,  $\Delta_o = 250 \text{ KJmol}^{-1}$ . Para  $\text{Mn}^{3+}$  gasoso,  $P = 300 \text{ KJmol}^{-1}$ , suponha que, no complexo, seu valor seja 20% menor.

a) O complexo é de campo forte ou fraco?

b) De acordo com a TCC, desenhe um diagrama de níveis de energia mostrando os orbitais "d" do íon  $\text{Mn}^{3+}$  antes e depois da complexação. Faça as respectivas distribuições eletrônicas.

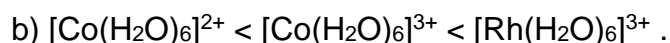
c) Calcule, em  $\text{KJmol}^{-1}$ , a EECC envolvida na formação do complexo.

10. Considere os complexos  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  e  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . Um deles é paramagnético e o outro é diamagnético.

a) Segundo a TCC, a que se deve a diferença entre seus comportamentos magnéticos?

b) Calcule, em unidades  $\Delta_o$ , as EECC'S de cada um desses complexos.

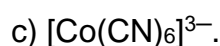
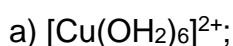
11. Racionalize, pela TCC, os aumentos de  $\Delta_o$  de acordo com as seqüências abaixo:



12. Por que se pode considerar que os orbitais  $dz^2$  e  $dx^2-y^2$  são mais adequados para serem utilizados na hibridização  $d^2sp^3$  ou  $sp^3d^2$  que os orbitais  $dxz$ ,  $dxy$  e  $dyz$ ?

13. Descrever claramente o que é  $\Delta_o$ . Como ele pode ser medido experimentalmente? De que forma ele está relacionado com a série espectroquímica?

14. Com base na série espectroquímica, determine se os íons complexos abaixo são de spin alto ou de spin baixo.



15. Escrever a distribuição eletrônica nos orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  para os íons, sob a influência de campos octaédricos, dados a seguir.

Íons metálicos	Força do campo ligante
$V^{2+}$	Fraco
$Mn^{2+}$	Fraco
$Fe^{3+}$	Forte
$Ru^{3+}$	forte

16. O que é EECC? Dado o valor do parâmetro de desdobramento do campo cristalino calcular a EECC. Lembre-se de determinar primeiro se o complexo é de spin alto ou spin baixo.

Íon complexo	$\Delta_o$ ( $cm^{-1}$ )
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	22.900
$[Cu(OH_2)_6]^{2+}$	13.000

17. Soluções dos complexos  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ,  $[Co(OH_2)_6]^{2+}$  (ambos  $O_h$ ) e  $[CoCl_4]^{2-}$  são coloridas. Um é rosa, outro é amarelo e o terceiro é azul. Considerando as séries espectroquímicas e as magnitudes relativas de  $\Delta_T$  e  $\Delta_o$  assinale cada cor a seu respectivos complexos.

18. Predizer o número de elétrons desemparelhados para cada um dos seguintes íons:

a) Um íon  $d^6$  tetraédrico.

b)  $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ .

c)  $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ .

19. Dos compostos dados a seguir, determine qual é paramagnético. Explique sua escolha e estime seus momentos magnéticos.  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[CoF_6]^{3-}$ .

20. Quais são os possíveis momentos magnéticos de complexos de  $Co(II)$  em ambientes tetraédricos e octaédricos?

## CAPITULO 7 – INTRODUÇÃO A ORGANOMETÁLICOS.

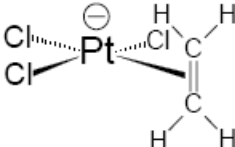
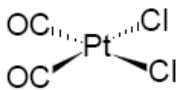
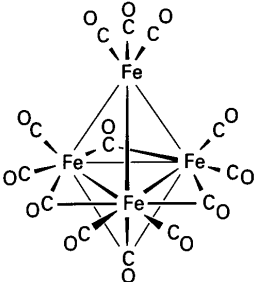
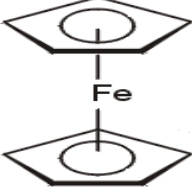
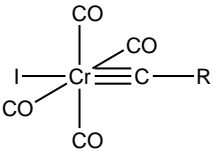
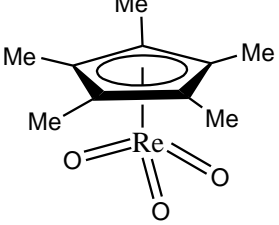
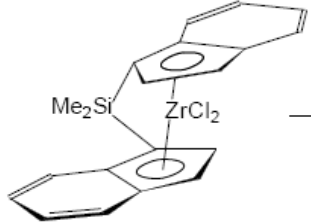
### 7.1 Introdução

A química de compostos organometálicos estende-se por todos os blocos da tabela periódica. Porém, aqui, nós enfocaremos apenas organometálicos formados com elementos do bloco *d*.

A química de organometálicos floresceu na segunda metade do século XX e introduziu grandes mudanças na química, pois os novos compostos produzidos apresentavam estruturas incomuns, novos tipos de reações, aplicações em síntese orgânica e catálise industrial e, desde então, as descobertas não pararam. Por isso existe atualmente um número muito grande de pesquisadores na área e também várias revistas especializadas em publicar assuntos na área.

Em 1956, por exemplo, foi compilada por G. E. Coates uma monografia sobre o assunto que continha aproximadamente 200 páginas, das quais em torno de 25 páginas eram devotadas a compostos de organometálicos do bloco *d*. A sua segunda edição em 1960 já tinha 360 páginas, enquanto uma terceira compilada por M.L.H. Green, P.Powel e K.Wade já eram dois volumes com 960 páginas. Em 1982 a monografia compilada por G. Wilkinson tinha nove volumes e cerca de 9400 páginas.

Ao mesmo tempo a fração destinada a organometálicos aumentou de aproximadamente 14% na primeira edição para algo em torno de 68% na última edição citada. Estes dados mostram o enorme avanço da área. Um resumo deste quadro está colocado a seguir. Está enfatizado naquele resumo, fatos importantes para a síntese e caracterização de organometálicos do bloco *d*. Foram deixados de lado fatos relacionados com aplicações, as quais são enormemente variadas. É obvio também que não é pretensão que este quadro seja uma grande compilação de todos os eventos. Outros autores podem considerar outros fatos tão ou mais importantes do que os mencionados.

1827	W.C. Zeise, sintetizou o primeiro organometálico (contem ligação M – C) do bloco <i>d</i> .	
1868	O químico alemão Schützenberger sintetizou o primeiro carbonil – metal. O $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ foi segundo carbonil metal a ser sintetizado em 1890	
Anos 1930	Walter Hieber, em Munich, sintetiza uma série de cluster carbonil metais, vários aniônicos, como o $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ . Mostrou a riqueza de possibilidade dos compostos organometálicos.	
1951	Pauson, Kealy e Miller descobrem o ferroceno. Wilkinson propõe que sua estrutura é do tipo “sanduíche” com ligações $\sigma$ . Isto foi possível em função da disseminação das técnicas de caracterização estrutural.	
1973	E.O. Fischer sintetiza o primeiro carbino complexo. Fischer e Wilkinson recebem premio Nobel pela sua contribuição para a química dos organometálicos.	
1984	Hermann sintetiza o primeiro organometálico em seu máximo estado de oxidação.	
1990 - 1994	Desenvolvimento do ansa-metalocenos e sua aplicação como catalisador na síntese de um tipo especial de polipropileno.	

Mas afinal de contas, como podemos classificar um composto como sendo um organometálico?

## 7.2 Definição, Formulação e Nomenclatura

É comum, encontrarmos a seguinte definição para um composto classificado como organometálico:

***Composto organometálico é aquele que contém pelo menos uma ligação metal- carbono***

Na prática, o termo é atualmente empregado de forma mais ampla. Vejamos a definição dada por um periódico especializado chamado de *Organometallics*:

“Para fins de publicação neste periódico, um ‘composto organometálico’ será definido como aquele onde houver uma ligação ou interação (iônica ou covalente, localizada ou deslocalizada) entre um ou mais átomos de carbono de um grupo orgânico ou molécula e um ou mais átomos de metais de transição, lantanídeos, actinídeos e do grupo principal. Assim, derivados de metalóides (B, Si, Ge, As e Te) estarão incluídos nesta definição. Além disso, trabalho sobre compostos que não apresentem ligações metal – carbono serão considerados, desde que exista uma boa relação entre o composto e os princípios e práticas para os compostos organometálicos. Tais compostos podem incluir, entre outros as seguintes classes: hidretos metálicos moleculares, alcóxidos, tiolatos, amidas; complexos metálicos contendo organo – ligantes dos grupos 15 e 16; metal nitrosil.....”

A definição ainda continua, porém para nós isso é suficiente para que se enfatize a diversidade possível do tema. Pelas definições apresentadas, vale a pena lembrar que compostos de Werner (os compostos de coordenação), como o  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , não estão incluídos nessa definição, pois neste caso não existe nenhuma ligação metal carbono. O átomo doador aqui é o nitrogênio.

Vejamos complexos com o ligante  $\text{CN}^-$ , como por exemplo o  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Neste complexo, cada ligante  $\text{CN}^-$  está coordenado ao metal pelo átomo de carbono, portanto forma quatro ligações  $\text{Ni} - \text{C}$  e assim se enquadraria dentro daquela primeira definição de organometálicos. Porém este complexo não é considerado um organometálico! Por quê?

A resposta para isso vem de suas propriedades físico – químicas, pois elas se assemelham muito mais às de um complexo do que a um organometálico. Por exemplo, o metal está em estado de oxidação relativamente elevado, e o complexo pode ser sintetizado e é estável ao ar.

O fato acima, junto com a definição de organometálicos, mostra que nem sempre é tão simples enquadrar um composto em uma classe. Porém, ao longo desta exposição nós trabalharemos com organometálicos típicos. Agora que já conhecemos as definições, podemos citar um pouco sobre a nomenclatura dos organometálicos.

Nos compostos de coordenação a diversidade estrutural é enorme, tornando a nomenclatura complexa. O mesmo acontece para os organometálicos, porém com um outro fator: os tipos ligação metal – ligantes são ainda mais complicados que nos compostos de coordenação. Assim, a nomenclatura pode variar significativamente em jornais e revistas especializadas, como mostra a figura 7.1. Para a formulação, dentro do possível, procura-se seguir as mesmas regras dadas para compostos de coordenação.

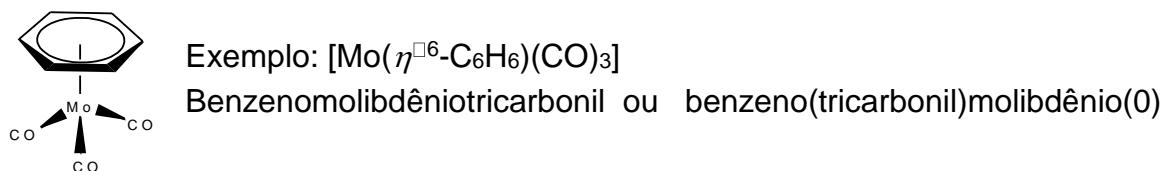


Figura 7.1. Possíveis nomenclaturas para o complexo  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$ .

Ainda em relação à nomenclatura, procura-se utilizar a terminação “il” a todos os ligantes que são radicais (que tem elétrons desemparelhados) e neutros. O ligante CO (monóxido de carbono), embora neutro não tem elétrons desemparelhados, porém também recebe a terminação “il” e é comum designá-lo como *carbonil*.

Outro ponto importante para nomenclatura de organometálicos é a *hapticidade* dos ligantes. **Hapticidade** ( $\eta^x$ ) pode ser definida como o número de átomos que estão dentro da distância de ligação do átomo metálico, ou seja, o número de átomos de um ligante que interage diretamente com o metal. O valor de  $x$  informa justamente este número. A figura 7.2 mostra alguns exemplos desta nomenclatura.

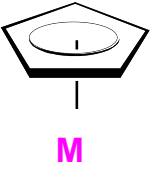
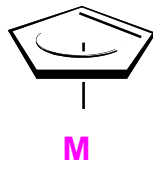

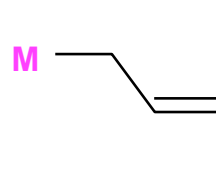
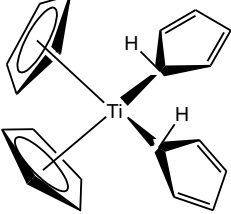
				
$\eta^5\text{-Cp}$	$\eta^3\text{-Cp}$	$\eta^3\text{-allil}$	$\eta^1\text{-allil}$	$[\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$
Pentahapto	Trihapto	trihapto	monohapto	Ordem crescente $\eta^x$

Figura 7.2. Hapticidade de alguns ligantes.

Quando se tem ligantes com hapticidades diferentes, é comum organizá-los na formulação em ordem crescente do valor de  $x$ . Na Figura 7.2, de forma simples, poderíamos dizer que da esquerda para a direita, temos metal e ligantes ligados por, respectivamente, cinco, três, três, uma e uma e cinco ligações. Especificando, no  $\eta^3\text{-Cp}$  podemos dizer que o ligante ciclopentadienil,  $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ , está ligado (ou interagindo simultaneamente com ou ainda dentro da distância de ligação) ao metal através de três átomos de carbono. Cuidado isso não é uma ligação tripla, e sim três ligações.

A maneira como cada ligante está interagindo com o metal tem relação direta com a estrutura e as ligações formadas. Um entendimento mais detalhado das ligações envolvidas comumente leva a utilização da Teoria dos Orbitais Moleculares, e muitas vezes, surgem diagramas mais complexos. Porém, no início é comum se utilizar outros modelos simplificados, mas úteis. Vamos discutir idéias que envolvem contagem de elétrons.

### 7.3 Ligação em Organometálicos

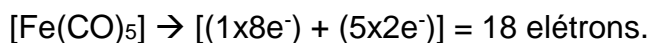
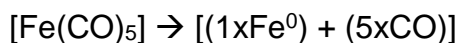
Um dos primeiros modelos de ligação envolvia a contagem de elétrons para racionalizar as estruturas conhecidas. Você já conhece isso. Por exemplo, a idéia é utilizada quando se está aplicando a “Regra do Octeto” na formulação das estruturas de Lewis de moléculas simples. Por exemplo, uma forma de ver porque a amônia tem fórmula  $:\text{NH}_3$  e não  $:\text{NH}_2$  ou  $:\text{NH}_4$  é justamente a contagem de elétrons. Indicamos que o correto é  $:\text{NH}_3$  porque a regra do octeto é obedecida. Isso é uma maneira de contar elétrons para racionalizar a estrutura da molécula.

Muitos organometálicos diamagnéticos e estáveis podem ter sua estrutura racionalizada usando essa idéia de contagem de elétrons. Muitos dos organometálicos diamagnéticos e estáveis têm o metal com 16 ou 18 elétrons de valência do metal quando este faz parte do composto.

Essa idéia é a mesma que a da regra do octeto: quando os metais atingem a configuração de gás nobre eles adquirem uma maior estabilidade. Porém no caso dos organometálicos, estamos falando de elementos do quarto período da tabela periódica, cujos elementos apresentam além dos orbitais de valência *s* e *p*, também orbitais *d*, e, portanto podem acomodar até 18 elétrons.

Para realizar essa “contagem”, vamos utilizar o método covalente ou neutro. Esse não é a única metodologia. Nesse método, cada metal e cada ligante são tratados como neutros. Para aqueles complexos com carga, simplesmente adicionamos (para complexos com carga negativa) ou subtraímos (para complexos com carga positiva) o número de elétrons correspondente à carga. Lembre-se que devemos contar todos os elétrons de valência do metal e todos aqueles oriundos das ligações com os ligantes.

Por exemplo:



Este número de elétrons ajuda, por exemplo, a explicar uma tendência: complexos com 18 elétrons estão com todos os seus orbitais de valência de baixa energia preenchidos e, portanto não tendem a adicionar mais elétrons. Já complexos com número menor de elétrons tendem a adicionar mais elétrons e mesmo a dimerizar. A Figura 7.3 mostra um quadro resumo dos elétrons de valência para metais do bloco *d*.

Para que se possa fazer a contagem, é necessário que se conheça o número de elétrons compartilhados a partir de cada ligante. A Tabela 7.1 dá um resumo para alguns ligantes



**Group 8**

$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$	$d^{10}s^1$
21 <b>Sc</b> Scandium	22 <b>Ti</b> Titanium	23 <b>V</b> Vanadium	24 <b>Cr</b> Chromium	25 <b>Mn</b> Manganese	26 <b>Fe</b> Iron	27 <b>Co</b> Cobalt	28 <b>Ni</b> Nickel	29 <b>Cu</b> Copper
39 <b>Y</b> Yttrium	40 <b>Zr</b> Zirconium	41 <b>Nb</b> Niobium	42 <b>Mo</b> Molybdenum	43 <b>Tc</b> Technetium	44 <b>Ru</b> Ruthenium	45 <b>Rh</b> Rhodium	46 <b>Pd</b> Palladium	47 <b>Ag</b> Silver
57 <b>La</b> Lanthanum	72 <b>Hf</b> Hafnium	73 <b>Ta</b> Tantalum	74 <b>W</b> Tungsten	75 <b>Re</b> Rhenium	76 <b>Os</b> Osmium	77 <b>Ir</b> Iridium	78 <b>Pt</b> Platinum	79 <b>Au</b> Gold

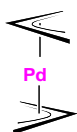
  

Primeiros metais Transição	Metais de Transição centrais	Últimos Metais de transição
Configurações com 16 e menos que 16e <sup>-</sup> são comuns	Configurações com 18 e <sup>-</sup> são comuns	Configurações com 16 e menos que 16 e <sup>-</sup> são comuns
Geometrias com NC > 6 são comuns	Geometrias com NC = a 6 são comuns	Geometrias com NC < = 5 são comuns

Figura 7.3. Tendências gerais de organometálicos do bloco d em relação ao número de elétrons de valência.

Muitos ligantes, como por exemplo, o CO, é capaz de formar ligações com caráter de dupla com o metal. Quando este tipo de ligação chamado de retro-doação acontece, não há nenhuma alteração em relação á contagem dos elétrons.

Vamos analisar outro exemplo para ilustrar o método.



$$\begin{aligned}
 1 \times \text{Pd} &= 10 \text{ e}^- \text{ (e}^- \text{ de valência do átomo neutro)} \\
 2 \times \text{C}_3\text{H}_5 &= 6 \text{ e}^- \text{ (ligante radical, neutro)} \\
 \text{Total} &= 16 \text{ e}^-
 \end{aligned}$$

Tabela 7.1 – Alguns ligantes orgânicos (de Inorganic Chemistry, Shriver and Atkins 3ª Edição).

Elétrons disponíveis	Hapticidade	Ligante	Estrutura metal-ligante
1	$\eta^1$	Metila Alquila -CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> R	$M - CH_3$
2	$\eta^1$	Alquilideno (Carbena)	$M = C \begin{matrix} / R \\ \backslash R \end{matrix}$
2	$\eta^2$	Alceno H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	
3	$\eta^3$	$\pi$ - Alila C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
3	$\eta^1$	Alquilidino (Carbino) C - R	$M \equiv C - R$
4	$\eta^4$	1,3-Butadieno C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	
4	$\eta^4$	Ciclobutadieno C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	
5 (3) (1)	$\eta^5$ $\eta^3$ $\eta^1$	Ciclopentadienila C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (Cp)	
6	$\eta^6$	Benzeno C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
6	$\eta^7$	Cicloheptatrienila (tropilio) C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	
6	$\eta^6$	Cicloheptatrieno C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	
8 (6) (4)	$\eta^8$ $\eta^6$ $\eta^4$	Ciclooctetraenila C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (cot)	

Uma aplicação interessante da sistemática de contagem de elétrons é fornecer uma explicação para as fórmulas de carbonil – metais para os elementos do período 4 do bloco *d* da tabela periódica. O que esses elementos têm de interessante é que suas estruturas têm, alternadamente, um ou dois centros metálicos e um número decrescente de ligantes CO, como pode ser constatado na Figura 7.4. Os carbonil metais dos grupos 7 e 9 (em que os metais contêm número ímpar de elétrons) são dímeros, enquanto os dos grupos 6, 8 e 10 (que têm número par de elétrons) são monômeros.

Isso pode ser explicado considerando a regra dos 18 elétrons. Em relação ao número decrescente de ligantes CO, podemos dizer que quanto mais elétrons o metal tem, menor é o número de tais ligantes que ele necessita para atingir os 18 elétrons.

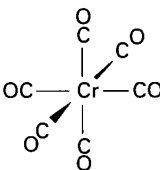
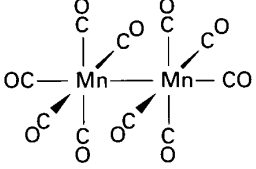
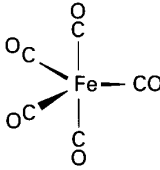
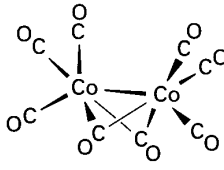
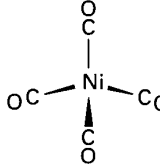
Em relação aos dímeros, eles ocorrem para grupos que contem número ímpar de elétrons porque na ligação metal – metal formada, conta-se um elétron para cada centro metálico, o que também os permite atingir os 18 elétrons, como mostra a contagem dos elétrons de valência na Figura 7.4, para cada um dos complexos exemplificados.

Como acontece na teoria do octeto, é óbvio que esta “regra” também tem inúmeras exceções. Lembremos mais uma vez, que embora se trate de um modelo útil, ele é extremamente simplificado. Por exemplo, o complexo  $[V(CO)_6]$  tem 17 elétrons, enquanto o complexo  $[Co(\eta^5-Cp)_2]$  tem 19 elétrons.

#### 7.4 O Ligante Monóxido de Carbono

O primeiro organometálico contendo CO que se tem notícia foi o *cis*- $[PtCl_2(CO)_2]$ , sintetizado em 1868 e em 1890 se sintetizou  $[Ni(CO)_4]$  o primeiro carbonil – metal. De lá para cá, principalmente nas décadas de 1950 a 1960, organometálicos contendo CO como ligante foram importantíssimos no desenvolvimento da área, pois eles formam complexos relativamente estáveis com muitos metais de transição e assim foram extensamente estudados.

O que este ligante tem de muito interessante é sua grande capacidade de formar fortes ligações com metais ricos em elétrons *d*, ou seja, ou seja, em baixos estados de oxidação, ou neutros. **Metais que estão nesta condição não tem grande tendência em receber mais elétrons provenientes de ligantes.**

Grupo	Fórmula	e <sup>-</sup> Valência	Estruturas
6	Cr(CO) <sub>6</sub>	Cr 6(CO) $\frac{12}{18}$	
7	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Mn 5(CO) M—M $\frac{10}{18}$	
8	Fe(CO) <sub>5</sub>	Fe 5(CO) $\frac{10}{18}$	
9	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	Co 4(CO) M—M $\frac{8}{18}$	
10	Ni(CO) <sub>4</sub>	Ni 4(CO) $\frac{8}{18}$	

- Fonte: Inorganic Chemistry – Shriver and Atkins, 3ª Ed.

Figura 7.4. Carbonil metais dos grupos 6 a 10 do período 4 da tabela periódica.

Além disso, como suas nuvens eletrônicas são relativamente grandes, eles podem compartilhar seus elétrons com relativa facilidade. Isso é diferente do que acontece nos compostos de coordenação, onde muitos metais estão em estado de oxidação intermediário ou elevados.

O primeiro fato que torna o monóxido de carbono um ligante muito bom para metais como os citados acima é o par de elétrons sobre o átomo de carbono que pode ser compartilhado com o metal para a formação da ligação  $\sigma$  M – C (Figura 7.5) tem energia relativamente baixa e, portanto o compartilhamento não é tão eficiente. Em consequência dessa baixa energia do par de elétrons, o CO é uma base de Lewis muito fraca (par de elétrons pouco disponível), tanto que não se consegue protoná-lo mesmo em ácidos fortes concentrados. Isso contrasta com o comportamento de uma base de Lewis tradicional, como a :NH<sub>3</sub>, que tem

seus pares de elétrons bastante disponíveis (com maior energia) e podem ser protonados inclusive pela água.

O segundo fato importante é que o CO tem orbitais  $\pi^*$  (pi antiligante) vazios de energia suficientemente baixa para ser capaz de se sobrepor de forma muito eficiente com orbitais  $d$  do metal (ricos em elétrons). Essa sobreposição permite ao metal “livrar-se” do excesso de densidade eletrônica enviando-a para o ligante. Isso ficou conhecido como **retrodoação** (Figura 7.5).

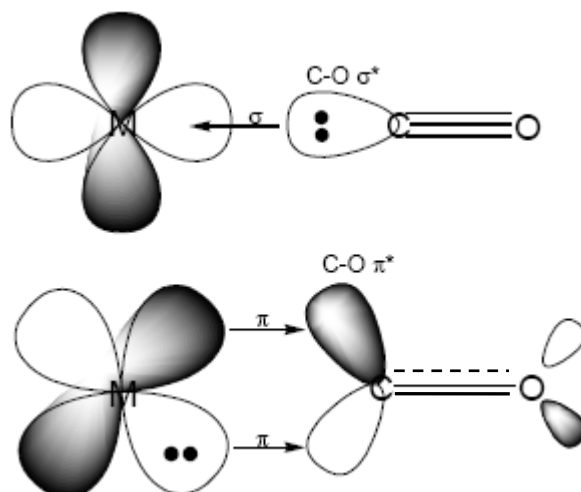


Figura 7.5 – Representação da ligação de CO com um metal.

A doação  $\sigma$  e a retrodoação  $\pi$  são sinérgicas, isto é, elas se reforçam. Quanto mais densidade eletrônica é transferida ao metal pela ligação  $\sigma$ , mais densidade é deslocada para o ligante através da ligação  $\pi$ . Assim, a ligação entre um metal e um ligante CO tem um caráter de dupla ligação, por isso são tão fortes e por isso o CO pode estabilizar cinética e termodinamicamente organometálicos com metais neutros ou com baixos estados de oxidação.

A formação da ligação do metal com o CO causa, como fica claro pelo exposto acima, troca na densidade eletrônica dos orbitais HOMO e LUMO do ligante. Em função disso, há uma troca na força da ligação carbono – oxigênio do ligante, dependendo se o orbital afetado. Vamos recordar o Diagrama de Orbitais Moleculares do CO, representado na Figura 7.6.

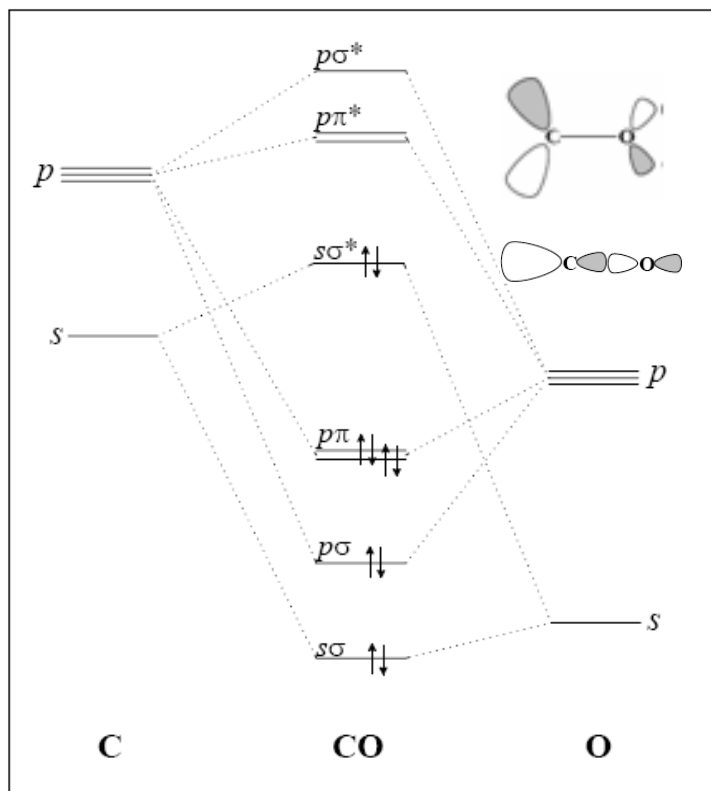


Figura 7.6 – Diagrama de Orbitais Moleculares do CO, destacando os orbitais de fronteira. HOMO =  $\sigma^*$  e LUMO =  $\pi^*$ .

Esta troca está representada na Figura 7.7. Observe que em alguns casos a ordem de ligação carbono – oxigênio aumenta e em outros casos ela diminui.

Como pode ser visto no DOM do CO, os orbitais de fronteira são predominantemente antiligantes (indicado pelo sinal \*). Assim, conforme a doação sigma  $\text{CO} \rightarrow \text{M}$  ocorre, diminui a densidade eletrônica deste orbital e, portanto a ligação C - O tende a ficar mais forte (há um aumento na ordem de ligação). De forma oposta, quando ocorre a retrodoação  $\text{M} \rightarrow \text{CO}$ , a densidade eletrônica do orbital pi antiligante será aumentada e portanto isso acarretará uma diminuição na ordem de ligação C - O ( tal ligação se enfraquecerá).

Estes dois efeitos opostos não se cancelam porque não tem a mesma magnitude, pois o orbital HOMO sigma ( $\sigma^*$ ) é só fracamente antiligante, enquanto o orbital LUMO ( $\pi^*$ ) é fortemente antiligante e assim sua ocupação por elétrons provoca um enfraquecimento da ligação C - O mais intenso.

Em conseqüência do exposto, **a ordem (a força) de ligação carbono oxigênio no CO em complexos organometálicos é sempre menor do que no CO livre**. Este é um entendimento muito importante, porque a partir deste dele,

podemos usar a técnica de espectroscopia no Infravermelho para acompanhar a formação da ligação entre o metal e o CO.

	1. Ligação $\sigma$ $M(\sigma) \leftarrow CO(\sigma\sigma^*)$	2. retro – doação $\pi$ $M(\pi) \rightarrow CO(\rho\pi^*)$
Ordem ligação M – C	Aumenta	Aumenta
Ordem ligação C – O	Aumenta	Diminui
Estiramento C – O ( $\text{cm}^{-1}$ )	Aumenta	Diminui

Figura 7.7. Influência da densidade eletrônica sobre a ordem de ligação M – C e C – O.

Como a ligação CO é polar, ela interage fortemente com a radiação eletromagnética no infravermelho (nós não entraremos em detalhes quais são as regras de seleção para espectroscopia no infravermelho), e por isso CO apresenta fortes bandas de absorção quando submetido à radiação infravermelha.

Você deve se recordar que ligações químicas entre átomos são parecidas com uma mola unindo dois objetos. Assim, com base neste pensamento super simplificado, você pode imaginar que é possível estirar ou comprimir a mola, deslocando um objeto em relação ao outro.

Quando radiação infravermelha incide sobre um material qualquer, o que ela provoca são justamente movimentos vibracionais, ou seja, um átomo ou grupo de átomos se desloca em relação aos outros, semelhante à mola do nosso modelo.

Também é possível imaginar que quanto mais rígida a mola, mais energia é necessária para que ela sofra estiramento ou compressão. O mesmo acontece com as ligações químicas: quanto mais forte a ligação mais energia é necessário para que ela sofra esses movimentos (compressão, estiramento, entre outros).

A radiação no infravermelho é uma radiação eletromagnética e assim pode ter sua energia dada pela equação VII.1, como já mencionado.

$$E = h \frac{c}{\lambda} \Rightarrow E = hc \frac{1}{\lambda} \Rightarrow E = hc \bar{\nu}$$

Equação 7.1, onde

$\bar{\nu}$  = número de onda, comumente dado em  $\text{cm}^{-1}$  para infravermelho.

Da Equação 7.1 vê-se que a energia da radiação é diretamente proporcional ao número de onda, ou seja, quanto maior o número de onda, maior a energia da radiação. Assim quanto mais forte for a ligação a ser estirada, maior a energia (maior número de onda) necessário para fazer a mola movimentar.

Isso é especialmente útil para analisar o espectro no infravermelho do CO livre e quando ele faz parte de um complexo e nós podemos acompanhar os efeitos de retrodoação e enfraquecimento da ligação C – O como mostrado na Tabela 7.2

Tabela 7. 2. Influência da retrodoação sobre a força da ligação C – O acompanhada por infravermelho.

Composto	$\bar{\nu}(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$	$d(\text{C} - \text{O}) / \text{pm}$
CO (g)	2143	113
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090	
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	2000	116
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860	
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1750	

Observe inicialmente que a frequência onde ocorre o estiramento da ligação C-O é maior para o CO livre do que quando este está coordenado. Nesse caso a ligação entre os dois átomo do CO é de ordem três, ou seja, é uma tripla ligação. Observe também que conforme aumenta a densidade eletrônica sobre o metal (o estado de oxidação formal dos metais é Mn= +1, Cr = 0; V = -1 e Ti = -2), mas se intensifica a retrodoação para o orbital  $\pi^*$  do CO enfraquecendo a ligação carbono – oxigênio e por isso é necessário uma energia menor (menor comprimento de onda) para estirar a ligação C – O. Paralelamente você pode ver, como esperado, que há um aumento no comprimento da ligação carbono – oxigênio.

O CO é um ligante versátil, pois ele pode se ligar a dois centros metálicos ao mesmo tempo, ou seja, estar em ponte entre dois metais que formam uma molécula de um organometálico (Veja Figura 7.4). Para complexos neutros, as seguintes faixas são interessantes e dão um indicativo de o ligante pode ou não estar em ponte:

- $\bar{\nu}(\text{CO}) \sim 2050 - 1900$ : CO terminal (ligado só a um metal)
- $\bar{\nu}(\text{CO}) \sim 1900 - 1750$ : CO em ponte entre dois metais
- $\bar{\nu}(\text{CO}) \sim 1800 - 1600$ : CO em ponte entre três metais



## 7.5 Exercícios

1. Quais das espécies a seguir são consideradas Organometálicos:

(a)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ; (b)  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ; (c)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ; (d)  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$

2. Nomeie as espécies:

(a)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; (b)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ; (c)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ; (d)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ; (e)  $\text{V}(\text{CO})_6$ ; (f)  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$

3. Escreva às fórmulas químicas das seguintes espécies:

(a) Bis( $\eta^6$ -ciclopentadienil)ferro;

(b) ( $\eta^4$ -ciclobutadieno)( $\eta^5$ -ciclopentadienil)cobalto;

(c) Íon tetracarbonilferro;

(d) ( $\eta^5$ -ciclopentadienil)( $\eta^6$ -benzeno)cromo(0);

(e) Octocarbonildicobalto(0).

4. Atribua número de oxidação ao átomo metálico em:

(a)  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{BF}_4]$ ; (b)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; (c)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ ; (d)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

5. Qual das espécies abaixo obedece a regra dos 18 elétrons?

(a)  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ , (b)  $\text{Mo}(\text{CO})_7$ , (c)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ .

6. Usando a regra dos 18 elétrons como ajuda, indique o número de ligantes CO nos seguintes complexos:

(a)  $\text{W}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_n$ , (b)  $\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_n$ , (c)  $\text{V}(\text{CO})_n$ .

7. Quais hapticidades são possíveis para a interação de cada um dos seguintes ligantes com um átomo de metal do bloco d simples como o cobalto?

(a)  $\text{C}_2\text{H}_4$ , (b) Ciclopentadienil, (c)  $\text{C}_6\text{H}_6$ , (d) Butadieno, (e) Ciclooctatetraeno.

8. Consulte a figura 7.3 do caderno de texto e indique:

(a) Os elementos que fornecem compostos  $\text{Cp}_2\text{-M}$  neutros de 18 elétrons;

(b) Os elementos do período 4 que formam carbonilas neutras com seis, cinco e quatro ligantes carbonilas ;

(c) Os elementos que mais normalmente obedecem à regra de 18 elétrons.

**REFERÊNCIAS**

BARROS, H. L.C. **Química Inorgânica; Uma Introdução**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1992.

BRADY, J.E.; HUMISTON, G.E. **Química Geral**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1981.

COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1978

KRAUSKOPF, K. B. **Introduction to geochemistry**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1967.

LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 4ª edição. São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda, 1996.

SHIVER, D. F.; ATKINS P. W.; LANGFORD C. H. **Inorganic Chemistry**. 3ª edição. Oxford: Oxford University Press, 1999

SHRIVER, D.F. ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. 3ª edição. Porto Alegre: Bookman,2003.

# Tabela Periódica dos Elementos

1 1 IA Novo Original	2 2 IIA	3 3 IIIB	4 4 IVB	5 5 VB	6 6 VIB	7 7 VIIB	8 8 VIII	9 9 VIII	10 10 IB	11 11 IB	12 12 IIB	13 13 IIIA	14 14 IVA	15 15 VA	16 16 VIA	17 17 VIIA	18 18 VIIIA
1 1 H 1,00784 Hidrogênio	2 2 He 4,002602 Hélio	3 3 Li 6,941 Lítio	4 4 Be 9,012182 Berílio	5 5 B 10,811 Boro	6 6 C 12,0107 Carbono	7 7 N 14,00644 Nitrogênio	8 8 O 15,9994 Oxigênio	9 9 F 18,9984032 Fluor	10 10 Ne 20,1797 Neônio	11 11 Na 22,989770 Sódio	12 12 Mg 24,3050 Magnésio	13 13 Al 26,9815386 Alumínio	14 14 Si 28,0855 Silício	15 15 P 30,973761 Fósforo	16 16 S 32,065 Enxofre	17 17 Cl 35,453 Cloro	18 18 Ar 39,948 Argônio
19 19 K 39,0983 Potássio	20 20 Ca 40,078 Cálcio	21 21 Sc 44,955910 Escândio	22 22 Ti 47,867 Titânio	23 23 V 50,9415 Vanádio	24 24 Cr 51,9961 Cromo	25 25 Mn 54,938049 Manganês	26 26 Fe 55,8457 Ferro	27 27 Co 58,933200 Cobalto	28 28 Ni 58,6934 Níquel	29 29 Cu 63,546 Cobre	30 30 Zn 65,409 Zinco	31 31 Ga 69,723 Gálio	32 32 Ge 72,64 germânio	33 33 As 74,92160 Arsênio	34 34 Se 78,96 Selênio	35 35 Br 79,904 Bromo	36 36 Kr 83,798 Criptônio
37 37 Rb 85,4678 Rúbio	38 38 Sr 87,62 Estrôncio	39 39 Y 88,90585 Ítrio	40 40 Zr 91,224 Zircônio	41 41 Nb 92,90638 Níbio	42 42 Mo 95,94 Molibdênio	43 43 Tc 98 Tecnécio	44 44 Ru 101,07 Rutênio	45 45 Rh 102,90550 Ródio	46 46 Pd 106,42 Paládio	47 47 Ag 107,8682 Prata	48 48 Cd 112,411 Cádmio	49 49 In 114,818 Índio	50 50 Sn 118,710 Estanho	51 51 Sb 121,760 Antimônio	52 52 Te 127,60 Telúrio	53 53 I 126,90447 Iodo	54 54 Xe 131,293 Xenônio
55 55 Cs 132,90545 Césio	56 56 Ba 137,327 Bário	57 to 71 57 to 71 Lantânio	72 72 Hf 178,49 Háfênio	73 73 Ta 180,9479 Tântalo	74 74 W 183,84 Tungstênio	75 75 Re 186,207 Rênio	76 76 Os 190,23 Ósmio	77 77 Ir 192,217 Írídio	78 78 Pt 195,078 Platina	79 79 Au 196,96655 Ouro	80 80 Hg 200,59 Mercúrio	81 81 Tl 204,3833 Telúrio	82 82 Pb 207,2 Chumbo	83 83 Bi 208,98038 Bismuto	84 84 Po 209 Polônio	85 85 At 210 Ástato	86 86 Rn 222 Radônio
87 87 Fr 223 Frâncio	88 88 Ra 226 Rádium	89 to 103 89 to 103 Actínio	104 104 Rf 261 Rifermio	105 105 Db 262 Dúbnio	106 106 Sg 266 Seabórgio	107 107 Bh 264 Bohrium	108 108 Hs 269 Háscio	109 109 Mt 268 Moscóvio	110 110 Ds 271 Darmstádio	111 111 Rg 272 Roentgênio	112 112 Uub 285 Ununbium	113 113 Uut 284 Ununtrium	114 114 Uuq 289 Ununquátium	115 115 Uup 288 Ununpentium	116 116 Uuh 289 Ununhexium	117 117 Uus 289 Ununseptium	118 118 Uuo 289 Ununoctium

**Legenda:**

- Metals alcalinos
- Metals alcalinos-terrosos
- Metals de transição
- Lantanídeos
- Actínidos
- Outros metais
- Não-Metals
- Gases nobres
- Sólidos
- Líquidos
- Gases
- Sintético

Massas atômicas em parênteses são aquelas do isótopo mais estável ou comum.

**Nota:** Os números de subgrupo 1-18 foram adotados em 1984 pela International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada). Os nomes dos elementos 112-118 são os equivalentes IIA-IIIAs desses números.

Direitos autorais de design © 1997 Michael DeBash (mdebas@csayah.com), http://www.csayah.com/periodic

## Anexo 2

## Configurações dos elementos e algumas propriedades eletrônicas

Átomo	Energia de ionização/eV			Afinidade eletrônica $E_a$ /eV	Átomo	Energia de ionização/eV		
	$I_1$	$I_2$	$I_3$			$I_1$	$I_2$	$I_3$
1 H $1s^1$	13,60			+0,754	63 Eu [Xe] $4f^7 6s^2$	5,666	11,24	24,91
2 He $1s^2$	24,59	54,51		-0,5	64 Gd [Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	6,140	12,09	20,62
3 Li [He] $2s^1$	5,320	75,63	122,4	+0,618	65 Tb [Xe] $4f^9 6s^2$	5,851	11,52	21,91
4 Be [He] $2s^2$	9,321	18,21	153,85	$\leq 0$	66 Dy [Xe] $4f^{10} 6s^2$	5,927	11,67	22,80
5 B [He] $2s^2 2p^1$	8,297	25,15	37,93	+0,277	67 Ho [Xe] $4f^{11} 6s^2$	6,018	11,80	22,84
6 C [He] $2s^2 2p^2$	11,257	24,38	47,88	+1,263	68 Er [Xe] $4f^{12} 6s^2$	6,101	11,93	22,74
7 N [He] $2s^2 2p^3$	14,53	29,60	47,44	-0,07	69 Tm [Xe] $4f^{13} 6s^2$	6,184	12,05	23,68
8 O [He] $2s^2 2p^4$	13,62	35,11	54,93	+1,461	70 Yb [Xe] $4f^{14} 6s^2$	6,254	12,19	25,03
9 F [He] $2s^2 2p^5$	17,42	34,97	62,70	+3,399	71 Lu [Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	5,425	13,89	20,96
10 Ne [He] $2s^2 2p^6$	21,56	40,96	63,45	-1,2	72 Hf [Xe] $4f^{14} 5d^2 6s^2$	6,65	14,92	23,32
11 Na [Ne] $3s^1$	5,138	47,28	71,63	+0,548	73 Ta [Xe] $4f^{14} 5d^3 6s^2$	7,89	15,55	21,76
12 Mg [Ne] $3s^2$	7,642	15,03	80,14	$\leq 0$	74 W [Xe] $4f^{14} 5d^4 6s^2$	7,89	17,62	23,84
13 Al [Ne] $3s^2 3p^1$	5,984	18,83	28,44	+0,441	75 Re [Xe] $4f^{14} 5d^5 6s^2$	7,88	13,06	26,01
14 Si [Ne] $3s^2 3p^2$	8,151	16,34	33,49	+1,385	76 Os [Xe] $4f^{14} 5d^6 6s^2$	8,71	16,58	24,87
15 P [Ne] $3s^2 3p^3$	10,485	19,72	30,18	+0,747	77 Ir [Xe] $4f^{14} 5d^7 6s^2$	9,12	17,41	26,95
16 S [Ne] $3s^2 3p^4$	10,360	23,33	34,83	+2,077	78 Pt [Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$	9,02	18,56	29,02
17 Cl [Ne] $3s^2 3p^5$	12,966	23,80	39,65	+3,617	79 Au [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	9,22	20,52	30,05
18 Ar [Ne] $3s^2 3p^6$	15,76	27,62	40,72	-1,0	80 Hg [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	10,44	18,76	34,20
19 K [Ar] $4s^1$	4,340	31,62	45,71	+0,502	81 Tl [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	6,107	20,43	29,83
20 Ca [Ar] $4s^2$	6,111	11,87	50,89	+0,02	82 Pb [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	7,415	15,03	31,94
21 Sc [Ar] $3d^1 4s^2$	6,54	12,80	24,76		83 Bi [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	7,289	16,69	25,56
22 Ti [Ar] $3d^2 4s^2$	6,82	13,58	27,48		84 Po [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	8,42	18,66	27,98
23 V [Ar] $3d^3 4s^2$	6,74	14,65	29,31		85 At [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	9,64	16,58	30,06
24 Cr [Ar] $3d^5 4s^1$	6,764	16,50	30,96		86 Rn [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	10,75		
25 Mn [Ar] $3d^5 4s^2$	7,435	15,64	33,67		87 Fr [Rn] $7s^1$	4,15	21,76	32,13
26 Fe [Ar] $3d^6 4s^2$	7,869	16,18	30,65		88 Ra [Rn] $7s^2$	5,278	10,15	34,20
27 Co [Ar] $3d^7 4s^2$	7,876	17,06	33,50		89 Ac [Rn] $6d^1 7s^2$	5,17	11,87	19,69
28 Ni [Ar] $3d^8 4s^2$	7,635	18,17	35,16		90 Th [Rn] $6d^2 7s^2$	6,08	11,89	20,50
29 Cu [Ar] $3d^{10} 4s^1$	7,725	20,29	36,84		91 Pa [Rn] $5f^2 6d^1 7s^2$	5,89	11,7	18,8
30 Zn [Ar] $3d^{10} 4s^2$	9,393	17,96	39,72		92 U [Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$	6,19	14,9	19,1
31 Ga [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	5,998	20,51	30,71	+0,30	93 Np [Rn] $5f^4 6d^1 7s^2$	6,27	11,7	19,4
32 Ge [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	7,898	15,93	34,22	+1,2	94 Pu [Rn] $5f^6 7s^2$	6,06	11,7	21,8
33 As [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	9,814	18,63	28,34	+0,81	95 Am [Rn] $5f^7 7s^2$	5,99	12,0	22,4
34 Se [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	9,751	21,18	30,82	+2,021	96 Cm [Rn] $5f^7 6d^1 7s^2$	6,02	12,4	21,2
35 Br [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	11,814	21,80	36,27	+3,365	97 Bk [Rn] $5f^9 7s^2$	6,23	12,3	22,3
36 Kr [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$	13,998	24,35	36,95	-1,0	98 Cf [Rn] $5f^{10} 7s^2$	6,30	12,5	23,6
37 Rb [Kr] $5s^1$	4,177	27,28	40,42	+0,486	99 Es [Rn] $5f^{11} 7s^2$	6,42	12,6	24,1
38 Sr [Kr] $5s^2$	5,695	11,03	43,63	+0,05	100 Fm [Rn] $5f^{12} 7s^2$	6,50	12,7	24,4
39 Y [Kr] $4d^1 5s^2$	6,38	12,24	20,52		101 Md [Rn] $5f^{13} 7s^2$	6,58	12,8	25,4
40 Zr [Kr] $4d^2 5s^2$	6,84	13,13	22,99		102 No [Rn] $5f^{14} 7s^2$	6,65	13,0	27,0
41 Nb [Kr] $4d^4 5s^1$	6,88	14,32	25,04		103 Lr [Rn] $5f^{14} 6d^1 7s^2$	4,6	14,8	23,0
42 Mo [Kr] $4d^5 5s^1$	7,099	16,15	27,16					
43 Tc [Kr] $4d^5 5s^2$	7,28	15,25	29,54					
44 Ru [Kr] $4d^7 5s^1$	7,37	16,76	28,47					
45 Rh [Kr] $4d^8 5s^1$	7,46	18,07	31,06					
46 Pd [Kr] $4d^{10}$	8,34	19,43	32,92					
47 Ag [Kr] $4d^{10} 5s^1$	7,576	21,48	34,83					
48 Cd [Kr] $4d^{10} 5s^2$	8,992	16,90	37,47					
49 In [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	5,786	18,87	28,02	+0,3				
50 Sn [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	7,344	14,63	30,50	+1,2				
51 Sb [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$	8,640	18,59	25,32	+1,07				
52 Te [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$	9,008	18,60	27,96	+1,971				
53 I [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$	10,45	19,13	33,16	+3,059				
54 Xe [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$	12,130	21,20	32,10	-0,8				
55 Cs [Xe] $6s^1$	3,894	25,08	35,24					
56 Ba [Xe] $6s^2$	5,211	10,00	37,51					
57 La [Xe] $5d^1 6s^2$	5,577	11,06	19,17					
58 Ce [Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	5,466	10,85	20,20					
59 Pr [Xe] $4f^3 6s^2$	5,421	10,55	21,62					
60 Nd [Xe] $4f^4 6s^2$	5,489	10,73	20,07					
61 Pm [Xe] $4f^5 6s^2$	5,554	10,90	22,28					
62 Sm [Xe] $4f^6 6s^2$	5,631	11,07	23,42					

## ANEXO 3

## RESPOSTAS DOS EXERCÍCIOS

## Capítulo 1

1.  $5s(l = 0)$ ,  $5p(l = 1)$ ,  $5d(l = 2)$ ,  $5f(l = 3)$ ,  $5g(l = 4)$
2. a)  $1s$ ; b)  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{zy}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{z^2}$ ; c)  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ .
3.  $\Psi = 0$ . Pois para qualquer orbital, no infinito,  $\Psi^2 = 0$
4. Porque a emissão de partícula beta pelo núcleo de um átomo aumenta seu número atômico de uma unidade ( $Z = Z + 1$ ). Isto só é possível para núcleo cuja relação nêutron/próton seja alta, ou seja,  $n/p > 1$ .
5.  $0,0301812 \text{ u}$
6.  $2,73 \text{ Mev}$
7. a) Não ocorre devido ao fato deste núcleo já apresentar excesso de nêutrons.
  - b)  $^{35}_{16}\text{S} \longrightarrow -\beta + ^{35}_{17}\text{Cl}$
  - c)  $^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow ^4_2\alpha + ^{222}_{86}\text{Rn}$
  - d)  $^7_4\text{Be} + e^- \longrightarrow ^7_3\text{Li}$ .
8.  $Z = 7 \longrightarrow [\text{He}]2s^2 2p^3$   
 $Z = 18 \longrightarrow [\text{Ne}]3s^2 3p^6$   
 $Z = 29 \longrightarrow [\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$   
 $Z = 42 \longrightarrow [\text{Kr}]4d^5 5s^1$   
 $Z = 52 \longrightarrow [\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^4$   
 $Z = 74 \longrightarrow [\text{Xe}]4f^{14} 5d^4 6s^2$   
 $Z = 78 \longrightarrow [\text{Xe}]4f^{14} 5d^9 6s^1$   
 $Z = 92 \longrightarrow [\text{Rn}]5f^3 6d^1 7s^2$
9. Maior, pois o  $\text{He}^+$  apresenta maior carga nuclear efetiva ( $Z_{\text{ef}}$ ).
10. 7, 1, 1, 3, 5 e 1 respectivamente.
11. É uma região para a qual  $\Psi = 0$ . Logo,  $\Psi^2 = 0$
12. Regiões do espaço que podem ser ocupadas pelos elétrons, cujas energias são determinadas pelo número quântico principal.  $\Psi^2$  é chamada de densidade de probabilidade.
13. a) 2; b) 6; c) 6; d) 2; e) 0; f) 4.
14. a)  $2s$ ; b)  $3s$ ; c) iguais; d)  $3p_y$ ;  $3d_{z^2}$ .

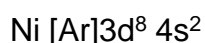
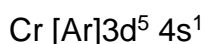
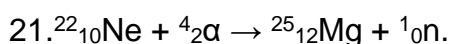
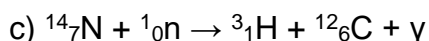
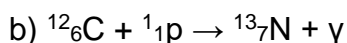
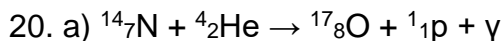
15.  $\Delta E = 2,18 \times 10^{-11}$  erg.

16.  $Z = 31$ .

17.  $n = 3, l = 2, m_l = 0, m_s = -1/2$ .

18. a, d, g e l.

19. a) Berílio, Be; b) Cloro, Cl; c) Cálcio, Ca; d) Ferro, Fe; e) Xenônio, Xe.



23. Em conseqüência da maior Zef atuando sobre os elétrons no átomo de Zn.

24. a) O P, pois o elétron p a ser removido sairá de um orbital semipreenchido.

b) O Cu em conseqüência do aumento da carga nuclear efetiva (Zef) no período.

25. Diminui em conseqüência do aumento do raio atômico quando se desce o grupo.

26.  $F < Cl < Li < Cs$ . A Zef aumenta no período e o raio atômico diminui logo F e Cl são pequenos, mas o Cl é maior que o F, pois está localizado abaixo do F no grupo. O Li e o Cs são maiores, sendo o Cs maior que o Li, pois está localizado bem abaixo do Li no grupo.

27.  $\text{Na} < \text{Al} < \text{Mg} < \text{Si}$ . A 1ª energia de ionização aumenta através do período em virtude do aumento gradual da carga nuclear efetiva (Zef). A exceção, nesse caso, está entre o Mg e o Al. A maior energia de ionização do Mg se deve a maior estabilidade dos elétrons 3s em relação aos elétrons 3p.

28.  $\text{Be} < \text{N} < \text{Na} < \text{Cl}$ . A afinidade eletrônica aumenta com o aumento da carga nuclear efetiva. Os valores anômalos de Be e N resultam do fato de que o elétron adicional no Be  $[\text{He}]2s^2$  vai para um novo orbital e no N  $[\text{He}]2s^2 2p^3$  o elétron adicional deve ser colocado em um orbital que já está ocupado por um elétron, resultando, em ambos os casos em uma quantidade endotérmica de energia.

29. a)  $\text{Al}^{3+} < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+$ .

b)  $\text{Cl}^- < \text{S}^{2-} < \text{Te}^{2-}$

30.  $\text{Na} < \text{B} < \text{S} < \text{F}$ .

31. a)  $\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}^-$   $\text{K}^+ [\text{Ar}]$

b)  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$   $\text{Al}^{3+} [\text{Ne}]$

c)  $\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^{2+} + 2\text{e}^-$   $\text{Cl}^{2+} [\text{Ne}] 2\text{s}^2 3\text{p}^3$ .

32.  $\text{Al}^{3+} = 0,50 \text{ A}^0$ ;  $\text{Na}^+ = 0,95 \text{ A}^0$ ;  $\text{F}^- = 1,36 \text{ A}^0$

33.  $\text{B}^{3+} [\text{He}] 2\text{s}^2 2\text{p}^1$ ; 1 elétron desemparelhado.  $\text{Cu}^{2+} [\text{Ar}] 3\text{d}^9$ ; 1 elétron desemparelhado.  $\text{Cd}^{2+} [\text{Ar}] 3\text{d}^{10}$  nenhum elétron desemparelhado.

34. a) Li; b) Mg e c) Al.

35. a) As afinidades eletrônicas são progressivamente mais exotérmicas em função do aumento da carga nuclear efetiva.

b) Porque o elétron extra que o Be recebe vai para um novo orbital, já que o orbital 2s está estabilizado com 2 elétrons. A carga nuclear está tão bem blindada no berílio que o ganho de elétron é endotérmico.

c) Porque o elétron extra que o N recebe terá que emparelhar-se. A maior repulsão intereletrônica resultante faz com que a afinidade eletrônica seja uma quantidade endotérmica.

## Capítulo 2

1. a) ligação iônica.

b) ligação metálica.

c) ligação covalente.

2. No composto AC é iônica e no composto AB covalente.

3. As moléculas do  $\text{BF}_3$  e  $\text{AlCl}_3$  podem atuar como receptoras de par eletrônico, uma vez que estas moléculas são deficientes em elétrons.

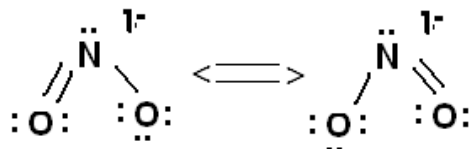
4. NaCl apresenta ligações iônicas,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$  apresentam ligações covalentes.

5.  $\text{H}_2$  : 1 par ligante;  $\text{F}_2$  : 1 par ligante e 6 pares solitários;  $\text{CH}_4$  : 4 pares ligantes;  $\text{PCl}_3$  : 3 pares ligantes e 1 par solitário.

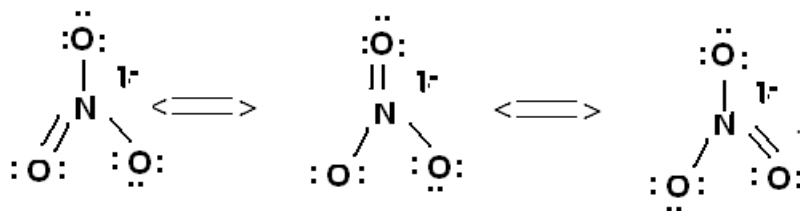
6. Para o  $\text{CO}_2$ : OL = 2. Para o  $\text{CH}_3\text{OH}$ : OL = 1. Comparando-se os valores das ordens de ligação, da energia de ligação e do comprimento de ligação observa-se

que quando a ordem de ligação diminui de 2 para 1, a energia de ligação diminui e o comprimento aumenta.

7. No  $\text{NO}_2^-$  a OL = 1,5.



No  $\text{NO}_3^-$  a OL = 1,33.



8. Assim para a molécula da água temos:  $\text{CF}_\text{O} = 0$  ;  $\text{CF}_{\text{H}1} = 0$  ;  $\text{CF}_{\text{H}2} = 0$ . Logo a soma das cargas formais de todos os átomos na molécula da água é zero.

Para a molécula do  $\text{CO}_2$  temos:  $\text{CF}_{\text{O}1} = \text{CF}_{\text{O}2} = 0$  ;  $\text{CF}_\text{C} = 0$ .

Para o íon molecular  $\text{NH}_4^+$  temos:  $\text{CF}_{\text{H}1} = \text{CF}_{\text{H}2} = \text{CF}_{\text{H}3} = \text{CF}_{\text{H}4} = 0$  ;  $\text{CF}_\text{N} = 1$ . A somatória das cargas formais de todos os átomos no íon molecular  $\text{NH}_4^+$  é igual a carga do íon.

Para a molécula do  $\text{POCl}_3$  temos:  $\text{CF}_\text{P} = 1$  ;  $\text{CF}_\text{O} = -1$  ;  $\text{CF}_{\text{Cl}1} = \text{CF}_{\text{Cl}2} = \text{CF}_{\text{Cl}3} = 0$ .

Para o íon molecular  $\text{NO}_3^-$  temos:  $\text{CF}_\text{N} = 1$  ;  $\text{CF}_{\text{O}1} = 0$  ;  $\text{CF}_{\text{O}2} = \text{CF}_{\text{O}3} = -1$ . A somatória das cargas formais de todos os átomos no íon molecular  $\text{NO}_3^-$  é igual a carga do íon.

9. Para  $\text{CS}_2$  a geometria é linear e a hibridização  $\text{sp}$ .

Para o  $\text{ClF}_3$  a geometria é triangular plana e a hibridização  $\text{dsp}^3$ .

Para o  $\text{COCl}_2$  a geometria é trigonal planar e a hibridização será  $\text{sp}^2$ .

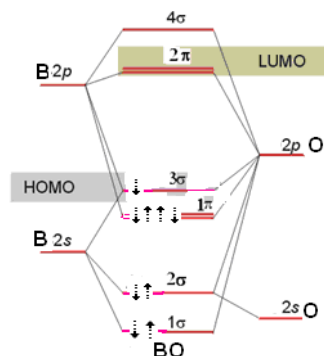
Para o  $\text{XeF}_5^+$  a geometria é piramidal quadrada e a hibridização será  $\text{d}^2\text{sp}^3$

Para o  $\text{NO}_2^+$  a geometria é linear e a hibridização será  $\text{sp}$ .

10. Por serem isoeletrônicas todas as espécies apresentam 9 elétrons e suas configurações eletrônicas podem ser escritas como:  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^1$

Assim suas ordens de ligação serão iguais a 1,5. Seus Diagramas de níveis de energia serão semelhantes ao da molécula do BO abaixo.





11. a) Para a molécula do  $\text{Be}_2$  a  $\text{OL} = 0$  e para a molécula do  $\text{B}_2$  a  $\text{OL} = 1$ .

b) Para as moléculas do  $\text{Be}_2^+$  e  $\text{B}_2^+$  a  $\text{OL} = \frac{1}{2}$ .

c) Para a molécula do  $\text{Be}_2^-$  sua  $\text{OL} = \frac{1}{2}$  e para a molécula do  $\text{B}_2^-$  sua  $\text{OL} = \frac{3}{2}$ .

12. Para o  $\text{NH}_3$  o  $\text{NCT} = 4$ . No  $\text{PCl}_3$  o  $\text{NCT} = 4$ . No  $\text{NO}_3^-$  o  $\text{NCT} = 3$ . Na molécula do  $\text{BeH}_2$  o  $\text{NCT} = 2$ . Na molécula do  $\text{O}_3$  o  $\text{NCT} = 3$ . No  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{NCT} = 4$ .

13. Quanto maior o número de pares de elétrons isolados, tanto menor o espaço disponível para os pares ligantes.

14.  $\text{NO}_2^-$ : angular,  $\text{sp}^2$ ;  $\text{PCl}_6$ : octaédrica,  $\text{d}^2\text{sp}^3$ ;  $\text{BeCl}_2$ : linear,  $\text{sp}$ ;  $\text{TeF}_5^-$ : Pirâmide quadrada,  $\text{d}^2\text{sp}^3$ ;  $\text{IF}_4^+$ : Triangular planar,  $\text{dsp}^3$

15. Sim, pois 143 pm corresponde a uma ligação com  $\text{OL} = 1$ , 129 pm a  $\text{OL} = 1,33$  e 116 pm a  $\text{OL} = 2$ .

16. Sim. Pois os orbitais  $1\pi_u$  são mais estáveis, isto é possuem menor energia do que o orbital  $2\sigma_g$  (ver gráfico figura 2.1) e podem acomodar 4 elétrons. Caso contrário, a molécula seria diamagnética.

17. A  $\text{OL} = \frac{1}{2}$ . Portanto, sua estabilidade deve ser menor do que a do átomo isolado.

### Capítulo 3

1. A célula unitária mostrada na figura no final do texto é cúbica de corpo centrado (ccc) onde o número total de íons é igual a 2, isto é, um cátion e um ânion.

2. A estrutura do rutilo tem coordenação (6,3), logo o NC do  $\text{Ti}^{4+}$  é 6.

3. A soma das mudanças da entalpia para o ciclo é igual a zero; assim,

$$524 + 148 + 31 + 193 + 2187 - 662 + X = 0 \quad X = U, \text{ logo,}$$

$$2421 + U = 0$$

Deste modo,  $U$  (energia reticular) =  $-2421 \text{ KJ mol}^{-1}$  e a entalpia de rede

$$\Delta H_L^\circ = 2421 \text{ KJ mol}^{-1}$$

4. Devido ao fato do íon  $\text{Li}^+$  ser pequeno resulta em  $\text{Li}_2\text{O}$ , tendo uma entalpia de rede mais favorável do que o  $\text{Na}_2\text{O}$ .

A reação de decomposição  $\text{M}_2\text{O}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{M}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  é termodinamicamente mais favorável para o  $\text{Li}_2\text{O}_2$  do que para o  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

5.  $\text{MgSO}_4 < \text{CaSO}_4 < \text{SrSO}_4 < \text{BaSO}_4$ .

6.  $\text{MgCO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{SrCO}_3 > \text{BaCO}_3 > \text{RaCO}_3$ .

7. O sal  $\text{NaClO}_4$ .

8. Os esquemas (c) e (f).

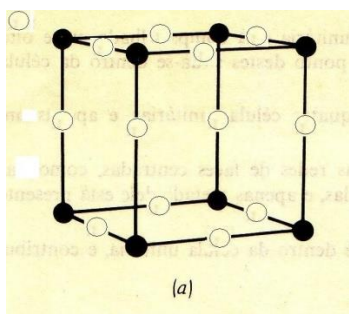
9. (a) Um polimorfo é uma forma cristalina particular de uma substância, que é estável em certas condições de temperatura e pressão. Por outro lado, um polítipo é uma estrutura sólida que difere de outro polítipo somente na 3ª dimensão. Entretanto, 2 polítipos podem ter a mesma estrutura em duas dimensões.

(b) Polimorfos são: diamante e grafite. O exemplo mais característico de polítipos é o par de redes de empacotamento compacto ech e ecc.

10. Desde que átomos de W são consideravelmente maiores do que átomos de C e que o composto tem a estrutura do sal gema, a estrutura do WC é descrita como um arranjo de empacotamento compacto cúbico de átomos de W com os átomos de C ocupando todos os buracos octaédricos.

11. (a) NC igual a 6 e 8 respectivamente. (b) Na estrutura do CsCl.

12.



Os íons  $\text{Re}^{6+}$  são as esferas escuras nos vértices do cubo e os íons  $\text{O}^{2-}$  são as esferas transparentes nas arestas do cubo. Cada íon  $\text{O}^{2-}$  está próximo de 2 íons  $\text{Re}^{6+}$ . Assim, o NC do  $\text{O}^{2-}$  é 2. Como a estequiometria do composto é 1:3 o NC do  $\text{Re}^{6+}$  é 6.

13. (a) NC é (6,6). b) Cada íon  $\text{Na}^+$  tem 12 segundos vizinhos mais próximos e eles são de íons sódios (um ao longo de cada aresta da célula unitária cúbica).

14. (a) O NC para cada tipo de íon é oito. (b) seis segundos vizinhos mais próximos, um no centro de cada célula unitária vizinha.

15. A célula unitária do rutilo contém:

Um íon  $\text{Ti}^{4+}$  no centro, conta como 1;

Um íon  $\text{Ti}^{4+}$  em cada vértice, conta como  $(8 \times 1/8)$ , 1, perfazendo um total de 2 íons  $\text{Ti}^{4+}$ .

Dois íons  $\text{O}^{2-}$  no corpo da célula, conta como 2;

Dois íons  $\text{O}^{2-}$  em duas faces da célula, conta como  $(4 \times 1/2)$ , 2, perfazendo um total de 4 íons  $\text{O}^{2-}$ . Desse modo, sua estequiometria é 1:2 estando de acordo com sua estrutura.

16. (a) A decomposição é mais favorável para o  $\text{MgCO}_3$ . (b) a decomposição é mais favorável para o triiodeto de césio.

17. (a)  $\text{MgSO}_4$  é mais solúvel em água do que  $\text{SrSO}_4$ . (b)  $\text{NaBF}_4$  é mais solúvel em água do que  $\text{NaF}$ .

## Capítulo 4

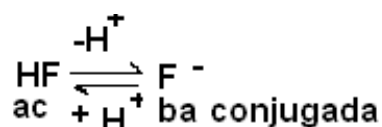


2. **Ácido:** é toda a espécie química (molécula ou íon) capaz de ceder (doar) prótons. **Base:** é toda a espécie química (molécula ou íon) capaz de receber prótons.

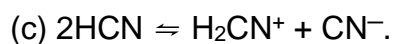
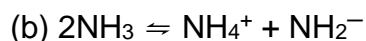
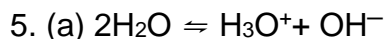
3. **O ácido conjugado de uma base** é a espécie formada quando um próton é ganho. Ex. o  $\text{H}_3\text{O}^+$  é o ácido conjugado de  $\text{H}_2\text{O}$ .

**A base conjugada de um ácido** é a espécie gerada após a perda de um próton. Ex. o  $\text{F}^-$  é a base conjugada de  $\text{HF}$

**O par ácido-base conjugado** expressa a simetria de cada uma das reações direta e inversa, que dependem da transferência de próton de um ácido para uma base. Ex.:

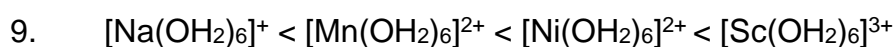
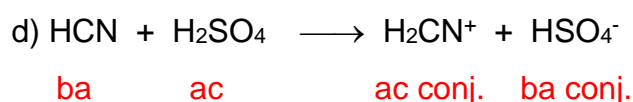
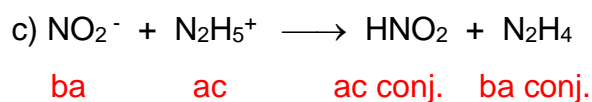
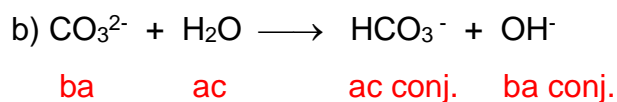
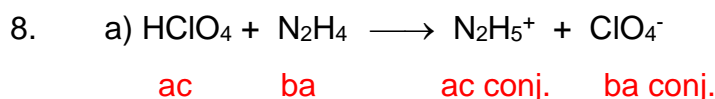


4. (a) Significa que uma determinada substância reage com ela mesma gerando na solução espécies ácidas e básicas. Quando ocorre a transferência de prótons de uma molécula para outra em um determinado solvente a reação se chama de autoprotólise. (b) Sim, já que surgem na solução espécies ácidas e básicas.

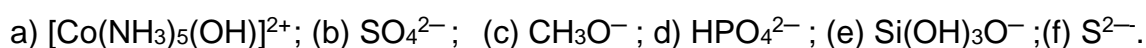


6. Ambos são oxoácidos, e nesse caso, o  $\text{HNO}_3$  é o mais forte em virtude do N apresenta-se em um estado de oxidação maior.

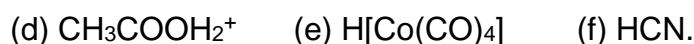
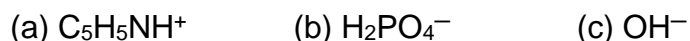
7. Ambos são hidrácidos, e nesse caso, o  $\text{HCl}$  é o mais forte pelo fato do íon cloreto ser maior que o íon fluoreto.



10. A base conjugada de um ácido é a espécie gerada após a perda de um próton, logo:



11. O ácido conjugado de uma base é a espécie formada quando um próton é ganho, logo:



12. A lista em ordem crescente de afinidade por prótons é  $\text{I}^- < \text{F}^- < \text{HS}^- < \text{NH}_2^-$ .

13. a) O  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)]^{3+}$  é o ácido mais forte em virtude de sua maior carga.

b) O  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  é o ácido mais forte em virtude de seu menor tamanho iônico.

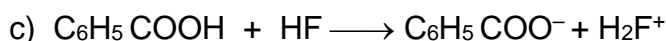
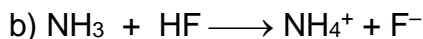
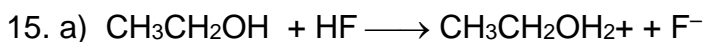
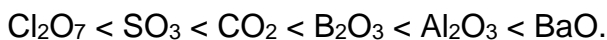
c) O  $\text{Si}(\text{OH})_4$  é o ácido mais forte em virtude de seu menor tamanho iônico.

d) O  $\text{HClO}_4$  é o ácido mais forte por apresentar o cloro em maior estado de oxidação (7).

e) O  $\text{HMnO}_4$  é o mais ácido pelo fato do Mn apresentar-se em maior estado de oxidação (7)

f) O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é o mais ácido pelo fato do S apresentar-se em maior estado de oxidação(6)

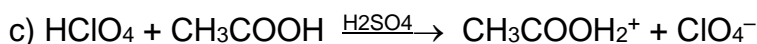
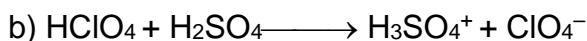
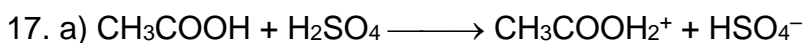
14. A lista desses compostos em ordem de aumento de basicidade é :



16. A constante de equilíbrio (K) será dada por:

$$K = K_{a1} \times 1 / K_{a2} = 4,5 \times 10^{-4} / 7,2 \times 10^{-10} = 6,25 \times 10^5$$

Como K é maior que 1 a reação está deslocada para a direita, no sentido da formação do HCN.



18. a)  $\text{pK}_a = 8 - 5 \times 1 = 3$ . b).  $\text{pK}_a = 3 + 5 = 8$ . c)  $\text{pK}_a = 3 + 2 \times 5 = 13$ .

19. **Ácido:** é uma substância que atua como receptora de par eletrônico.

**Base:** é uma substância que atua como doadora de par eletrônico.

20. Em (a) o ácido  $\text{FeCl}_3$  forma o complexo,  $[\text{FeCl}_4]^-$ , com a base  $\text{Cl}^-$ . Em (b) o ácido  $\text{I}_2$ , forma o complexo,  $\text{I}_3^-$ , com a base  $\text{I}^-$ . Em (c) o ácido  $(\text{CO})_5\text{Mn}^+$ , é deslocado de seu complexo com a base  $\text{Cl}^-$  pela base  $[\text{:SnCl}_3]^-$ , e um novo complexo  $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SnCl}_3]$  é formado.

21. (a) Os ácidos nesta reação são o  $\text{SO}_3$  e o  $\text{H}^+$  que são ácidos de Lewis e a base é o  $\text{OH}^-$ , uma base de Lewis. A molécula de água exibe acidez de Brönsted. Assim, esta reação é uma reação de deslocamento ácido/ácido..

(b) Esta é também uma reação de deslocamento ácido/ácido. O ácido de Lewis  $\text{SnCl}_2$  desloca o ácido de Lewis  $\text{K}^+$  da base de Lewis  $\text{Cl}^-$ .

(c) Embora esta reação leve a formação de uma substância iônica, ela não é simplesmente uma reação de formação de complexo. Ela é uma reação de deslocamento ácido/ácido. O ácido de Lewis muito forte  $\text{SbF}_5$  (um dos mais fortes conhecidos) desloca o ácido de Lewis  $[\text{AsF}_2]^+$  da base de Lewis  $\text{F}^-$ .

22. A reação é:  $[\text{SiO}_3^{2-}]_n + 6\text{HF} \longrightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + n\text{H}_2\text{O}$ . Esta é uma reação ácido - base tanto de Brönsted como de Lewis

23. Na equação (a) a constante de equilíbrio (K) é menor que 1. Na equação (b) a constante de equilíbrio é maior do que 1.

24. O  $[\text{Ag}(\text{OH}_2)_6]^+$  é um ácido mais forte que o  $[\text{Na}(\text{OH}_2)_6]^+$ .

## Capítulo 5

1. As equações referentes aos itens (a) e (e).

2. A ordem é:  $d < b < c < a$ .

3. Em (a) a espécie oxidante mais forte é o  $\text{Mn}^{3+}$ . Em (b) o redutor mais forte é o  $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ .

4.  $\text{Al} \longrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

5. a)  $2 \text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{CH}_2\text{O}_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} \longrightarrow 2\text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ ;  $E^\circ = 1,06 \text{ V}$

b) Sim, pois  $E^\circ > 0$ .

6. a)  $K = 10^{nE^\circ / 0,059} = 10^{6 \times 0,559 / 0,059} = 10^{56,8} = 6,31 \times 10^{56}$

b)  $E = 0,146 \text{ V}$ . c) Sim, mais muito lentamente.

7.  $E = 0,85 \text{ V}$

8. O potencial para a reação  $\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2(\text{g})$  em  $\text{pH} = 0$  é igual a  $2,356 \text{ V}$ . Em  $\text{pH} = 7$  o potencial será:

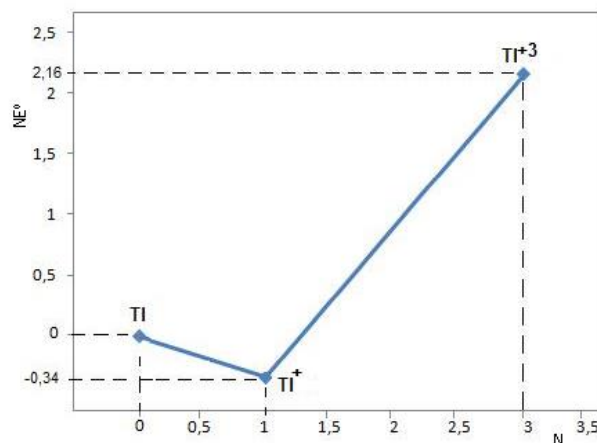
$$E = 2,356 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = 2,356 - \frac{0,059}{2} 2 \text{ pH} = 2,356 - \frac{0,059}{2} 2 \times 7 = 2,356 - 0,413 = 1,943 \text{ V}$$

Este valor de potencial está de acordo com a generalização feita visto que, está em excesso de  $0,6 \text{ V}$  do sobrepotencial necessário para uma rápida reação.

9. Como o valor do potencial é menor do que zero  $\text{Fe}^{2+}$  não pode desproporcionar sob condições padrões.

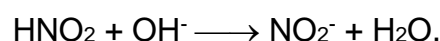
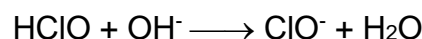
10. O diagrama de Frost é uma marcação de  $NE^\circ$  para o par  $\text{X}(\text{N})/\text{X}(\text{O})$  em função do número de oxidação N. Estes valores estão contidos no diagrama de Latimer e podem ser organizados em uma tabela e plotados em um gráfico da seguinte maneira:

Espécie	N	NE°
Tl	0	0
Tl <sup>+</sup>	1	1 x (-0,34) = -0,34
Tl <sup>3+</sup>	3	3 x 0,72 = 2,16



11.  $E^{\circ} = 1,425 \text{ V}$ . A semi-equação referente a este potencial é:

12. HClO e HNO<sub>2</sub> são ácidos fracos e estão pouco dissociados em solução de pH=0. Entretanto, em pH = 14 ocorre a reação:



## Capítulo 6

1. a) +2; b) +2 ; c) +5 ; d) +1; e) +3; f) +3

2. a) 4; b) 2; c) 4; d) 6.

3. [CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> → íon diclorocuprato(I) [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> → íon diaminaprata(I)

[AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> → íon dicloroaurato(II) [HgCl<sub>2</sub>] → Dicloromercúrio(II)

[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> → íon tetrafluoroborato(III) [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> → íon tetracloroaluminato(III)

[Li(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> → íon tetra(aqua)lítio(I) [Ni(CO)<sub>4</sub>] → Tetracarbonilníquel(0)

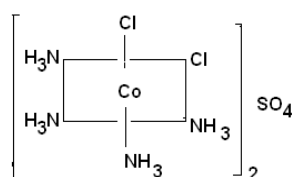
[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> → íon tetra(amina)zinco(II) [UF<sub>7</sub>]<sup>3+</sup> → íon heptafluorouranio(IV)

[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> → íon hexanitratocerato(IV).

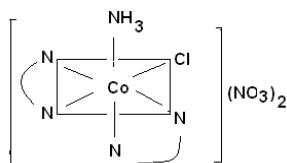
4. a) [CoCl(en)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> ; b) [Co(NCS)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> ; c) [CoCl(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

d) cis-trans-[CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ; e) fac-mer-[PtCl<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

5. a) cis-[CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



b) cis-[CoClNH<sub>3</sub>(en)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

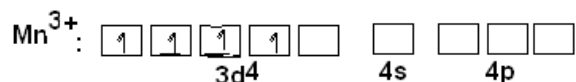


6. a) Através do momento dipolar ( $\mu$ ), pois o isômero cis é dessimétrico, isto é, apresenta  $\mu \neq 0$ .

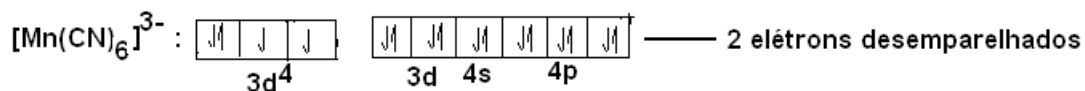
b) Através da medida de condutividade elétrica. O primeiro composto não é um eletrólito.

c) Pela adição de ions Ag<sup>+</sup> e Ba<sup>2+</sup> para detectar precipitados de AgBr e BaSO<sub>4</sub>.

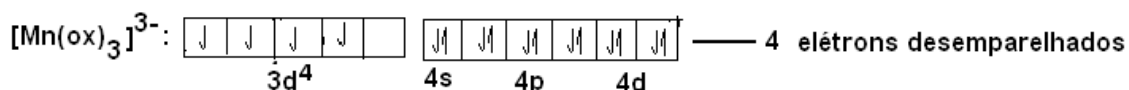
7. Nos íons complexos a e b o Mn se apresenta no estado de oxidação +3 e sua configuração eletrônica simplificada será [Ar] 3d<sup>4</sup> que pode ser representada na forma de diagrama de quadrícula como:



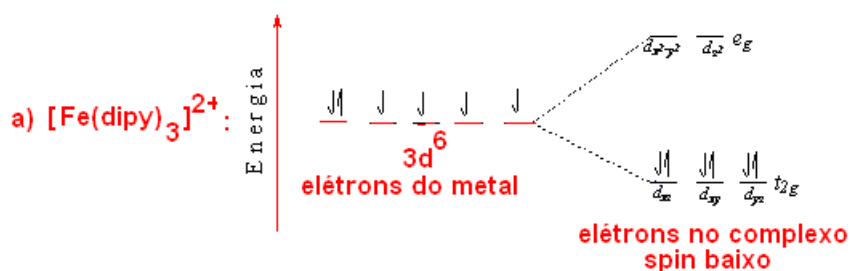
Para o complexo (a) de spin baixo temos:



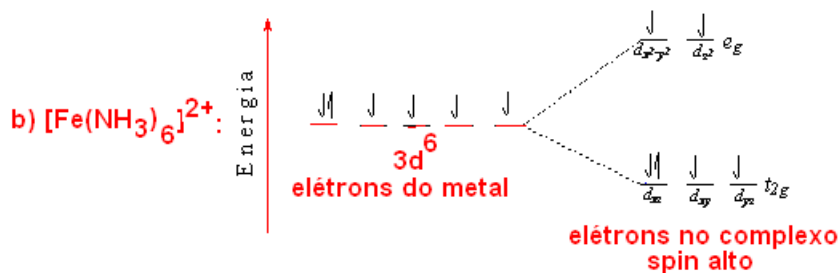
Para o complexo (b) temos:



8.

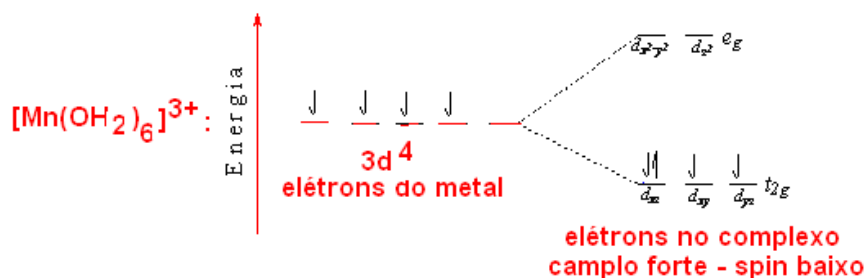






9. a)  $\Delta_o > P$  e o complexo é de campo forte.

b)



c)  $\text{EECC} = |-1,6 \times \Delta_o| - P = |-1,6 \times 250| - 240 = 400 - 240 = 160 \text{ KJmol}^{-1}$

10. a) Se deve aos ligantes com campo de força diferentes.

b)  $\text{EECC} = (-0,4x + 0,6y) \Delta_o = (-0,4 \times 6 + 0,6 \times 0) \Delta_o = -2,4\Delta_o$ . Como o complexo é de spin baixo os elétrons experimentarão uma repulsão forte, chamada energia de emparelhamento,  $P$ , e a energia de estabilização líquida será dada por:

$$\text{EECC} = |-2,4\Delta_o| - 3P = 2,4\Delta_o - 3P.$$

Para o complexo  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  de spin alto e paramagnético cuja distribuição eletrônica no orbital "d" é  $t_{2g}^4 e_g^2$  sua EECC será dada por:

$\text{EECC} = (-0,4x + 0,6y) \Delta_o = (-0,4 \times 4 + 0,6 \times 2) \Delta_o = (-1,6 + 1,2) \Delta_o = -0,4\Delta_o$ . Como o complexo é de spin alto, isto é, o ligante é de campo fraco, apresenta um par de elétrons emparelhados e sua energia de estabilização líquida será dada por:

$$\text{EECC} = |-0,4\Delta_o| - P = 0,4\Delta_o - P.$$

11. a) Nesta seqüência foram mantidos constantes o íon metálico e a geometria do complexo variando-se apenas a identidade do ligante e analisando-se a série espectroquímica de ligantes observa-se que o ligante cloro levará ao menor desdobramento de campo ( $\Delta$ ) e o ligante CN ao maior. Isto é, os ligantes são de campo cada vez mais forte.

b) Nesta seqüência manteve-se constante o tipo e o número de ligantes, mas, se observa primeiramente, uma variação no Nox do Co de +2 para +3 o que levará o  $\text{Co}^{3+}$  a provocar um maior desdobramento de campo ( $\Delta$ ) isto porque, quanto maior o estado de oxidação do metal maior o valor de  $\Delta$ . Depois, mantido o Nox, ocorre mudança do metal do primeiro para o segundo período de transição, isto é de  $3d \rightarrow 4d$ , o que levará a um aumento no valor de  $\Delta$  em consequência da contribuição covalente da ligação, uma vez que átomos maiores podem apresentar orbitais mais volumosos e facilitar a sobreposição com orbitais do ligante.

12. Porque os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  estão localizados diretamente ao longo dos eixos cartesianos sofrendo maior influência do campo ligante octaédrico do que os orbitais  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  e  $d_{yz}$  que estão localizados entre os eixos cartesianos.

13.  $\Delta_o$  denominado de parâmetro de desdobramento de campo cristalino ou ligante é a diferença em energia originada do desdobramento dos orbitais "d" em  $t_{2g}$  e  $e_g$  em um campo cristalino octaédrico. Este parâmetro aumenta ao longo a série espectroquímica dos ligantes e varia de acordo com a identidade e carga do átomo central.

14. a)  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  não sofre influencia do campo ligante já que a distribuição eletrônica do orbital "d" sempre será  $t_{2g}^6 e_g^3$  independente do ligante.

b)  $\{\text{MnF}_6\}^{3-}$  este complexo é de spin alto ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ) já que pela série espectroquímica o flúor é um ligante de campo fraco.

c)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  este complexo é de spin baixo ( $t_{2g}^6$ ) já que pela série espectroquímica o CN é um ligante de campo forte.

15.  $\text{V}^{2+}$ :  $t_{2g}^3$ .  $\text{Mn}^{2+}$ :  $t_{2g}^3 e_g^2$ .  $\text{Fe}^{3+}$ :  $t_{2g}^5$ .  $\text{Ru}^{3+}$ :  $t_{2g}^5$ .

16. EECC é uma medida da energia resultante de ocupação dos orbitais "d" em relação a sua energia média.

Para o complexo octaédrico  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  sua EECC será calculada como segue:

$$\text{EECC} = (-0,4x + 0,6y) \Delta_o = (-0,4 \times 6) \Delta_o = -2,4\Delta_o = |-2,4 \times 22.900| = 54.960 \text{ cm}^{-1}$$

Para o complexo octaédrico  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  será da por:

$$\text{EECC} = (-0,4x + 0,6y) \Delta_o = (-0,4 \times 6 + 0,6 \times 3) \Delta_o = -0,6\Delta_o = |-0,6 \times 13.000|$$

$$\text{EECC} = 7.800 \text{ cm}^{-1}$$

17. Amarelo, rosa e azul, respectivamente.

18. a) 4 elétrons desemparelhados. b) 3 elétrons desemparelhados. c) 3 elétrons desemparelhados.

19. O  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  é paramagnético porque é um complexo de spin alto apresentando quatro elétrons desemparelhados (configuração  $t_{2g}^4 e_g^2$ ) e seu momento magnético de spin do elétron ( $\mu$ ) será:

$$\mu = \sqrt{N(N+2)} = \sqrt{4(4+2)} = \sqrt{4 \times 6} = \sqrt{24} = 4,9 \mu_B \text{ (magnéton de Bohr).}$$

O  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  é um complexo de spin baixo apresentando todos os elétrons emparelhados, logo diamagnético, isto é seu momento magnético de spin do elétron ( $\mu$ ) igual a zero.

20. O complexo de  $\text{Co}(\text{II})$  é  $d^7$ . As duas possíveis configurações para complexos octaédrico de  $\text{Co}(\text{II})$  são  $t_{2g}^5 e_g^2$  (spin alto) com três elétrons desemparelhados ou  $t_{2g}^6 e_g^1$  (spin baixo) com um elétron desemparelhado. Os momentos magnéticos de spin serão dados por:

$$\text{Para } N = 3. \mu = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{3 \times 5} = \sqrt{15} = 3,87 \mu_B$$

$$\text{Para } N = 1. \mu = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{1 \times 3} = \sqrt{3} = 1,73 \mu_B$$

Todos os complexos tetraédricos são de spin alto, uma vez que  $\Delta_T$  é muito menor do que  $\Delta_o$  ( $\Delta_T = 4/9\Delta_o$ ), assim, a configuração para o complexo tetraédrico de  $\text{Co}(\text{II})$  será  $e^4 t_2^3$  como 3 elétrons desemparelhados e seu momento magnético de spin será igual a  $3,87\mu_B$ .

## Capítulo 7

1. As espécies (a) e (d) são consideradas organometálicas, pois apresentam ligação M—C.

2.(a) Pentacarbonilferro(0);

(b) Tetracarbonilníquel(0);

(c) Hexacarbonilmolibdênio(0);

(d) Decacarbonildimanganês(0);

(e) Hexacarbonilvanádio(0);

(f) Íon tricloroetilenoplatinato(II).

3. (a)  $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ ; (b)  $[\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ; (c)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ ;

(d)  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ; (e)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

4. (a) O número de oxidação do ferro é +3. (b) O número de oxidação do ferro é 0.

(c) O número de oxidação do ferro é -2. (d) O número de oxidação do cobalto é 0.

5. (a) Um átomo de Cr (grupo 6) possui 6 elétrons de valência, o ligante  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  doa 5 elétrons, e o ligante  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$  doa 6 elétrons; assim, o número de elétrons de valência do metal Cr é  $6 + 5 + 6 = 17$ . Esse complexo não obedece à regra dos 18 elétrons e não é estável. (Verificar figura 7. 3 no caderno de texto).

(b) Um átomo de molibdênio (grupo 6) possui 6 elétrons de valência, cada ligante CO doa 2 elétrons. Assim, o número de elétrons do metal Mo é  $6 + (7 \times 2) = 20$ . Esse complexo não obedece a regra dos 18 elétrons e não deve existir.

(c) Um átomo de manganês (grupo 7) possui 7 elétrons de valência, cada ligante CO doa 2 elétrons, e adiciona-se um elétron para cada ligação M—M (isto porque os metais dos grupos 7 e 9 são dímeros como consequência de seu número ímpar de elétrons). Assim, o número de elétrons de valência do metal Mn é  $7 + (5 \times 2) + 1 = 18$  elétrons, obedecendo à regra, logo o complexo existe.

6. (a) 3. (b) 2. (c) 6.

7. (a)  $\eta^2$ . (b) Este é um ligante muito versátil que pode ser  $\eta^5$  (um doador de 5 elétrons),  $\eta^3$  (um doador de 3 elétrons) ou  $\eta^1$  (um doador de um elétron).

(c) Este também é um ligante muito versátil, que pode formar complexos com hapticidades,  $\eta^6$ ,  $\eta^4$  e  $\eta^2$ . Em tais complexos os ligantes são respectivamente, doadores de 6, 4 e 2 elétrons.

(d)  $\text{C}_4\text{H}_6$ . Este ligante pode formar complexos com hapticidades  $\eta^4$  e  $\eta^2$ , sendo doadores respectivamente de 4 e 2 elétrons.

(e)  $\text{C}_8\text{H}_8$ . Este ligante contém 4 ligações duplas C=C que podem se coordenar a um metal do bloco “d” ou bloco “f”. Assim, o ciclo- $\text{C}_8\text{H}_8$  pode ser  $\eta^8$  (um doador de 8 elétrons),  $\eta^6$  (um doador de 6 elétrons),  $\eta^4$  (um doador de 4 elétrons) e  $\eta^2$  (um doador de 2 elétrons)

8. (a) Esses metais são os do grupo 8, Fe, Ru e Os. Exemplo:  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2] = 8 + (2 \times 5) = 18$  elétrons.

(b) V e Cr com 6 ligantes CO, Fe com 5 ligantes CO e Ni com 4 ligantes CO. Exemplos:  $\text{V}(\text{CO})_6$  e  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

(c) São os que estão localizados centro do bloco “d”. Eles são o grupo do cromo (Cr, Mo e W), o grupo do manganês (Mn, Tc e Re) e o grupo do ferro (Fe, Ru e Os).