



EDUCAÇÃO A DISTÂNCIA

**QUÍMICA INORGÂNICA I**

José Danilo Ayala

Vito Modesto De Bellis

# **QUÍMICA INORGÂNICA I**

Belo Horizonte

2011

# Sumário

<i>Unidade 1 - Princípios de Química Inorgânica</i> .....	4
<i>Unidade 2 - Conceitos Elementares de Ácidos e Base</i> .....	18
<i>Unidade 3 – Química Descritiva</i> .....	34
<i>Unidade 4 – Introdução aos Compostos de Coordenação</i> .....	61
<i>Unidade 5 – Teoria do Campo Cristalino</i> .....	68
<i>Unidade 6 – Teoria dos Orbitais Moleculares</i> .....	78

# PRINCÍPIOS DE QUÍMICA INORGÂNICA

### INTRODUÇÃO

Para facilitar o estudo das substâncias inorgânicas, é comum os químicos reuni-las em grupos caracterizados por propriedades específicas. Estes grupos são chamados **funções químicas**.

As funções da química inorgânica são: **hidretos, óxidos, hidróxidos, ácidos e sais**.

Será realizado um estudo sucinto de cada função inorgânica, com a apresentação de um pequeno texto e uma série de exercícios de fixação. O objetivo deste trabalho é que, até o final do semestre, cada um de vocês, ao deparar com um composto inorgânico, saibam identificá-lo, escrever corretamente a fórmula, bem como dar o respectivo nome.

Antes de começarmos a estudar cada função inorgânica será apresentada uma tabela de ânions (Tabela1) que contém muitos íons já vistos por vocês. Entretanto, é necessário que vocês saibam associar o nome do íon a sua respectiva fórmula e vice-versa, porque sem isto não será possível escrever as fórmulas dos compostos.

A nossa meta é que vocês possam fazer esta associação: dado o nome saber a fórmula ou tendo a fórmula saber o nome, inicialmente dos íons e depois dos compostos.

Também é apresentada uma tabela com os principais números de oxidação dos elementos mais comuns (Tabela 2) que sem dúvida, irá auxiliar na construção das fórmulas.

Então vamos ao trabalho.

Tabela 1: Principais Ânions

ÂNION	NOME	ÂNION	NOME
$F^-$	fluoreto	$SO_3^{2-}$	sulfito
$Cl^-$	cloreto	$HSO_3^-$	hidrogenossulfito ou bissulfito
$Br^-$	brometo	$S_2O_3^{2-}$	tiosulfato
$I^-$	iodeto	$ClO^-$	hipoclorito
$O^{2-}$	óxido	$ClO_2^-$	clorito
$O_2^{2-}$	peróxido	$ClO_3^-$	clorato
$O_2^-$	superóxido	$ClO_4^-$	perclorato
$S^{2-}$	Sulfeto	$BrO^-$	hipobromito
$CN^-$	cianeto	$BrO_3^-$	bromato
$H^-$	hidreto	$BrO_4^-$	perbromato
$CO_3^{2-}$	carbonato	$IO^-$	hipiodito
$HCO_3^-$	hidrogenocarbonato ou bicarbonato	$IO_3^-$	iodato
$SiO_4^{4-}$	silicato	$CrO_4^{2-}$	cromato
$NO_2^-$	nitrito	$Cr_2O_7^{2-}$	dicromato
$NO_3^-$	nitrato	$MnO_4^-$	permanganato
$PO_4^{3-}$	fosfato	$MnO_4^{2-}$	manganato
$SO_4^{2-}$	sulfato	$SCN^-$	tiocianato
$HSO_4^-$	hidrogenossulfato ou bissulfato	$OCN^-$	cianato

Tabela 2: Principais Números de Oxidação de Alguns Elementos

ELEMENTO(S)	NÚMERO DE OXIDAÇÃO
Hidrogênio: H	+1, -1
Metais Alcalinos: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	+1
Metais Alcalinos-Terrosos: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	+2
B, Al	+3
C, Si	+4
N, P	-3, +3, +5
As, Sb	+3, +5
O	-2, -1
S, Se, Te	-2, +4, +6
F	-1
Cl, Br, I	-1, +1, +3, +5, +7
Bi	+3, +5
Cu, Hg	+1, +2
Ag	+1
Au	+1, +3

ELEMENTO(S)	NÚMERO DE OXIDAÇÃO
Zn, Cd	+2
Cr	+2, +3, +6
Mn	+2, +3, +4, +6, +7
Fe, Co, Ni	+2, +3
Pt	+2, +4

**Obs.** Na tabela foram apresentados apenas os principais números de oxidação. Assim, se um número de oxidação não foi mencionado, não significa que ele não existe.

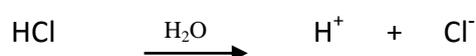
## ÁCIDOS

São substâncias com as quais nos deparamos diariamente: o vinagre, que contém ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), as frutas cítricas, como a laranja, limão e outras que contém ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) presente nas baterias dos automóveis, o ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) que é secretado pelo estômago para auxiliar na digestão dos alimentos e também quando impuro, é vendido com o nome de ácido muriático, que é usado para limpeza de pisos e de superfícies metálicas antes do processo de soldagem, e o ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) presente em refrigerantes a base de cola, como a Coca-Cola®.

Uma característica comum aos ácidos é o fato de que, quando dissolvidos em água, suas soluções aquosas serem condutoras de eletricidade e também mudarem a cor de certas substâncias, chamadas de indicadores ácido-base, porque apresentam uma determinada coloração na presença de um ácido e outra na presença de uma base. Por exemplo, o papel de tornassol azul fica vermelho na presença de um ácido enquanto que a fenolftaleína fica incolor.

Segundo a definição de Arrhenius, **ácido** é toda substância que quando dissolvida em água libera ou produz **cátions hidrogênio ( $\text{H}^+$ )**.

Exemplos:



Podemos classificar os ácidos em:

**Hidrácidos:** não contém oxigênio na molécula (ex.:  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ , ...)

**Oxiácidos:** contém oxigênio na molécula (ex.:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , ...)

### Como escrever as fórmulas dos ácidos?

Ao observar as fórmulas de alguns ácidos, apresentados anteriormente, verificamos que todo ácido é formado pelo **cátion  $\text{H}^+$**  e por um **ânion**.

Não podemos esquecer que **sempre, ao escrevermos as fórmulas dos compostos químicos, o símbolo (ou fórmula) do cátion é colocado no início da fórmula** e depois escrevemos o símbolo (ou fórmula) do ânion. O próximo passo é fazer o balanço de cargas, ou seja, o número de cargas positivas provenientes do cátion, no caso do ácido proveniente do  $\text{H}^+$ , deve ser igual ao número de cargas negativas provenientes do ânion, uma vez que a molécula é eletricamente neutra.

Vamos ver alguns exemplos:

- Ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ): o ânion é o íon  $\text{Cl}^-$  (cloreto) que tem uma carga negativa, portanto, precisamos de apenas uma carga positiva, ou seja, somente um íon  $\text{H}^+$  e, por isso, a fórmula do ácido clorídrico é  $\text{HCl}$ .
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): o ânion é o íon  $\text{SO}_4^{2-}$  (sulfato), que apresenta duas cargas negativas, portanto, precisamos de duas cargas positivas, ou seja, dois íons  $\text{H}^+$  e, por isso, a fórmula do ácido sulfúrico é  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ): o ânion é o íon  $\text{PO}_4^{3-}$  (fostato), que tem três cargas negativas, portanto, precisamos de três cargas positivas, ou seja, três íons  $\text{H}^+$  e, portanto, a fórmula do ácido fosfórico é  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### Como dar nome aos ácidos ?

Iniciaremos com os **hidrácidos**, ou seja, os ácidos que não contém oxigênio em sua fórmula.

Basta escrever a palavra **ácido** seguida do nome do elemento e a terminação **ídrico**.

**Ácido nome do elementoídrico**

Vejamos alguns exemplos:

$\text{HCl}$ - ácido clorídrico	$\text{H}_2\text{S}$ - ácido sulfídrico
$\text{HF}$ - ácido fluorídrico	$\text{HCN}$ - ácido cianídrico
$\text{HBr}$ - ácido bromídrico	$\text{HI}$ - ácido iodídrico

Para os **oxiácidos** há várias maneiras de se dar nome aos ácidos, discutiremos duas possibilidades.

a) Primeira possibilidade:

É necessário saber o nome do ânion presente no ácido e fazer uma substituição na terminação do nome do ânion da seguinte forma:

Ânion com terminação: <b>ito</b>	→	Ácido terá terminação: <b>oso</b>
Ânion com terminação: <b>ato</b>	→	Ácido terá terminação: <b>ico</b>

Exemplos:

$\text{HNO}_3$	$\Rightarrow$	Ânion: $\text{NO}_3^-$	( <b>nitrato</b> )	$\Rightarrow$	ácido <b>nítrico</b>
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\Rightarrow$	Ânion: $\text{PO}_4^{3-}$	( <b>fosfato</b> )	$\Rightarrow$	ácido <b>fosfórico</b>
$\text{HNO}_2$	$\Rightarrow$	Ânion: $\text{NO}_2^-$	( <b>nitrito</b> )	$\Rightarrow$	ácido <b>nitroso</b>
$\text{HClO}$	$\Rightarrow$	Ânion: $\text{ClO}^-$	( <b>hipoclorito</b> )	$\Rightarrow$	ácido <b>hipocloroso</b>

b) Segunda possibilidade:

Muitas vezes, dois ou mais oxiiácidos podem ter o mesmo elemento central, mas um número diferente de átomos de oxigênio em sua fórmula. Iniciando com o oxiiácido, cujo nome termina em **íco**, usamos as seguintes regras para dar nome a estes compostos:

- Adição de um átomo de oxigênio ao ácido **íco**: será chamado de **ácido per....íco**. Exemplo: acrescentando um átomo de oxigênio ao  $\text{HClO}_3$  (ácido **clórico**), este transforma-se em  $\text{HClO}_4$ , ou seja, ácido **perclórico**.
- Remoção de **um** átomo de oxigênio do ácido **íco**: será denominado **ácido ....oso**. Exemplo: ao se remover um átomo de oxigênio do  $\text{HNO}_3$  (ácido **nítrico**), teremos como resultado o  $\text{HNO}_2$ , ou seja, o **ácido nitroso**.
- Remoção de **dois** átomos de oxigênio do ácido **íco**: teremos o **ácido hipo...oso**. Exemplo: ao se subtrair dois átomos de oxigênio do  $\text{HBrO}_3$  (ácido **brômico**), obteremos o  $\text{HBrO}$ , ou seja, o **ácido hipobromoso**.

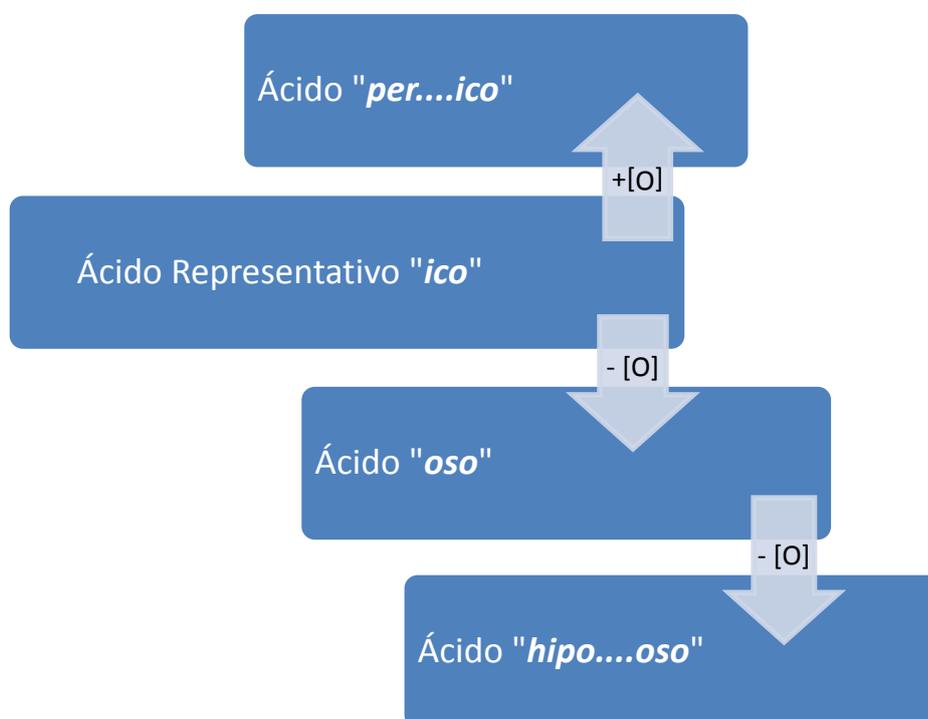


Figura 1: Dando Nomes aos Oxiiácidos

A Tabela 3 apresenta os vários oxiiácidos possíveis para alguns elementos das Famílias 13 (antiga IIIA) a 17 (antiga VIIA).

Tabela 3: Fórmulas e Nomes do Oxiácidos dos Elementos das Famílias 13 a 17

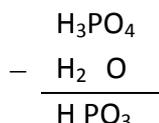
Família 13 (antiga IIIA)	Família 14 (antiga IVA)	Família 15 (antiga VA)		Família 16 (antiga VIA)	Família 17 * (antiga VIIA)	
					HClO <sub>4</sub> Ácido <b>perclórico</b>	+ [O]
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b> Ácido bórico	<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> Ácido carbônico	<b>HNO<sub>3</sub></b> Ácido nítrico	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b> Ácido fosfórico	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> Ácido sulfúrico	<b>HClO<sub>3</sub></b> Ácido clórico	
		HNO <sub>2</sub> Ácido nítr <b>oso</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> Ácido fosfor <b>oso</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Ácido sulfur <b>oso</b>	HClO <sub>2</sub> Ácido clor <b>oso</b>	- [O]
			H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> Ácido <b>hipofosforos</b> <b>o</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Ácido <b>hiposulfuroso</b>	HClO Ácido <b>hipocloroso</b>	- 2 [O]

\* Podemos considerar uma série semelhante para o bromo e outra para o iodo

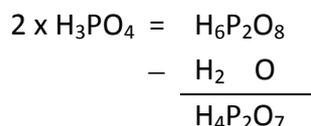
Em alguns ácidos os prefixos **orto**, **meta** e **piro** devem ser utilizados para distinguir os diferentes graus de hidratação, como ocorre, por exemplo, nos ácidos H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e HPO<sub>3</sub>. Nos três casos, o fósforo apresenta o mesmo número de oxidação +V.

O H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> é denominado de ácido **ortofosfórico** porque é o mais hidratado dos três. O prefixo **orto** pode ser omitido.

O HPO<sub>3</sub> é denominado de ácido **metafosfórico**, pois é obtido através da perda de uma molécula de água do ácido **ortofosfórico**:



O H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> é denominado de ácido **pirofosfórico**, pois é obtido através da perda de uma molécula de água de duas moléculas do ácido **ortofosfórico**:



## BASES OU HIDRÓXIDOS

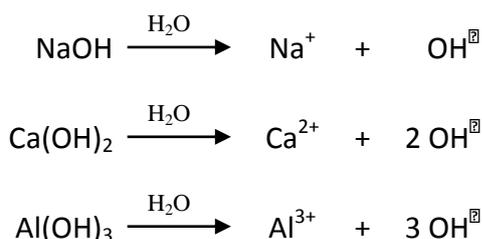
São substâncias, assim como os ácidos, com as quais nos deparamos no dia-a-dia: o hidróxido de sódio (soda cáustica) usado para desentupir ralos e pias, o hidróxido de magnésio (leite de magnésia) utilizado para combater a azia, o hidróxido de cálcio também

conhecido por cal hidratada, cal extinta ou cal apagada que é usada em pinturas a cal (caiação) e na preparação de argamassa e a amônia presente em produtos de limpeza.

Uma característica comum às bases é o fato de apresentarem sabor adstringente, “que amarra a boca”. Mudam a cor de certas substâncias, chamadas de indicadores ácido-base porque apresentam uma determinada coloração na presença de um ácido e outra na presença de uma base. Por exemplo, o papel de tornassol vermelho fica azul na presença de uma base enquanto que a fenolftaleína fica rosa.

Segundo a definição de Arrhenius, **base** é toda substância que dissolvida em água liberta o ânion hidróxido ( $\text{OH}^-$ ).

Exemplos:



Bases são compostos de fórmula geral  $\text{E(OH)}_x$  onde, E é um cátion e x o número de oxidação do cátion.

### Como dar nome às bases ?

Para a nomenclatura das bases, pode-se utilizar a seguinte regra:

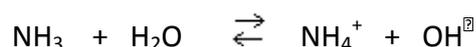
**Hidróxido de nome do cátion**

Se o cátion apresentar mais de um número de oxidação, devemos acrescentar logo após o nome do cátion o número de oxidação do cátion em algarismos romanos e entre parênteses.

Vejam alguns exemplos:

$\text{NaOH}$      **hidróxido** de sódio  
 $\text{Mg(OH)}_2$  **hidróxido** de magnésio  
 $\text{Ca(OH)}_2$  **hidróxido** de cálcio  
 $\text{Fe(OH)}_2$  **hidróxido** de ferro(II)  
 $\text{Fe(OH)}_3$  **hidróxido** de ferro(III)

Quando a amônia ( $\text{NH}_3$ ) se dissolve em água, há a formação de hidróxido de amônio em pequena proporção:

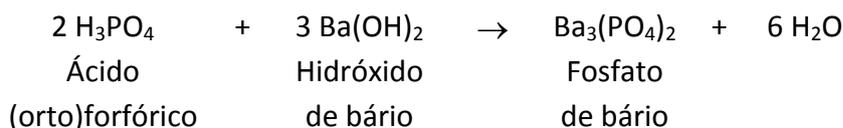
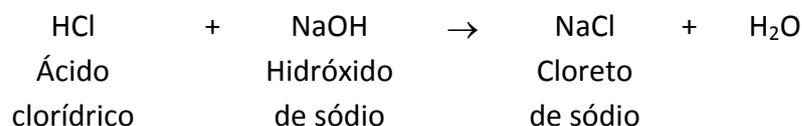


### SAIS

São substâncias muito comuns em nosso cotidiano: o cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) - sal de cozinha - muito utilizado na alimentação e na conservação de alimentos, o bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) usado como antiácido, em fermentos químicos empregados no preparo de

bolos, pães e biscoitos e extintores de incêndio, fluoreto de sódio (NaF) usado no combate às cáries, hipoclorito de sódio (NaClO) usado como alvejante e por ser um agente anticéptico é empregado na limpeza de residências, hospitais, no tratamento de água e piscinas.

Podemos dizer que os sais são compostos que resultam da reação entre um ácido e uma base:



### Como escrever as fórmulas dos sais ?

Para se escrever a fórmula de um sal, escreve-se a fórmula do cátion, suprimindo-se a sua carga, e depois a fórmula do ânion, também se suprimindo a sua carga. A carga do cátion é o índice (quantidade) do ânion e a carga do ânion é o índice (quantidade) do cátion.

Vejamos alguns exemplos:

Cloreto de cálcio:



Sulfato de potássio:



Fosfato de bário:



### Como dar nome aos sais?

Consideramos um sal como sendo **cátion + ânion**, portanto a nomenclatura dos sais é feita da seguinte maneira:

**nome do ânion de nome do cátion**

Podemos saber o nome do ânion consultando a Tabela 1 (Principais Ânions) ou a partir do nome do ácido porque, como vimos anteriormente, o sal é proveniente de uma reação entre um ácido e uma base, sendo que a base fornece o cátion enquanto que o ácido fornece o ânion.

É necessário alterar a terminação do nome do ácido para se obter o nome do ânion correspondente, utilizando-se o seguinte procedimento:

Ácido terminado em **ídrico** → ânion terminado em **eto**

Ex.: ácido clor**ídrico** → ânion clor**eto**

Ácido terminado em **oso** → ânion terminado em **ito**

Ex.: ácido sulfuro**so** → ânion sulfuro**ito**

Ácido terminado em **ico** → ânion terminado em **ato**  
Ex.: ácido sulfúrico → ânion sulfato

Se o cátion for proveniente de um metal que apresenta mais de um número de oxidação, é necessário colocar logo após o nome do cátion o número de oxidação do cátion em algarismos romanos e entre parênteses.

Vejamos alguns exemplos:

NaCl cloreto de sódio  
K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fosfato de potássio ou ortofosfato de potássio  
Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sulfato de ferro(III)  
FeSO<sub>4</sub> sulfato de ferro(II)  
NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> nitrato de amônio

## CLASSIFICAÇÃO DOS SAIS QUANTO A ESTRUTURA

Quanto à estrutura, os sais são classificados em: sais neutros, sais ácidos, sais básicos e sais duplos.

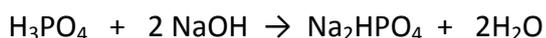
### Sais Neutros

Nos sais neutros a neutralização entre ácido e base foi total, não “restando” nem H<sup>+</sup>, nem OH<sup>-</sup> em sua estrutura.

Exemplos: NaCl, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Sais Ácidos ou Hidrogenossais

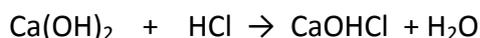
Nos sais ácidos a neutralização do ácido foi parcial e o sal apresenta H<sup>+</sup> em sua estrutura.



Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> hidrogenofosfato de sódio  
NaHCO<sub>3</sub> hidrogenocarbonato de sódio (ou bicarbonato de sódio)  
NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> diidrogenofosfato de sódio

### Sais Básicos ou Hidroxi-sais

Nos sais básicos a neutralização do hidróxido foi parcial e o sal apresenta OH<sup>-</sup> em sua estrutura.



CaOHCl hidroxicloreto de cálcio  
Al(OH)<sub>2</sub>Br dihidroxibrometo de alumínio

## Sais Duplos ou Mistos

Os sais duplos ou mistos apresentam em sua composição dois cátions diferentes (exceto o hidrogênio ionizável  $H^+$ ) ou dois ânions diferentes (exceto a hidroxila -  $OH^-$ ). Os cátions e os ânions devem ser mencionados em ordem alfabética, que pode ser diferente nas fórmulas e nos nomes. Exemplos:

$KNaSO_4$  sulfato de sódio e potássio (ou sulfato duplo de sódio e potássio)

$CaClNO_3$  cloreto nitrato de cálcio

## Sais Hidratados

Sais hidratados são os que apresentam moléculas de água em sua estrutura, as quais são denominadas de água de cristalização ou água de hidratação.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$  sulfato de cobre(II) **pentaidratado**

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$  cloreto de níquel(II) **hexaidratado**

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  sulfato de zinco **heptaidratado**

$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  oxalato de potássio **monoidratado**

## ÓXIDOS

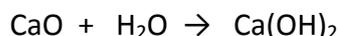
São compostos formados de um elemento qualquer e o oxigênio. Eles apresentam fórmula geral:  $E_xO_y$  onde, **E** - símbolo do elemento; **O** - oxigênio; **x** - geralmente o número de oxidação do O; **y** - geralmente o número de oxidação de **E**.

Os óxidos são classificados como: óxidos básicos, óxidos ácidos ou anidridos, óxidos anfóteros, óxidos salinos ou mistos, peróxidos e superóxidos.

## ÓXIDOS BÁSICOS

São óxidos de metais alcalinos, alcalinos-terrosos (exceto berílio) e alguns outros metais com baixo número de oxidação.

Estes óxidos reagem com água produzindo hidróxido:



### Nomenclatura dos óxidos básicos

a) Primeira regra: **Óxido de nome do metal.**

Se o metal apresentar mais de um número de oxidação, este número deve ser indicado por algarismos romanos e entre parênteses. Exemplos:

$Na_2O$  óxido de sódio

$CaO$  óxido de cálcio

$MnO$  óxido de manganês(II)

$Mn_2O_3$  óxido de manganês(III)

b) Segunda regra: Escreve-se o que se lê diretamente na fórmula.

Na<sub>2</sub>O monóxido de dissódio

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trióxido de dimanganês

**Obs.** O prefixo mono geralmente é omitido. Esta segunda regra quase não é usada para óxidos básicos.

## ÓXIDOS ÁCIDOS OU ANIDRIDOS

São óxidos de não-metals ou de metais com número de oxidação elevado (+V, +VI, +VII).

Estes óxidos reagem com água produzindo ácido:



### Nomenclatura dos óxidos ácidos

a) Primeira regra: igual à primeira regra para óxidos básicos: **Óxido de nome do metal.**

CrO<sub>3</sub> óxido de cromo(VI)

SO<sub>3</sub> óxido de enxofre(VI)

SO<sub>2</sub> óxido de enxofre(IV)

Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> óxido de manganês(VII)

b) Segunda regra:

i) Se o elemento formar somente um óxido ácido:

**Anidrido + nome do elemento + ico**

Exemplos:

CrO<sub>3</sub> anidrido crômico

CO<sub>2</sub> anidrido carbônico

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anidrido bórico

ii) Se o elemento formar dois óxidos ácidos.

**Anidrido + nome do elemento + oso (menor número de oxidação)**

**Anidrido + nome do elemento + ico (maior número de oxidação)**

Exemplos:

SO<sub>2</sub> anidrido sulfuroso

SO<sub>3</sub> anidrido sulfúrico

P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anidrido fosforoso

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anidrido fosfórico

N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anidrido nitroso

N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anidrido nítrico

iii) Se o elemento formar mais de dois óxidos ácidos usam-se, além dos sufixos oso e ico, os prefixos **hipo** e **per**. Exemplos:

Cl<sub>2</sub>O anidrido hipocloroso

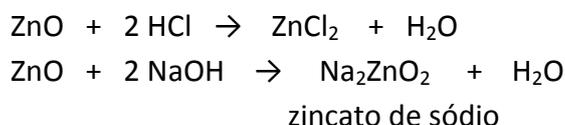
$\text{Cl}_2\text{O}_3$	anidrido cloroso
$\text{Cl}_2\text{O}_5$	anidrido clórico
$\text{Cl}_2\text{O}_7$	anidrido perclórico

c) Terceira regra: igual à segunda regra para óxidos básicos

$\text{CO}_2$	dióxido de carbono
$\text{P}_2\text{O}_3$	trióxido de difósforo
$\text{P}_2\text{O}_5$	pentóxido de difósforo

## ÓXIDOS ANFÓTEROS

São compostos que podem ser óxidos básicos ou óxidos ácidos, dependendo do meio que estão.



A nomenclatura deste grupo geralmente é a utilizada para os óxidos básicos.

Exemplos de óxidos anfóteros:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}$  e  $\text{SnO}_2$ .

## ÓXIDOS NEUTROS

São óxidos que não reagem com água. Os principais são:

$\text{CO}$	monóxido de carbono ou óxido de carbono(II)
$\text{N}_2\text{O}$	óxido nitroso ou óxido de nitrogênio(I)
$\text{NO}$	óxido nítrico ou óxido de nitrogênio(II)

## ÓXIDOS SALINOS, MISTOS OU DUPLOS

São óxidos metálicos que apresentam fórmula geral  $\text{E}_3\text{O}_4$ .

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  óxido salino de ferro ou óxido misto de ferro ou tetraóxido de triferro ou óxido de ferro(II) e (III).

$\text{Pb}_3\text{O}_4$  óxido salino de chumbo ou óxido misto de chumbo ou tetraóxido de trichumbo ou óxido de chumbo(II) e (IV).

## PERÓXIDOS

São óxidos em que o número de oxidação do oxigênio é  $-1$ .

A nomenclatura é feita da seguinte maneira: **peróxido** de **nome do elemento**.

Exemplos:



$H_2O_2$	peróxido de hidrogênio
$BaO_2$	peróxido de bário

## SUPERÓXIDOS

São óxidos em que o número de oxidação do oxigênio é  $-1/2$ .

A nomenclatura é feita da seguinte maneira: **superóxido** de **nome do elemento**.

Exemplos:

$KO_2$	superóxido de potássio
$RbO_2$	superóxido de rubídio

## HIDRETOS

São compostos formados de um elemento qualquer e hidrogênio. Eles apresentam fórmula geral:  $EH_x$  onde, **E** é o símbolo do elemento; **H** - hidrogênio; **x** – número de oxidação do elemento.

Eles podem ser classificados em hidretos salinos e moleculares.

### Hidretos salinos

Nos hidretos salinos o hidrogênio tem número de oxidação  $-1$ .

A nomenclatura é feita da seguinte maneira: **hidreto** de **nome do elemento**.

Exemplos:

$NaH$	hidreto de sódio
$CaH_2$	hidreto de cálcio
$AlH_3$	hidreto de alumínio

### Hidretos Moleculares

Nos hidretos moleculares o hidrogênio tem número de oxidação  $+1$ .

Estes hidretos podem ter nomenclatura igual aos metálicos, mas o mais usado são nomes específicos como:

$CH_4$	metano	$SiH_4$	silano	$NH_3$	amônia
$PH_3$	fosfina	$AsH_3$	arsina	$SbH_3$	estibina

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Há compostos inorgânicos que não se encaixam rigorosamente em nenhuma das cinco funções discutidas anteriormente, embora se assemelhem mais aos sais. A nomenclatura destas substâncias é feita escrevendo-se o que se lê diretamente na fórmula. A seguir são apresentados alguns exemplos:

$PCl_3$	tricloreto de fósforo
$PCl_5$	pentacloroeto de fósforo

XeF<sub>4</sub> tetrafluoreto de xenônio

ICl cloreto de iodo

BrF<sub>5</sub> pentafluoreto de bromo

## **BIBLIOGRAFIA**

CHANG, R. **Química Geral – Conceitos Essenciais**. São Paulo, Ed. McGraw-Hill, 2007, 778p.

FELTRE, R. **Química**. São Paulo, Ed. Moderna, 2004, vol. 1, 384p.

KRAULEDAT, W.G. **Notação e nomenclatura de Química Inorgânica**. São Paulo, Ed. Edgar Blücher, 1970, 114p.

PERUZZO, F.M.; CANTO, E.L. **Química, na abordagem do cotidiano**. São Paulo, Ed. Moderna, vol. 1, 479p.

RUSSELL, J. B. **Química Geral**. São Paulo, Ed. Makron Books, 1994, 621p.

USBERCO, J. ; SALVADOR, E. **Química**. São Paulo, Ed. Saraiva, 2000, vol. 1, 494p.

# CONCEITOS DE ÁCIDOS E BASES

### 1. Introdução

A primeira consideração que se deve ter a respeito dos ácidos e bases é que as chamadas "teorias" de ácido-base são, na realidade, conceitos de ácidos ou de bases; elas não são teorias no sentido da teoria da ligação de valência ou da teoria de orbitais moleculares. Na verdade podemos fazer um ácido ser qualquer coisa que queiramos - as diferenças entre os vários conceitos não se referem ao "certo", mas ao uso mais conveniente em uma situação particular. Todas as definições do comportamento ácido-base são compatíveis umas com as outras. De fato, um dos objetivos na apresentação que se segue, das várias definições diferentes, é enfatizar seus paralelismos e assim dirigir o estudante na direção de uma atitude cosmopolita diante dos ácidos e bases, o que dará a ele uma boa posição para lidar com as várias situações químicas, seja solução aquosa de íons, reações orgânicas, titulações não aquosas ou qualquer outra.

A palavra ácido provém do latim *acidus*, que significa azedo ou adstringente. Foi empregada originalmente para referir-se ao vinagre, fabricado desde as primeiras civilizações mediante a fermentação de sucos de frutas, especialmente uva, produzindo assim o vinho, que contém álcool etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ). Ao deixar "azedar" o vinho, forma-se o vinagre, uma solução aquosa diluída de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). As bases, por outro lado, têm sabor amargo e dão a impressão de serem escorregadias, como o sabão. A palavra base vem do inglês arcaico *debase*, que significa rebaixar, significando abaixar o valor de alguma coisa, por outro lado, a palavra álcali é proveniente do árabe *al-qali*, que significa cinzas de plantas.

Ácidos e bases podem ser reconhecidos, e, portanto, classificados, por um conjunto de reações químicas específicas. Estas classificações de ácidos e bases são baseadas em reações químicas que muitas vezes têm uma aplicação geral, outras vezes se prestam para situações particulares de aplicações restritas. Mais comumente ácidos e bases são classificados de acordo com a teoria de Arrhenius (1884), Brønsted-Lowry (1923) ou de Lewis (1923). Para compostos inorgânicos, uma conceituação alternativa de ácidos e bases é a classificação em *duros* e *macios*, proposta por Pearson em 1963 que originalmente foram identificados por S. Ahrlande, J. Chat e N.R. Davies como *classe a* e *classe b*.

## 2 Conceitos Elementares de Ácidos e Base

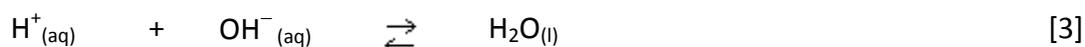
### 2.1 Definição de Arrhenius (1884)

A definição de Arrhenius de ácido é uma substância que, em solução aquosa, origina íons  $\text{H}^+$  (aq). Bases são substâncias que, em solução aquosa, originam íons  $\text{OH}^-$  (aq). Por

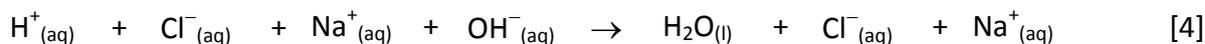
exemplo, o ácido clorídrico HCl e o hidróxido de sódio NaOH se comportam, respectivamente, como um ácido e uma base de Arrhenius, pois, ocorrem os processos de as dissociação iônica quando adicionados à um volume de água.



De acordo com a definição de ácidos e bases de Arrhenius, uma reação entre um ácido e uma base, processo químico denominado de reação de neutralização, é descrita pela seguinte equação na forma iônica:



Uma equação iônica é, logicamente, aquela que mostra íons. Nestes tipos de equações, no lado esquerdo são apresentadas somente as espécies que, **em solução**, realmente reagem e do lado direito as espécies que são formadas. Note que na equação [3], em solução aquosa, os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  não são escritos, isto não significa que eles não estão presentes, somente que eles não são consumidos ou formados na reação química, ou seja:



De início, a definição de Arrhenius é bastante restritiva, uma vez que limita o comportamento ácido-base a soluções aquosas. Para generalizá-la, novos conceitos surgiram e um deles foi formulado por Brønsted e Lowry.

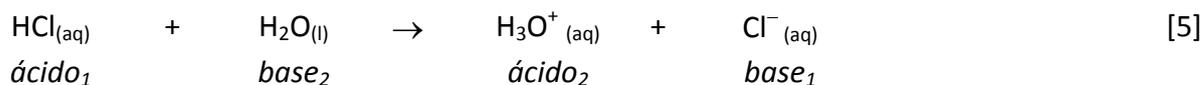
## 2.2 Definição de Brønsted–Lowry (1923)

Em 1923 J. N. Brønsted e T. M. Lowry, independentemente propuseram as seguintes definições para ácidos e bases:

Ácidos são substâncias que doam prótons ( $\text{H}^+$ ).

Bases são substâncias que recebem prótons ( $\text{H}^+$ ).

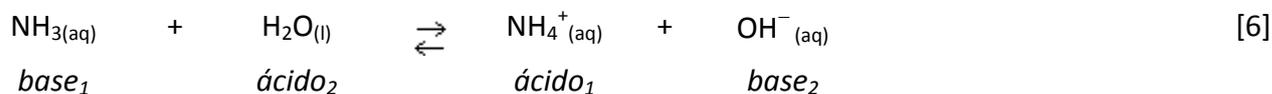
Ainda utilizando os exemplos do ácido clorídrico e do hidróxido de sódio, teremos, para a definição de Brønsted-Lowry:



As espécies químicas que diferem uma da outra pelo próton transferido formam um par ácido e base conjugados. Portanto, na equação acima HCl/ $\text{Cl}^-$  constitui um par de ácido/base conjugado, designados como ácido<sub>1</sub> e base<sub>1</sub>, assim como,  $\text{H}_3\text{O}^+$ / $\text{H}_2\text{O}$  representam

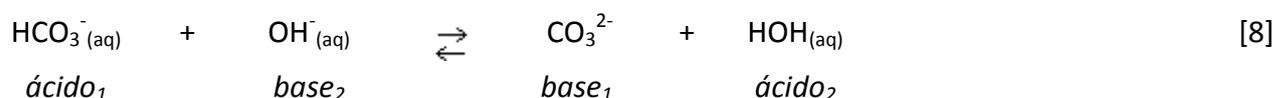
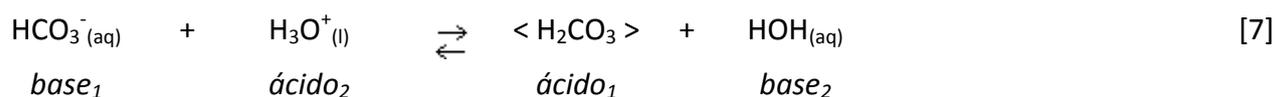
o outro par de ácido e base conjugados. Em todas as reações ácido-base de Brønsted – Lowry, há necessariamente a produção de dois pares ácido/base conjugados.

Como um segundo exemplo, a amônia,  $\text{NH}_3$ , é uma base de Brønsted–Lowry porque em solução aquosa ela recebe um próton da água como pode ser verificado na equação abaixo:

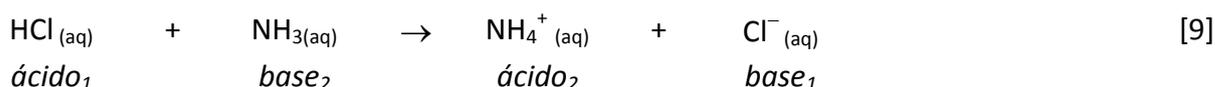


Os pares ácido/base conjugados na reação [6] são:  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ .

No contexto da definição de Brønsted-Lowry, há a possibilidade de se ter uma espécie capaz de doar ou receber prótons; esta é uma espécie denominada de anfiprótica. Como exemplo de compostos anfipróticos tem-se a água e o hidrogenocarbonato (bicarbonato). Podemos verificar, pelas reações [5] e [6], que a água pode atuar como uma base (para formar o ácido conjugado  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ou como um ácido (para formar a base conjugada  $\text{OH}^-$ ). O mesmo ocorre com o hidrogenocarbonato, cujas reações em que ele funciona, respectivamente, como ácido e base são:



Outro exemplo de reação ácido-base de Brønsted–Lowry, é a reação entre o ácido clorídrico e a amônia:



Os pares ácido/base conjugados na reação [9] são:  $\text{HCl} / \text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ .

Mesmo na ausência de um solvente podemos ter uma reação de ácido e base. Por exemplo, a reação ácido-base entre  $\text{HCl}$  e  $\text{NH}_3$  ocorre na fase gasosa. Tanto o cloreto de hidrogênio como a amônia são facilmente produzidos na fase gasosa: basta abrir um frasco contendo uma solução concentrada dessas substâncias em uma capela, para se observar a formação de uma névoa branca, devido à formação do sólido cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . A reação que ocorre é descrita pela equação [10]:

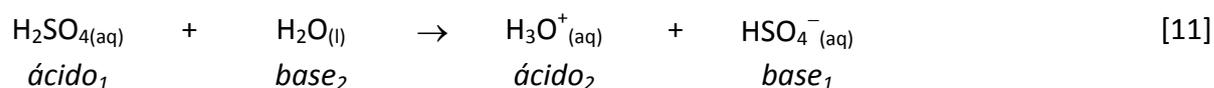


Um processo de neutralização, pode agora ser racionalizado como aquele em que ocorre uma transferência de prótons entre dois pares ácido/base conjugados. Portanto, todas as reações apresentadas para exemplificar as definições de Brønsted–Lowry, podem ser chamadas de reações de neutralização.

### 3 Força dos Ácidos e Bases

#### 3.1 Aspectos qualitativos

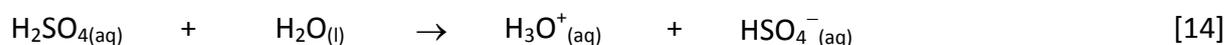
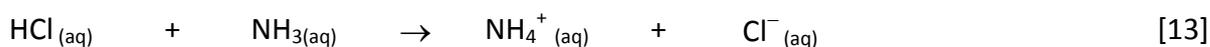
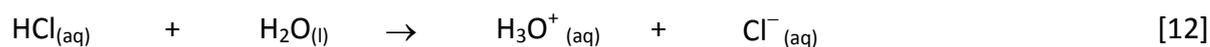
Do ponto de vista mecanístico, as reações descritas anteriormente, ocorrem na direção da formação do ácido e da base de um par conjugado mais fracos. Em cada par conjugado, o ácido mais forte e a base mais forte reagem para formar o ácido e a base mais fracos. A força de um ácido corresponde à sua maior tendência para doar um próton, enquanto que a força de uma base é medida por sua tendência para receber um próton. Como um exemplo, considere a dissolução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) em água:



Esta reação é quantitativa, ou seja, após a adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em água nenhuma quantidade apreciável do ácido permanece em solução. Isto significa que o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tem uma tendência maior em doar um próton para a água do que o íon hidrônio  $\text{H}_3\text{O}^+$  em doar um próton para o íon  $\text{HSO}_4^-$ . Portanto, o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é um ácido mais forte que o  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Esta análise pode, analogamente, ser feita com relação às bases presentes no meio reacional. Verificamos que a base  $\text{HSO}_4^-$  tem menor tendência de receber um próton do que  $\text{H}_2\text{O}$ , a outra base presente na reação. Isto nos permite concluir que o íon hidrogenosulfato,  $\text{HSO}_4^-$ , é uma base mais fraca do que a água.

Quantitativamente as forças relativas dos ácidos e das bases podem ser medidas e ajustadas à uma escala adequada. Estas forças relativas, de alguns pares de ácido-base conjugados, são apresentadas na Tabela 1. Examinando esta tabela, notamos que quanto mais forte for um ácido, mais fraca será a sua base conjugada e vice-versa. Por exemplo, o ácido mais *forte* apresentado é o ácido perclórico,  $\text{HClO}_4$ , enquanto que a sua base conjugada, o íon perclorato  $\text{ClO}_4^-$ , é a base mais *fraca* encontrada. Na outra extremidade, a base mais *forte* apresentada é o íon hidreto,  $\text{H}^-$ , que tem o seu ácido conjugado, a molécula de hidrogênio, como o ácido mais *fraco*, entre os ácidos apresentados.

Escolhidos um ácido e uma base de interesse, essas espécies químicas terão uma maior tendência de reagirem entre si quanto mais afastados forem suas posições relativas na Tabela 1. Observe as reações abaixo:



**Tabela 1 - Forças relativas de pares ácido-base conjugados.**

Ácido		Base	
Ácido perclórico	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	íon perclorato
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	íon hidrogenossulfato
Ácido clorídrico	HCl	Cl <sup>-</sup>	íon cloreto
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	íon nitrato
Íon hidrônio	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	água
Ácido sulfuroso	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	íon hidrogenossulfito
Íon hidrogenossulfato	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	íon sulfato
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	íon dihidrogenofosfato
Ácido nitroso	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	íon nitrito
Ácido fluorídrico	HF	F <sup>-</sup>	íon fluoreto
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	íon acetato
Ácido carbônico	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	íon hidrogenocarbonato
Ácido sulfídrico	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	íon hidrogenossulfeto
Íon hidrogenossulfito	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	íon sulfito
Íon amônio	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	amônia
Ácido cianídrico	HCN	CN <sup>-</sup>	íon cianeto
Íon hidrogenocarbonato	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	íon carbonato
Água	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	íon hidróxido
Íon hidrogenossulfeto	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	íon sulfeto
Amônia	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	íon amideto
Íon hidróxido	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	íon óxido
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	H <sup>-</sup>	íon hidreto

Mais Forte

Mais Fraco

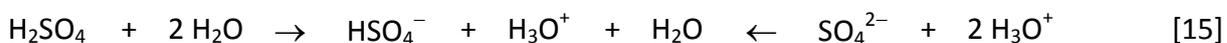
Mais Fraco

Mais Forte

Pelas posições relativas na Tabela 1, o ácido clorídrico tem uma maior tendência em reagir com a amônia para formar os íons amônio NH<sub>4</sub><sup>+</sup><sub>(aq)</sub> e Cl<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> (reação [13]) do que reagir com a própria água (o solvente) para formar os íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> (hidrônio) e Cl<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>, (reação [12]). Como uma segunda comparação, nas reações [12] e [14], pelas posições relativas que ocupam na Tabela 1, o ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tem um poder maior para reagir com a água do que o ácido clorídrico HCl.

Outra observação importante, ácidos como o ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, carbônico, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou o ácido fosfórico, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, entre vários outros, podem, em solução aquosa, comportar-se como ácidos de Brønsted-Lowry doando mais que um próton. São os chamados ácidos polipróticos. Porém, pela Tabela 1, podemos verificar que as forças dos ácidos sucessivamente formados são bastante diferentes. Por exemplo, o ácido sulfúrico é um ácido relativamente forte (a segunda posição na Tabela 1) para formar a base conjugada,

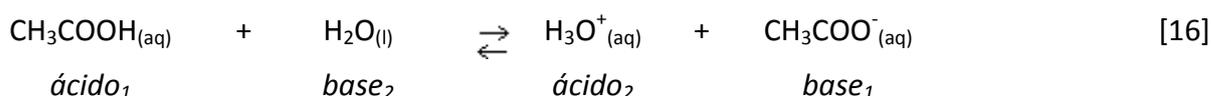
o íon hidrogenossulfato,  $\text{HSO}_4^-$ . Esse íon, por sua vez, pode atuar como um ácido para formar como base conjugada o íon sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ . O  $\text{HSO}_4^-$  é, entretanto, o sétimo ácido em força na classificação da Tabela 1, enquanto que o íon hidrônio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , é o quinto, nesta classificação. Portanto, a rigor, muito pouco do íon  $\text{HSO}_4^-$  é esperado reagir com água para produzir íons  $\text{SO}_4^{2-}$ . Esquemáticamente temos:



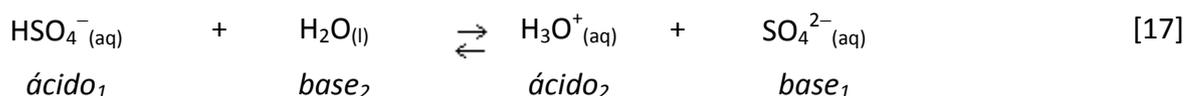
com as forças  $f_{\text{ácido}}$  relativa de todos os ácidos participantes do processo químico, comportando-se como :

$$f_{\text{ácido}}(\text{H}_2\text{SO}_4) > f_{\text{ácido}}(\text{H}_3\text{O}^+) > f_{\text{ácido}}(\text{HSO}_4^-).$$

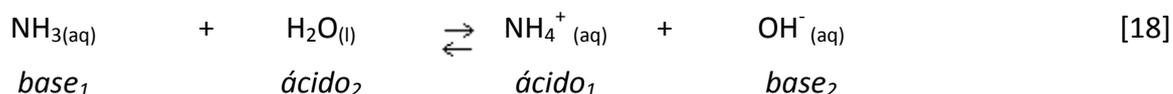
Em uma reação onde ácidos e bases participam, pode não ser integralmente completada no sentido de que todo o reagente adicionado transforma-se em produtos. Normalmente um equilíbrio químico é estabelecido; ora há uma predominância de reagentes ora dos produtos. Em água, essas situações são esperadas para os casos em que um ácido que se encontra em uma posição inferior ao íon hidrônio  $\text{H}_3\text{O}^+$ , na Tabela 1. Nestes casos, o par reagirá fracamente, como no exemplo a seguir:



Este comportamento é também esperado para íon  $\text{HSO}_4^-$  do exemplo [14]:



Tratando-se de uma base, a mesma regra pode ser aplicada, porém, devemos observar a posição relativa da base de interesse que deve estar, na Tabela 1, acima do íon hidroxila,  $\text{OH}^-$ . O exemplo [18] ilustra este caso:



Nestes exemplos, a água reage em pequena extensão com o ácido acético e com a amônia, embora suas posições relativas na tabela (consulte a Tabela 1) não sejam favoráveis. Como sabemos, o ácido acético é um ácido fraco (ver Tabela 2) enquanto que a amônia é uma base fraca (ver Tabela 3). Para essas espécies a dissociação em água é pequena.

Resumindo, ao observar a posição dos ácidos:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ , na Tabela 1, verificamos que eles estão acima do íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  e que portanto, estes quatro ácidos têm maior tendência em doar prótons do que o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Ou seja, estes quatro ácidos reagem

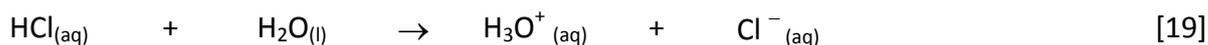
completamente com a água para formar o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Portanto, *em solução aquosa*, o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  é o ácido mais forte que pode existir. Paralelamente, qualquer base mais forte do que o  $\text{OH}^-$  reage completamente com a água, formando  $\text{OH}^-$ . Portanto, *em solução aquosa*, o íon  $\text{OH}^-$  é a base mais forte que pode existir.

Como em solução aquosa, os ácidos  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$  estão totalmente dissociados, podemos dizer que são todos igualmente fortes e que o solvente, no caso a água, exerce um *efeito nivelador* sobre suas forças ácidas.

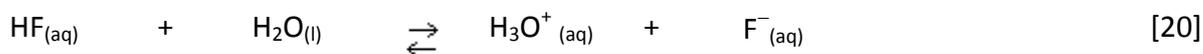
Em um solvente menos básico do que a água, como por exemplo, ácido acético, é possível diferenciar as forças de ácidos fortes nele dissolvidos. Em um solvente menos básico, a tendência de cada ácido em transferir seu próton é menor.

### 3.2 Aspectos quantitativos

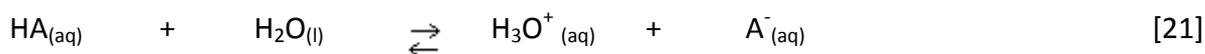
De acordo com Arrhenius e Brønsted–Lowry, ácidos liberam íons  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$  em água. Ácidos fortes quando colocados em água estão dissociados de modo essencialmente completo, como descrito pela equação [19], desde que as soluções não sejam muito concentradas.



Ácidos fracos são aqueles que não estão completamente dissociados em solução aquosa.



Segundo Brønsted–Lowry, a equação correspondente à dissociação de um ácido HA qualquer, pode ser representada como:



A constante de dissociação de um ácido,  $K_a$ , pode ser expressa em termos da constante de equilíbrio da respectiva reação de dissociação. Para a reação da equação [12] temos que:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [22]$$

A concentração de  $\text{H}_2\text{O}$  em soluções diluídas permanece essencialmente constante e não aparece na expressão [22].

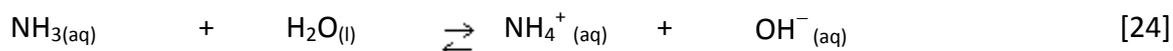
A força de um ácido, ou seja, o seu grau de dissociação em solução, é indicada pela magnitude de sua constante de dissociação. Portanto, quanto mais fraco for o ácido, menor será sua constante de dissociação. A Tabela 2 apresenta valores das constantes de

dissociação de alguns ácidos fracos. Quando o ácido é forte, vemos que a dissociação é praticamente total, portanto,  $[HA] \cong 0$  e  $K_a$  é igual a infinito.

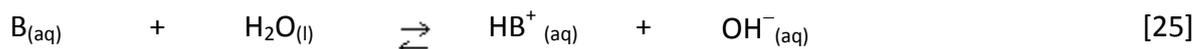
A dissociação de uma base em solução aquosa é semelhante à de um ácido, exceto pelo fato de que a atenção é focada na produção de íons  $OH^-$ . Bases fortes quando colocadas em água estão dissociadas de modo essencialmente completo, como descrito pela equação [23], desde que as soluções não sejam muito concentradas.



Bases fracas são aquelas que não estão completamente dissociadas em solução aquosa.



Segundo Brønsted – Lowry, base é uma substância que recebe prótons. Considerando B como uma base, a equação correspondente à dissociação pode ser representada como:



A constante de dissociação de uma base,  $K_b$ , pode ser expressa em termos da constante de equilíbrio da respectiva reação de dissociação. Para a reação da equação [25] temos que:

$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]} \quad [26]$$

A concentração de  $H_2O$  em soluções diluídas permanece essencialmente constante e não aparece na expressão [26].

A força de uma base, ou seja, o seu grau de dissociação em solução, é indicada pela magnitude de sua constante de dissociação. Portanto, quanto mais fraca for a base, menor será sua constante de dissociação. A Tabela 3 apresenta valores das constantes de dissociação de algumas bases fracas. Quando a base é forte, vemos que a dissociação é praticamente total, portanto,  $[B] \cong 0$  e  $K_b$  é igual a infinito.

**Tabela 2 - Constantes de dissociação de ácidos em solução aquosa a 25°C.**

Nome	HA	A <sup>-</sup>	K <sub>a</sub> *
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1,8 x 10 <sup>-5</sup>
Ácido carbônico	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> **	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sub>1</sub> = 4,2 x 10 <sup>-7</sup>
Íon hidrogenocarbonato	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> = 5,6 x 10 <sup>-11</sup>
Ácido cloroso	HClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,1 x 10 <sup>-2</sup>
Ácido cianídrico	HCN	CN <sup>-</sup>	4,0 x 10 <sup>-10</sup>
Ácido fluorídrico	HF	F <sup>-</sup>	6,7 x 10 <sup>-4</sup>
Ácido hipocloroso	HClO	ClO <sup>-</sup>	3,2 x 10 <sup>-8</sup>
Ácido nitroso	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5,0 x 10 <sup>-4</sup>
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sub>1</sub> = 7,6 x 10 <sup>-3</sup>
Íon dihidrogenofosfato	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> = 6,3 x 10 <sup>-8</sup>
Íon hidrogenofosfato	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	K <sub>3</sub> = 4,4 x 10 <sup>-13</sup>
Ácido sulfídrico	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	K <sub>1</sub> = 1,1 x 10 <sup>-7</sup>
Íon hidrogenossulfeto	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> = 1,0 x 10 <sup>-14</sup>
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sub>1</sub> = muito grande
Íon hidrogenossulfato	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> = 1,2 x 10 <sup>-2</sup>

\* Fonte: **Química Geral, vol. 2, 1994, J. B. Russell**

\*\* H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>

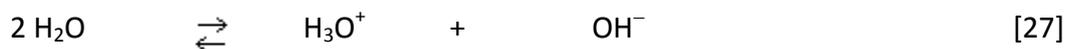
**Tabela 3 - Constantes de dissociação de bases fracas em solução aquosa a 25°C.**

Nome	B	HB <sup>+</sup>	K <sub>b</sub> *
Amônia	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,8 x 10 <sup>-5</sup>
Hidroxilamina	NH <sub>2</sub> OH	NH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup>	9,1 x 10 <sup>-9</sup>
Metilamina	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4,4 x 10 <sup>-4</sup>
Fosfina	PH <sub>3</sub>	PH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1 x 10 <sup>-14</sup>

\* Fonte: **Química Geral, vol. 2, 1994, J. B. Russell**

#### 4. Definição de Ácidos e Bases pelo Sistema Solvente

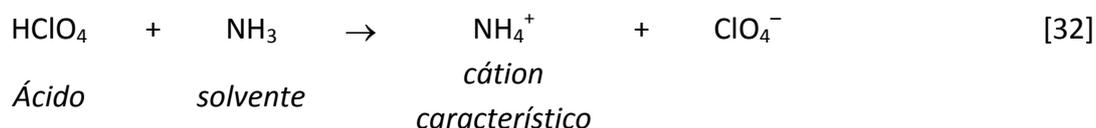
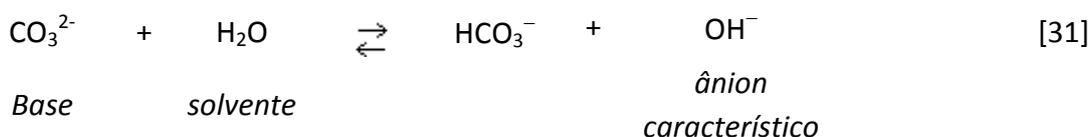
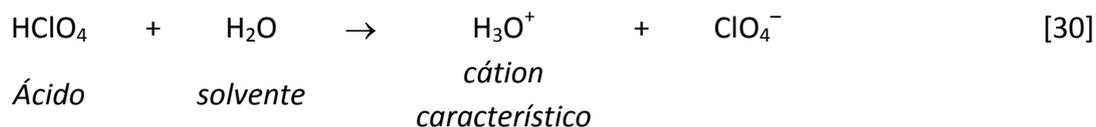
De modo semelhante ao que ocorre com a água, muitos solventes se autodissociam com a formação de espécies catiônicas e aniônicas:



A água é um eletrólito muito fraco, estando dissociada em íons somente 2 x 10<sup>-7</sup> % a 25°C. Como resultado, a água pura não é um bom condutor de eletricidade.

A amônia, que é uma substância líquida abaixo de  $-33^{\circ}\text{C}$  a 1 atm, dissocia-se formando íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e íon amideto ( $\text{NH}_2^-$ )., bem como o dióxido de enxofre, que se encontra no estado líquido entre  $-75^{\circ}\text{C}$  e  $-10^{\circ}\text{C}$  a 1 atm, é um solvente não-protônico, sofrendo autodissociação formando íons tionilo ( $\text{SO}_3^{2+}$ ) e sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ).

A definição pelo sistema de solvente considera que um *ácido* é uma substância que aumenta a concentração do cátion característico do solvente e *base* é uma substância que aumenta a concentração do ânion característico do solvente.



Nos exemplos apresentados, equações químicas [30] a [32], o  $\text{HClO}_4$  é um ácido porque aumenta a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  que são os cátions característicos do solvente, água e amônia líquida. O íon carbonato é uma base porque aumenta a concentração de  $\text{OH}^-$  que é o ânion característico do solvente, no caso água.

Quantitativamente, pode-se tratar as constantes de equilíbrio características de sistemas formados por solventes não aquosos de forma análoga ao desenvolvido para os sistemas onde o solvente é a água. Por exemplo, se

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad [33]$$

é a chamada constante do produto iônico da água, e

$$K_{\text{AB}} = [\text{A}^+][\text{B}^-] \quad [34]$$

é a constante do produto iônico de um solvente não-aquoso AB geral. Na eq. [34],  $[\text{A}^+]$  e  $[\text{B}^-]$  são as concentrações das espécies catiônicas e aniônicas, características de um solvente AB de interesse.

Escala logarítmica análoga à escala de pH ( $= -\log[\text{H}^+]$ , onde  $[\text{H}^+]$  é a concentração de íons  $\text{H}^+$  em solução) utilizadas em sistemas aquosos podem ser construídas. Neste caso, o chamado ponto neutro é, por definição, igual a  $-\frac{1}{2} \log K_{\text{AB}}$ . No casos de sistemas aquosos, o ponto neutro corresponde à concentração de íons  $\text{H}^+$  igual  $10^{-7}$  ( $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ ). Este número corresponde à concentração de íons  $\text{H}^+$  presentes na água pura à temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  e

pressão de 1 atm. Alguns exemplos das características ácido-bases de solventes não aquosos são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 - Produtos iônicos, intervalos de pH e ponto neutro de alguns solventes.**

Solvente	Produto iônico	Intervalo de pH	Ponto neutro
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 <sup>-4</sup>	0 – 4	2
CH <sub>3</sub> COOH	10 <sup>-13</sup>	0 – 13	6,5
H <sub>2</sub> O	10 <sup>-14</sup>	0 – 14	7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	10 <sup>-20</sup>	0 – 20	10
NH <sub>3</sub>	10 <sup>-29</sup>	0 – 29	14,5

### 5. Definição de Lewis (1923)

Em 1923, o químico americano Gilbert N. Lewis propôs a definição do comportamento ácido-base em termos mais físicos, baseados em propriedades dos sistemas eletrônicos de átomos e moléculas. Os conceitos-chaves do conceito de ácidos e base de Lewis é a capacidade de doação ou recepção de par de elétrons.

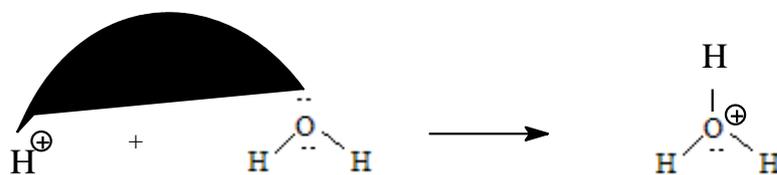
De acordo com Lewis, *ácido* é uma espécie capaz de receber par de elétrons, enquanto que a *base* é uma espécie capaz de doar par de elétrons.

A capacidade de doar ou receber elétrons é formulada corretamente pelos resultados da Mecânica Quântica aplicada à sistemas atômicos ou moleculares.

Alguns exemplos de reações ácido-base de Lewis são apresentados a seguir:



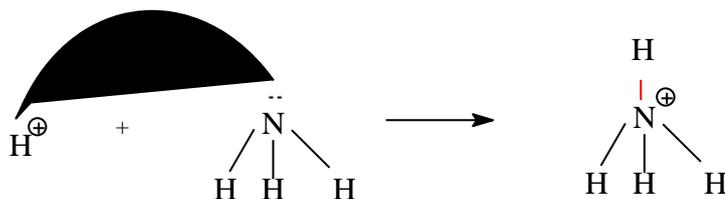
Na reação química [35] o íon H<sup>+</sup> não possui elétron e pode, assim, receber um par de elétrons; por outro lado, a molécula de água tem dois pares de elétrons não compartilhados. Um dos pares de elétrons da água pode ser compartilhado entre o íon H<sup>+</sup> e a molécula de H<sub>2</sub>O, formando uma ligação H<sub>2</sub>O—H, dando origem ao íon hidrônio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>).



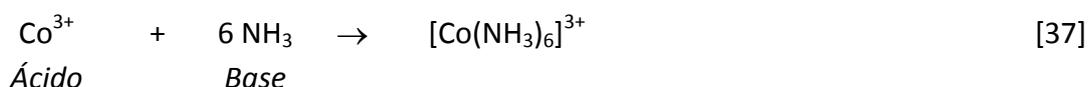
Um segundo exemplo é a reação química:



Nesta reação, a molécula de amônia tem um par de elétrons não compartilhado, o qual é compartilhado entre o íon  $H^+$  e  $NH_3$ , formando uma ligação  $H_3N-H$ , dando origem ao íon amônio ( $NH_4^+$ ).



Um exemplo mais elaborado tem o íon cobalto(III) como um ácido para receber 6 moléculas de amônia (base), ou seja, seis pares de elétrons, e formar o complexo aniônico hexaaminocobalto(III):



Mais tarde, nesta disciplina, aprenderemos os fundamentos da chamada Teoria de Ligação de Valência (TLV) que irá fornecer um quadro teórico simples e seguro para ser utilizado nas previsões e explicações para a formação de ligações químicas nestes complexos inorgânicos.

Como um último exemplo, temos a formação do tetrafluoreto de boro a partir da reação do trifluoreto de boro, um ácido de Lewis, com o íon fluoreto, uma base de Lewis:



Nesta reação,, o átomo de boro na molécula  $BF_3$  apresenta uma deficiência de 2 elétrons para ter seu nível de valência completo com 8 elétrons e, assim, pode receber um dos quatro pares de elétrons disponíveis no íon fluoreto,  $F^-$ , para formar íon  $BF_4^-$ .

Em geral, nas reações ácido-base de Lewis, os ácidos são cátions ou moléculas neutras que apresentam pelo menos uma vacância no seu nível eletrônico de valência que pode receber um ou mais pares de elétrons. Bases são ânions ou moléculas neutras com pelo menos um par de elétrons disponível para ser doado.

O conceito de ácidos e bases de Lewis, por ser mais abrangente, tem muitas aplicações na compreensão da formação de ligações químicas, a estabilidade e formas geométricas de moléculas e suas reatividades em processos envolvendo reações do tipo ácido e base. Este conceito engloba todas as reações incluindo íon hidrogênio ou interações com solventes, em geral, assim como a formação de adutos do tipo ácido-base e complexos inorgânicos, como veremos nas próximas aulas.

## 6. Ácidos e Bases Duros e Macios

Sabe-se, há muito tempo, que os íons metálicos podem ser divididos em dois grupos, de acordo com as preferências, pelos diversos ligantes. Da mesma forma, os ligantes podem ser classificados em dois grupos de acordo com as preferências, pelos diversos íons metálicos. A classificação das substâncias como ácidos e bases duros e macios foi introduzida por R. G. Pearson e é uma generalização da distinção entre dois tipos de comportamento que foram identificados inicialmente como “*classe a*” e “*classe b*”.

As duas classes são identificadas empiricamente baseando-se no valor das constantes de formação dos complexos ( $K_f$ ) lembrando que quanto maior é o valor de  $K_f$ , mais estável é o complexo formado. A Tabela 5 apresenta a classificação dos metais.

**Tabela 5 - Classificação dos íons metálicos**

Íons metálicos da <i>classe a</i>	Íons metálicos da <i>classe b</i>
Metais alcalinos	Metais de transição mais pesados
Metais alcalino-terrosos	Metais de transição mais pesados com $N_{ox}$
Metais de transição mais leves com $N_{ox}$	baixo como: $Cu^+$ , $Ag^+$ , $Hg^+$ , $Hg^{2+}$ , $Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$
elevado como: $Ti^{4+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Co^{3+}$	

De acordo com suas preferências pelos íons metálicos da *classe a* ou *classe b*, os ligantes podem ser classificados, respectivamente, nos tipos (*a*) e (*b*). A estabilidade destes complexos é apresentada de forma resumida na Tabela 6.

**Tabela 6 - Classificação dos ligantes**

Tendência a complexar com íons metálicos da classe ( <i>a</i> )	Tendência a complexar com íons metálicos da classe ( <i>b</i> )
$N \gg P > As > Sb$	$N \ll P > As > Sb$
$O \gg S > Se > Te$	$O \ll S < Se \sim Te$
$F > Cl > Br > I$	$F < Cl < Br < I$

Esta ordenação empírica é muito útil para avaliar e, até certo ponto, prever as estabilidades relativas de complexos. Por exemplo, fosfinas ( $R_3P$ ) e tioéteres ( $R_2S$ ) têm tendência muito maior a se coordenarem com  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  e  $Pt^{2+}$  enquanto que amônia ( $NH_3$ ), aminas ( $R_3N$ ), água e fluoreto preferem  $Be^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ .

Pearson observou que seria possível generalizar e incluir uma faixa mais ampla de interações ácido-base. Sugeriu o termo duro para descrever os membros da *classe a* e macio para descrever os membros da *classe b*. Notou que os íons metálicos do tipo (*a*) – **ácidos duros** – eram espécies pequenas, pouco polarizáveis com alta carga positiva e que preferiam ligantes também pequenos, que apresentavam baixa polarizabilidade e alta eletronegatividade os quais foram denominados de **bases duras**. Inversamente, os íons metálicos do tipo (*b*) – **ácidos macios** – eram espécies maiores, mais polarizáveis com

pequena carga positiva ou zero e que preferiam ligantes também maiores, que apresentavam alta polarizabilidade e baixa eletronegatividade os quais foram denominados de **bases macias**.

Uma explicação simples das interações duro-duro seria considerá-las como interações iônicas ou eletrostáticas em princípio, enquanto que, as interações macio-macio o fator predominante é a covalência.

Uma regra simples, chamada Princípio de Pearson ou Princípio de Ácidos e Bases Duros e Macios, permite fazer uma previsão qualitativa da estabilidade de complexos: **ácidos duros preferem se ligar a bases duras e ácidos macios preferem se ligar a bases macias**.

Provavelmente o primeiro a apresentar um exemplo da regra acima foi Berzelius que tinha verificado que nos minerais, alguns metais tais como: magnésio, alumínio e cálcio são encontrados como óxidos ou carbonatos enquanto que outros como: cobre, mercúrio e cádmio como sulfetos. Aplicando o que foi visto, podemos dizer que os íons magnésio, alumínio e cálcio são ácidos duros por isso eles se combinam com óxidos e carbonatos que são bases duras, enquanto que, os íons cobre, mercúrio e cádmio são ácidos macios e preferem se ligar ao íon sulfeto que é uma base macia.

Outro exemplo interessante é quando se utiliza  $\text{SCN}^-$  como ligante. O íon tiocianato se liga através do enxofre ao se complexar com a platina(II) –  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$  – ao passo que, com ferro(III) a coordenação ocorre através do nitrogênio –  $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ . A platina(II) por ser um ácido macio prefere o enxofre que é uma base macia, entretanto o ferro(III) que é um ácido duro prefere uma base dura, no caso o nitrogênio.

As Tabelas 7 e 8 apresentam uma série de ácidos e bases de Lewis que podem ser classificados como duros ou macios. Naturalmente, como há uma variação contínua na dureza e na maciez, não há uma linha divisória nítida entre eles, portanto é necessária uma terceira categoria denominada de ácidos e bases intermediários ou de fronteira.

**Tabela 7 - Classificação dos ácidos**

**Ácidos duros:**

---

$\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ )  
 $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , ( $\text{Ba}^{2+}$ ) .  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$   
 $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{MoO}_3^{3+}$ ,  $\text{WO}_4^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$   
 $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}(\text{OR})_3$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$   
 $\text{CO}_2$ ,  $\text{RCO}^+$ ,  $\text{NC}^+$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{CH}_3\text{Sn}^{3+}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$   
 $\text{N}^{3+}$ ,  $\text{RPO}_2^+$ ,  $\text{ROPO}_2^+$ ,  $\text{As}^{3+}$   
 $\text{SO}_3$ ,  $\text{RSO}_2^+$ ,  $\text{ROSO}_2^+$   
 $\text{Cl}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^{7+}$ ,  $\text{I}^{5+}$ ,  $\text{I}^{7+}$   
 HX (moléculas com ligação hidrogênio)

**Ácidos intermediários:**

---

$\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$   
 $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{2+}$   
 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{GaH}_3$

$R_3C^+$ ,  $C_6H_5^+$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$   
 $NO^+$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$   
 $SO_2$

### Ácidos moles

---

$Co(CN)_5^{3-}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$   
 $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $CH_3Hg^+$   
 $BH_3$ ,  $Ga(CH_3)_3$ ,  $GaCl_3$ ,  $GaBr_3$ ,  $Gal_3$ ,  $Tl^+$ ,  $Tl(CH_3)_3$   
 $CH_2$ , carbenos  
Aceitadores  $\pi$ : trinitrobenzeno, cloroanil, quinonas, tetracianoetileno, etc.  
 $HO^+$ ,  $RO^+$ ,  $RS^+$ ,  $RSe^+$ ,  $Te^{4+}$ ,  $RTe^+$   
 $BR_2$ ,  $Br^+$ ,  $I_2$ ,  $I^+$ ,  $ICN$ , etc.  
 $O$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $N$ ,  $RO^\bullet$ ,  $RO_2^\bullet$   
 $M^0$  (átomos metálicos) e metais volumosos

**Tabela 8 - Classificação das bases**

#### Bases duras:

---

$NH_3$ ,  $RNH_2$ ,  $N_2H_4$   
 $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $ROH$ ,  $RO^-$ ,  $R_2O$   
 $CH_3COO^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$   
 $F^-$  ( $Cl^-$ )

#### Bases intermediárias

---

$C_6H_5NH_2$ ,  $C_5H_5N$ ,  $N_3^-$ ,  $N_2$   
 $NO_2^-$ ,  $SO_3^{2-}$   
 $Br^-$

#### Bases moles

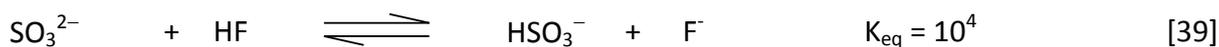
---

$H^-$   
 $R^-$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $CN^-$ ,  $RNC$ ,  $CO$   
 $SCN^-$ ,  $R_3P$ ,  $(RO)_3P$ ,  $R_3As$   
 $R_2S$ ,  $RSH$ ,  $RS^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$   
 $I^-$

### 6.1 - Força do Ácido e da Base X Dureza e Maciez

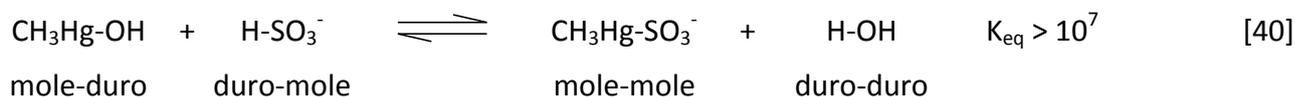
Não se deve confundir a força de um ácido e de uma base com o caráter duro e macio que se referem em especial à estabilidade das interações duro - duro e macio - macio. Os íons  $OH^-$  e  $F^-$  são bases duras, entretanto o íon hidróxido é uma base muito mais forte do que o fluoreto. É possível um ácido ou base forte deslocar o mais fraco, mesmo que isto pareça violar o princípio de Pearson. A reação [ 39 ] é um exemplo do que acabamos de

afirmar.

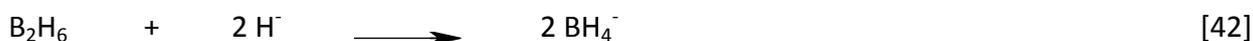


Considerando apenas a dureza e maciez, seria esperado um valor de K menor, ou seja, que o equilíbrio estivesse deslocado para o lado dos reagentes, uma vez, que o íon sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) uma base intermediária teria dificuldade de deslocar o fluoreto uma base dura, de um ácido duro ( $\text{H}^+$ ), para formar o íon hidrogenossulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ). Entretanto, o sulfito é uma base mais forte do que o fluoreto (Tabela 1), neste caso, a força das bases é o fator preponderante fazendo com que o equilíbrio seja deslocado para a direita, apesar das considerações sobre dureza e maciez.

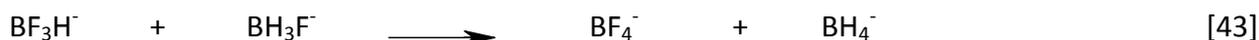
Quando se tem uma situação de competitividade nas quais ambas, força e dureza-maciez, estão em jogo, a regra duro-duro / macio-macio predomina, como mostrado no exemplo [40].



De modo similar, a molécula dura  $\text{BF}_3$  vai preferir se ligar a um outro íon fluoreto, mas o ácido mole  $\text{BH}_3$  vai preferir o íon hidreto mais mole:



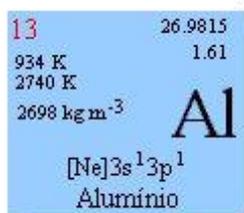
Em uma reação competitiva, portanto, a seguinte reação vai ocorrer para a direita:



## 7. Bibliografia

- Huheey, J.E.; Keiter, .A.A.; & Keiter, R.L.; *"Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity"*; Fourth Edition - Harper Collins College Publishers (1993).
- Russel, J.B.; *"Química Geral – volume 1"*; 2ª Edição – Makron Books (1994).
- Russel, J.B.; *"Química Geral – volume 2"*; 2ª Edição – Makron Books (1994).
- Shriver, D.F. et al.; *"Química Inorgânica"*; 4ª Edição – Bookman (2008).

**UNIDADE 3**  
**QUÍMICA DESCRITIVA**



## ALUMÍNIO

Nome: Alumínio

Número Atômico: 13

Massa Atômica: 26,98154 uma

Símbolo Químico: Al

Configuração Eletrônica: [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>

Abundância na Terra: 8,2x10<sup>4</sup> ppm

Eletronegatividade:

- *Pauling*: 1,61
- *Allred*: 1,47
- *Absoluta*: 3,23 eV

Afinidade Eletrônica: 44 kJ mol<sup>-1</sup>

Polarizabilidade: 8,3 Å<sup>3</sup>

Carga Nuclear Efetiva:

- *Slater*: 3,5
- *Clementi*: 4,07
- *Froese Fischer*: 3,64

Raio:

- *Al<sup>3+</sup>*: 53,5 pm
- *Atômico*: 143,1 pm
- *Covalente*: 125 pm
- *Van der Waals*: 205 pm

Energias de Ionização Sucessivas:

- *Al* → *Al<sup>+</sup>* : 577,4 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Al<sup>+</sup>* → *Al<sup>2+</sup>* : 1816,1 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Al<sup>2+</sup>* → *Al<sup>3+</sup>* : 2744,1 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Al<sup>3+</sup>* → *Al<sup>4+</sup>* : 11575 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Al<sup>4+</sup>* → *Al<sup>5+</sup>* : 14839 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Al<sup>5+</sup>* → *Al<sup>6+</sup>* : 18376 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Al<sup>6+</sup>* → *Al<sup>7+</sup>* : 23293 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Al<sup>7+</sup>* → *Al<sup>8+</sup>* : 27457 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Al<sup>8+</sup>* → *Al<sup>9+</sup>* : 31857 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Al<sup>9+</sup>* → *Al<sup>10+</sup>* : 38459 kJ mol<sup>-1</sup>

Íon Comum: Al<sup>3+</sup>

Densidade [298K]: 2698 kg m<sup>-3</sup>

Rede Cristalina: cúbica de faces centradas

Ponto de Fusão: 660,37°C

Ponto de Ebulição: 2467 °C

Condutividade Elétrica [298K]: 3,8x10<sup>7</sup> Ω<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>

Condutividade Térmica [300K]: 237 W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>

Calor de:

- *Fusão*: 10,67 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Vaporização*: 293,72 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Atomização*: 326 kJ mol<sup>-1</sup>

O nome do metal deriva do latim *alumen*. Em 1761, L. B. G. de Morveau propôs o nome *alumine* para a base do alúmen, e em 1787, Lavoisier identificou-o como o óxido do metal. Em 1807, Sir Humphrey Davy propôs o nome de *aluminium* para este metal, e mais tarde concordou em alterá-lo para *aluminum*. Pouco tempo depois, o nome *aluminium* (alumínio) foi adotado para concordar com a terminação do nome da maior parte dos elementos, generalizando-se esta designação por todo o mundo (na versão norte-americana, diz-se "aluminum"). Em 1827, o químico dinamarquês H. C. Oersted isolou, pela primeira vez, o alumínio. Para saber mais sobre a história do alumínio visite o site: <http://www.abal.org.br/aluminio/historia.asp>

Hoje, os Estados Unidos e o Canadá são os maiores produtores mundiais de alumínio. Entretanto, nenhum deles possui jazidas de bauxita em seu território, dependendo exclusivamente da importação. O Brasil tem a terceira maior reserva do minério no mundo, localizada na região amazônica, perdendo apenas para Austrália e Guiné. Além da Amazônia, o alumínio pode ser encontrado no sudeste do Brasil, na região de Poços de Caldas (MG) e Cataguases (MG).

O minério de importância industrial para obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio é a bauxita, que se forma em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre aluminossilicatos. Apesar de ser freqüentemente descrita como o minério de alumínio, a bauxita não é uma espécie mineral propriamente dita, mas um material heterogêneo formado de uma mistura de hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio ( $[AlO_x(OH)_{3-2x}]$ ,  $0 < x < 1$ ) contendo impurezas.

Na literatura são empregadas nomenclaturas referentes aos compostos  $Al(OH)_3$  e  $AlOOH$  que implicam que moléculas livres de água estão presentes na estrutura, no entanto, dados obtidos a partir de difração por raios-x, ressonância magnética nuclear e espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostram que a "água" está presente na forma de radicais hidroxilas e não como moléculas livres de água. Portanto, é recomendado pelo *International Committee on Aluminum Hydroxides Nomenclature* que  $Al(OH)_3$  e  $AlOOH$  sejam referidos como trihidróxido de alumínio e oxihidróxido de alumínio, respectivamente. Recentemente, tais compostos têm sido referidos na literatura como hidróxido de alumínio e oxihidróxido de alumínio, respectivamente.

Os principais constituintes deste material são a gibbsita,  $\beta-Al(OH)_3$ , e os polimorfos boehmita,  $\gamma-AlO(OH)$ , e diaspório,  $\delta-AlO(OH)$ , sendo que as proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica do minério. As bauxitas mais ricas em boehmita são encontradas em depósitos europeus (França e Grécia) enquanto que aquelas ricas em diaspório, na China, Hungria e Romênia. As bauxitas geologicamente mais novas possuem alto conteúdo de gibbsita, ocorrem em grandes depósitos em áreas de clima tropical como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia, e são as que apresentam maior interesse comercial.

A elevada quantidade de energia necessária para a obtenção do alumínio reduz drasticamente o seu campo de aplicação. No entanto, o baixo custo para a sua reciclagem aumenta o seu tempo de vida útil e a estabilidade do seu valor.

A primeira utilização da bauxita para a produção de alumina ( $Al_2O_3$ ) e alumínio no Brasil, em escala industrial, foi feita em 1944, durante a 2ª Grande Guerra Mundial.

O processo químico inicial utilizado por Deville (usando cloreto duplo de alumínio e sódio fundido, reduzindo-o com sódio) foi substituído, com sucesso, pelo processo eletrolítico por meio de corrente elétrica, descoberto por Paul Louis Toussaint Heroult (Normandia - França) e Charles Martin Hall (Ohio - Estados Unidos). Heroult e Hall, desenvolveram simultaneamente, mas independentemente, o procedimento que marcou o início da produção do alumínio e permitiram estender o uso do alumínio para uma multiplicidade de aplicações até então economicamente inviáveis.

A recuperação do metal, a partir da reciclagem, é uma prática conhecida desde o início do século XX. Entretanto, foi a partir dos anos 60 que o processo se generalizou, mais por razões ambientais do que econômicas.

O alumínio pode ser reciclado tanto a partir de sucatas geradas por produtos de vida útil esgotada, como de sobras do processo produtivo. O alumínio reciclado pode ser obtido a partir de esquadrias de janelas, componentes automotivos, eletrodomésticos, latas de bebidas, entre outros. A reciclagem não danifica a estrutura do metal, que pode ainda ser reciclado infinitamente e reutilizado na produção de qualquer produto com o mesmo nível de qualidade de um alumínio recém produzido por mineração.

Um quilo de alumínio reciclado evita a extração de cinco quilos de bauxita e a reciclagem de uma única lata de alumínio, pode economizar a energia necessária para manter um televisor ligado durante 3 horas ou uma lâmpada de 100 watts por 20 horas.

Pelo seu valor de mercado, a sucata de alumínio permite a geração de renda para milhares de famílias brasileiras envolvidas da coleta à transformação final da sucata. Desta forma, a reciclagem do alumínio gera benefícios para o país e o meio ambiente, além de ser menos custoso de se obter do que através da sua produção por mineração.

Existe uma lenda urbana que fala sobre a troca de anéis de lata de alumínio por cadeiras de roda, computadores, sessões de hemodiálise e outras versões. Não existe qualquer comprovação sobre alguma empresa ou instituição que tenha promovido essa troca em qualquer país do mundo.

Embora o anel também seja reciclável, ele deve ser inserido nos fornos, juntamente com as latas, pois seu tamanho reduzido faz com que o material se perca durante o transporte e peneiragem do material e, além disso, sua liga contém alto teor de magnésio, o qual apresenta alto teor de oxidação durante a refusão, inviabilizando sua reciclagem isolada.

Algumas versões da lenda, falam sobre a existência de materiais como ouro, prata ou platina na composição da lata, o que também é falso.

O alumínio não ocorre na forma elementar na natureza. Devido à sua alta afinidade pelo oxigênio (base dura), ele é encontrado como íon  $Al^{3+}$ , na forma combinada, em rochas e minerais. Embora constitua apenas cerca de 1% da massa da Terra, é o primeiro metal e o terceiro elemento químico (O = 45,5%; Si = 25,7%; Al = 8,3%; Fe = 6,2%; Ca = 4,6%; outros = 9,7% em massa) mais abundante da crosta, ou seja, da superfície que pode ser economicamente explorada pelo homem. O alumínio é encontrado em rochas ígneas, como os feldspatos (aluminossilicatos tridimensionais) e as micas (silicatos lamelares); em minerais como a criolita ( $Na_3[AlF_6]$ ), o espinélio ( $MgAl_2O_4$ ), a granada ( $[Ca_3Al_2(SiO_4)_3]$ ) e o berilo ( $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ ); e no coríndon ( $Al_2O_3$ ) que é o mineral que apresenta o maior teor de Al (52,9%). Muitas pedras preciosas contêm

alumínio e algumas são formadas pelo próprio óxido: rubi (vermelho) e safira (incolor - safira branca, azul, púrpura, dourada ou rósea), que são formas impuras do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo os íons  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , que conferem às gemas as respectivas cores.

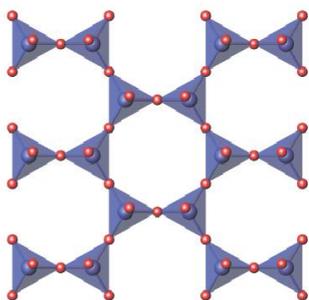


Figura 1 – Rede de tetraedros do  $\text{SiO}_4$

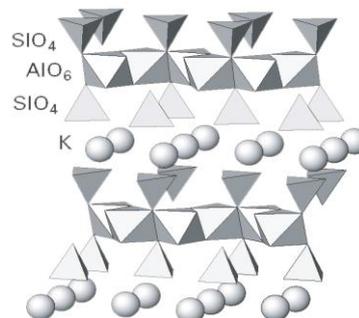


Figura 2 - Estrutura da mica muscovita  
 $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{SiO}_3\text{AlO}_{10}$

A desidratação do hidróxido de alumínio em temperaturas abaixo de  $900^\circ\text{C}$  leva à formação da  $\alpha$ -alumina, uma forma policristalina metaestável com uma estrutura de espinélio defeituoso e uma área superficial muito grande. (Espinélio: estruturas do tipo  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , o cátion A é normalmente bivalente com raio entre  $0,6$  e  $0,8\text{\AA}$ , maior do que o B, que é normalmente trivalente e com raio iônico entre  $0,5$  e  $0,7\text{\AA}$ . Na estrutura típica do espinélio, os íons A têm 4 oxigênios vizinhos, formando um tetraedro, ao passo que os íons B têm 6 oxigênios ao seu redor, formando um octaedro.).



Por causa dos sítios ácidos e básicos situados na sua superfície, este material é usado como fase sólida em cromatografia e como catalisador heterogêneo e suporte catalítico.

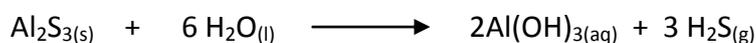
Os oxossais mais importantes do alumínio são os alúmens,  $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , onde M é um cátion monovalente tal como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ , ou  $\text{NH}_4^+$ . Os alúmens podem ser entendidos como sais duplos (adutos) contendo o cátion trivalente hidratado  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . As moléculas de água restantes formam ligações de hidrogênio entre os cátions e os íons sulfatos.

O termo alúmen é usado para descrever outros compostos de fórmula geral  $\text{M}^I\text{M}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{M}^{III}$  é freqüentemente um íon metálico de transição *d*.

O único sulfeto de alumínio –  $\text{Al}_2\text{S}_3$  – é preparado pela reação direta dos elementos a alta temperatura:



Este composto hidroliza rapidamente em solução aquosa para a formação de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



14	28.0855
1683 K	1.90
2628 K	
2329 kg m <sup>-3</sup>	
<b>Si</b>	
[Ne]3s <sup>1</sup> 3p <sup>2</sup>	
Silício	

## SILÍCIO

Nome: Silício

Número Atômico: 14

Símbolo Químico: Si

Massa Atômica: 28,0855

Eletronegatividade:

- *Pauling*: 1,9
- *Allred*: 1,74
- *Absoluta*: 4,77 eV

Eletroafinidade: 133,6 kJ mol<sup>-1</sup>

Polarizabilidade: 5,4 Å<sup>3</sup>

Carga Nuclear Efetiva:

- *Slater*: 4,15
- *Clementi*: 4,29
- *Froese Fischer*: 4,48

Raios:

- *Si<sup>4+</sup>*: 26 pm
- *Atômico*: 117 pm
- *Covalente*: 117 pm
- *Van der Waals*: 200 pm
- *Si<sup>4-</sup>*: 271 pm

Energias de Ionização Sucessivas:

- *Si* → *Si<sup>+</sup>* : 786,5 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Si<sup>+</sup>* → *Si<sup>2+</sup>* : 15577,1 kJ mol<sup>-1</sup>

$$\bullet Si^{2+} \rightarrow Si^{3+} : 3231,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bullet Si^{3+} \rightarrow Si^{4+} : 4355,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bullet Si^{4+} \rightarrow Si^{5+} : 16091 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bullet Si^{5+} \rightarrow Si^{6+} : 19784 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bullet Si^{6+} \rightarrow Si^{7+} : 23786 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bullet Si^{7+} \rightarrow Si^{8+} : 29252 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bullet Si^{8+} \rightarrow Si^{9+} : 33876 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bullet Si^{9+} \rightarrow Si^{10+} : 38732 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Íons Comuns : Si<sup>4+</sup>, Si<sup>4-</sup>

Substância Elementar Mais Comum: Si

Origem: Natural

Estado Físico: Sólido

Densidade [298K]: 2329 kg m<sup>-3</sup>

Rede Cristalina: cúbica, diamante

Ponto de Fusão: 1693 K

Ponto de Ebulição: ~3550 K

Condutividade Elétrica [298K]: 1x10<sup>3</sup> Ω<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>

Condutividade Térmica [300K]: 148 W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>

Calor de:

$$\bullet \text{Fusão: } 50,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bullet \text{Vaporização: } 383,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bullet \text{Atomização: } 452 \text{ kJ mol}^{-1}$$

O dióxido de silício, vulgarmente chamado sílica, é um dos mais importantes compostos de silício que ocorre na Natureza, encontrado principalmente no quartzo e este, por sua vez, é muito comum e ocorre na areia, no granito, ametista, ágata, opala e em arenitos. Encontra-se sílica em quase todos os organismos vivos e é possível que o silício tenha desempenhado um papel importante, ou mesmo indispensável, no aparecimento da vida na Terra. Quando se procede à dopagem de um monocristal de silício elementar puro com pequenas quantidades de outros elementos, obtêm-se substâncias com propriedades elétricas singulares - os semicondutores. Estas substâncias se encontram em uma grande variedade de aplicações na tecnologia atual. Como algo tão simples como a areia é tão necessário para o homem ?

## História

O silício elementar foi preparado pela primeira vez por Berzelius, em 1823, que colocou tetraflureto de silício na presença de potássio aquecido. Pensa-se, contudo, que Gay-Lussac e Thenard já haviam tentado obter o silício amorfo pelo mesmo método, em 1809. O que Berzelius conseguiu foi um produto mais puro, resultante de filtrações prolongadas. Também preparou silício a partir da reação de fluorossilicatos de potássio com o próprio potássio.

Na sua forma cristalina, o silício só viria a ser preparado por Deville, em 1854, através da eletrólise de cloreto de sódio-alumínio impuro com cerca de 10% de silício. Em 1907, Potter estudou a interação da sílica com o carbono, que serviu de base ao processo de obtenção de silício para fins comerciais durante quase todo o século XX.

O silício elementar é preparado comercialmente pelo aquecimento de dióxido de silício com carvão de coque em fornalhas elétricas. Para se obter silício monocristalino recorre-se ao método de Czochralski que consiste em introduzir uma *semente* cristalina em silício fundido, baixando então lentamente a temperatura para que se ocorra a cristalização.

O vidro comum utilizado para fazer janelas ou garrafas é, na sua maior parte, sílica (75%), sendo os restantes 25 % uma mistura de Na<sub>2</sub>O (15%), CaO (8%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,7%). Algumas vezes são introduzidas, no vidro, algumas "impurezas", como compostos de boro, para aumentar a resistência ao calor dando origem ao que vulgarmente é conhecido como *Pyrex*.

## Ocorrência

A elevada afinidade do silício pelo oxigênio explica a existência de uma grande variedade de silicatos minerais e compostos sintéticos de silício e oxigênio que são importantes na mineralogia, nos processos industriais e nos laboratórios.

O silício ocorre na Natureza combinado com o oxigênio, na forma de dióxido de silício ou na forma de silicatos, nunca encontrando isolado. No seu conjunto, os silicatos e a sílica, representam 27,2% (em massa) da crosta terrestre. Com exceção das fases raras a temperaturas elevadas, as estruturas dos silicatos constituem num tetraedro com o átomo de silício ocupando a posição central coordenado a átomos de oxigênio ocupando os vértices. Em geral, nos silicatos, os tetraedros compartilham os vértices e, mais raramente, arestas e faces.. Na verdade, os silicatos são um grupo de compostos muito extenso, surgindo da combinação de íons metálicos ou íons negativos bastante complexos com unidades SiO<sub>4</sub>. Existem silicatos minerais de quase todos os metais, não metais e terras raras.

O dióxido de silício é um dos mais importantes compostos de silício que ocorre na Natureza, surgindo em três formas cristalinas distintas:  $\alpha$ -quartzo, tridimita e cristobalita. Estas duas últimas encontram-se apenas em rochas vulcânicas e não têm aplicações industriais. Quando a primeira bomba atômica foi testada, no Novo México, surgiu outra forma cristalina de silício: a keatita, que também é encontrada nas crateras de impacto de meteoritos. O quartzo é uma substância piezoelétrica utilizada para estabilizar circuitos amplificadores, para medir potenciais elétricos muito elevados (milhares de volts) ou para medir pressões instantâneas muito elevadas. Surgem na Natureza cristais de quartzo suficientemente grandes e puros para serem utilizados com fins ópticos.

## **Aplicações**

O silício elementar é utilizado na preparação de silicetos, na produção de ligas metálicas com ferro, alumínio, cobre e magnésio ou como agentes redutores na manufatura do aço. A liga de ferro-silício é produzida pela redução simultânea de óxido de ferro e sílica com carbono, a altas temperaturas em uma fornalha elétrica, encontrando posterior aplicação como agente redutor na produção de magnésio e cromo. A inclusão de uma pequena percentagem de silício em ligas de alumínio (cerca de 14%) aumenta a sua consistência e a sua resistência à corrosão provocada pela água salgada.

Quando se procede à dopagem de um monocristal de silício elementar puro com pequenas quantidades de outros elementos, como boro ou fósforo, obtêm-se substâncias com propriedades elétricas singulares - os semicondutores. Estas substâncias apresentam várias aplicações na tecnologia atual, pois dispositivos como os transistores ou os diodos, que constituem a base de qualquer circuito eletrônico digital, foram inventados com base nos semicondutores,. Os semicondutores podem também ser usados em retificadores de potência ou em células solares.

## **Ação Biológica**

Encontra-se sílica em quase todos os organismos vivos. É possível que o silício tenha desempenhado um papel importante, ou mesmo indispensável, no aparecimento da vida na Terra. O padrão de deposição de sílica nas plantas é biologicamente específico, sendo possível identificar as plantas pelo exame microscópico das partículas de sílica. A presença de sílica parece indicar uma maior resistência da planta a diversas doenças ou insetos. As folhas das urtigas, por exemplo, estão revestidas de milhares de microcristais de silício.

Os tecidos humanos contêm normalmente 6 a 90mg de sílica por 100 gramas de tecido muscular; no entanto, esta percentagem varia muito com a idade. Os pulmões têm cerca de 10mg na infância e podem chegar a 2000 mg por 100 g de tecido na velhice.

Certas profissões, onde as pessoas estão mais expostas a poeiras ricas em silício, como os mineiros, pedreiros ou os oleiros, podem provocar doenças pulmonares graves como a silicose.

26	55,847
1808 K	1,83
3023 K	
7874 kg m <sup>-3</sup>	
<b>Fe</b>	
[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	
Ferro	

## FERRO

Nome: Ferro

Número Atômico: 26

Massa Atômica: 55,847 uma

Símbolo Químico: Fe

Configuração Eletrônica: [Ar]3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>

Abundância na Terra: 6,2x10<sup>4</sup> ppm

Eletronegatividade:

- *Pauling*: 1,83
- *Allred*: 1,64
- *Absoluta*: 4,06 eV

Afinidade Eletrônica: 15,7 kJ mol<sup>-1</sup>

Polarizabilidade: 8,4 Å<sup>3</sup>

Carga Nuclear Efetiva:

- *Slater*: 3,75
- *Clementi*: 5,43
- *Froese Fischer*: 7,4

Raio:

- *Fe<sup>2+</sup>*: 82 pm
- *Fe<sup>3+</sup>*: 67 pm
- *Atômico*: 124,1 pm
- *Covalente*: 116,5 pm

Energias de Ionização Sucessivas:

- $Fe \rightarrow Fe^+ : 759,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $Fe^+ \rightarrow Fe^{2+} : 1561,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} : 2957 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+} : 5290 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $Fe^{4+} \rightarrow Fe^{5+} : 7240 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $Fe^{5+} \rightarrow Fe^{6+} : 9600 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $Fe^{6+} \rightarrow Fe^{7+} : 12100 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $Fe^{7+} \rightarrow Fe^{8+} : 14575 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $Fe^{8+} \rightarrow Fe^{9+} : 22678 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $Fe^{9+} \rightarrow Fe^{10+} : 25290 \text{ kJ mol}^{-1}$

Íons Comuns: Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>

Densidade [298K]: 7874 kg m<sup>-3</sup>

Rede Cristalina: cúbica de corpo centrado

Ponto de Fusão: 1535°C

Ponto de Ebulição: 2750 °C

Condutividade Elétrica [298K]: 1,0x10<sup>7</sup> Ω<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>

Condutividade Térmica [300K]: 80,2 W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>

Calor de:

- *Fusão*: 14,9 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Vaporização*: 351 kJ mol<sup>-1</sup>
- *Atomização*: 418 kJ mol<sup>-1</sup>

Tão longe quanto se remonta no tempo, os vestígios do homem na Terra são marcados por armas, por instrumentos ou pelo resultado da ação do fogo. Cerca de dez a vinte mil anos antes da nossa era, a retirada dos últimos glaciais teve como consequência, na Europa, o estabelecimento de um clima temperado. Enquanto desapareciam os animais ferozes, os homens começaram a estabelecer-se fora das grutas e das cavernas, a praticar a agricultura e a domesticar animais. O período correspondente, chamado Período Neolítico ou Nova Idade da Pedra, é aquele em que se constituíram as bases técnicas das nossas civilizações. O Período Neolítico é caracterizado por uma considerável extensão das técnicas primitivas. Estas são, a partir de então, aplicadas a gêneros de vida novos e têm de satisfazer necessidades variadas. As transições de um grande período histórico para o seguinte são sempre graduais, e assim foi a transição da Idade da Pedra para a Idade dos Metais.

Uma brilhante descoberta conduz a outra, às vezes logo depois. Assim, apenas cerca de 2.000 anos após a descoberta do cobre e do bronze, o ferro também passou a ser usado. Esse novo metal já era conhecido no segundo milênio antes de Cristo, mas por longo tempo permaneceu raro e dispendioso e seu uso só foi amplamente estabelecido na Europa por volta de 500 a.C.

Ao mencionar a descoberta do ferro, ultrapassamos os limites dos tempos pré-históricos e invadimos a era da história escrita. Ao alvorecer essa nova era, a cultura, em diversos lugares, amadurecia em civilização. Após centenas de milhares de anos de lida e tediosa preparação pré-histórica, chega o princípio da história da civilização. O vestígio mais remoto deste metal é um conjunto de quatro esferas de ferro, datadas de 4000 a.C., encontradas em El-Gezivat, no Egito. Por volta de 1500 a.C., havia exploração regular de minério no oriente próximo e os hititas são citados, na tradição grega, como o povo dominador das terras e da técnica de obtenção e fabrico de instrumentos de ferro.

O ferro constitui aproximadamente 30% da massa total do planeta e 5% da crosta terrestre, sendo o quarto elemento mais abundante e o segundo metal mais abundante. Ao lado do alumínio, é o mais importante elemento metálico no ambiente terrestre. Uma pequena parte ocorre no estado livre, de origem meteorítica, mas a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre. Os minerais mais importantes são: Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Limonita ( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) e Siderita ( $\text{FeCO}_3$ ).

Depósitos de minério de ferro foram formados por diferentes processos ao longo do tempo: desgaste de rochas pela ação de agentes atmosféricos; sedimentação; processos hidrotérmicos e químicos. De todos os depósitos de minério de ferro existentes, os mais importantes são os minérios de ferro oxidado, que foram formados como sedimentos em grandes quantidades nos mares primitivos (3,5 bilhões de anos atrás). As chuvas naquele período eram fortemente ácidas e o ferro, cuja presença era abundante na crosta terrestre, foi dissolvido, sendo lixiviado em grande quantidade para o mar. Nesta época surgiram as algas verde-azuladas (cianofíceas), gerando oxigênio pela fotossíntese. Nesses mares primitivos, essas algas se multiplicaram produzindo grandes quantidades de  $\text{O}_2$  que, por sua vez, oxidaram o ferro dissolvido nas águas dos mares. O ferro oxidado se acumulou no fundo do mar, quando então se formaram os sedimentos em todo o globo terrestre, entre 2,6 e 1,8 bilhões de anos atrás. Os depósitos de minérios de ferro formados através desse processo estão distribuídos pelos continentes de todo o

mundo. As reservas são muito vastas, o que possibilita um fornecimento estável para suprir a indústria siderúrgica.

As reservas mundiais de ferro são da ordem de 306 bilhões de toneladas e o Brasil possui 6,4% dessas reservas e está em sexto lugar entre os países detentores de maiores volumes do minério. Porém, o alto teor de ferro em seus minérios (60 a 67% nas hematitas e 50 a 60% nos itabiritos) leva o Brasil a ocupar um lugar de destaque no cenário mundial, em termos de ferro contido no minério.

As reservas brasileiras estão situadas principalmente no quadrilátero ferrífero (Minas Gerais) com 72,2%, Carajás (Pará) com 22,3%, Matogrosso do Sul com 4,3%, São Paulo com 1,0% e o restante está distribuído entre os demais estados.

O ferro puro é altamente reativo. Em presença do ar atmosférico se oxida rapidamente para produzir o óxido de ferro(III),  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$  (ferrugem). É um agente redutor e o único metal que pode ser temperado. O metal se dissolve facilmente em ácidos minerais diluídos, reage com ácidos não oxidantes e em ausência de ar, produzindo compostos de Fe(II). Ele reage com ácido nítrico ( $HNO_3$ ) à quente, em presença de ar, formando compostos de Fe(III).

Cientificamente, o termo corrosão tem sido empregado para designar o processo de destruição total, parcial, superficial ou estrutural dos materiais por um ataque eletroquímico, químico ou eletrolítico. Com base nesta definição, pode-se classificar a corrosão em: eletroquímica, química e eletrolítica.

A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas. É mais freqüente na natureza e se caracteriza por realizar-se necessariamente na presença de água, na maioria das vezes a temperatura ambiente e com a formação de uma pilha de corrosão. Como exemplo, tem-se a formação da ferrugem.

Existe um método simples e barato para a verificação da formação da ferrugem e também para se determinar a concentração de oxigênio dissolvido (COD) em água. Este método consiste em utilizar pequenas porções de palha-de-aço de uso doméstico, garrafas PET e diferentes amostras de água (potável, rios, lagos, piscinas, etc).

#### **Materiais e reagentes**

- 3 garrafas PET de refrigerante de 2L
- 3 pedaços de palha-de-aço usada para limpeza doméstica (Bom-bril<sup>®</sup> ou Assolan<sup>®</sup>)
- 3 amostras de água:
  - Torneira
  - Filtrada
  - Filtrada e fervida por 15 minutos
- Papel de filtro (usado para coar café)
- Bastão de vidro ou caneta
- Estufa ou forno de fogão doméstico
- Balança com precisão de  $\pm 0,01$  g

#### **Procedimento**

Para a execução do experimento, deve-se medir a massa de três pedaços de palha-de-aço (aproximadamente 1,5 g cada). Com o auxílio de um bastão de vidro ou caneta, colocar cada um dos três pedaços de palha de aço nas garrafas PET devidamente identificadas com o tipo de água e massa da palha de aço. A quantidade de água será igual ao volume da garrafa, ou seja, não poderá haver ar no seu interior.

- Primeira garrafa: abre-se a torneira de onde será coletada água, de forma que o fluxo d'água que saia desta seja bem pequeno. A garrafa deve ser inclinada (aproximadamente 30°) com relação à torneira. O fluxo de água deve escoar pelas paredes da garrafa, de forma a evitar uma oxigenação da água nesta etapa.
- Segunda garrafa: colocar água filtrada, da mesma maneira se colocou água na primeira garrafa, inclinação e lentamente escorrer a água pelas paredes da garrafa.
- Terceira garrafa: coloque água filtrada e fervida por , no mínimo, 15 minutos e que já se encontre à temperatura ambiente na terceira garrafa, devidamente rotulada, observando o procedimento para se colocar o líquido no seu interior, conforme descrito anteriormente.

Após a coleta das amostras, as garrafas devem permanecer abertas por 15 minutos e depois fechadas e observadas por cinco dias. Passado este tempo, as garrafas devem ser abertas e o sólido marrom avermelhado (ferrugem) nelas contido deve ser recolhido por filtração. O papel de filtro deve ser previamente seco em forno a 110 °C por 1 h, esfriado à temperatura ambiente e pesado. O sistema (papel + sólido) deve ser seco em forno a 110 °C por 1 h. Determina-se a massa do sólido vermelho formado utilizando uma balança. O sistema (papel + ferrugem) à temperatura ambiente deve ser pesado e a massa de ferrugem determinada pela subtração da massa do papel filtro.

*Por que as quantidades não foram iguais ?*

*Por que uma das garrafas formou pouquíssimo ou nada de ferrugem ?*

A formação de ferrugem ocorre em meio aeróbico e o ferro contido na palha-de-aço pode ser completamente convertido em óxido de ferro hidratado (chamado ferrugem). Embora sua fórmula seja indefinida, pode ser escrita como  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde n depende das condições de formação do óxido.

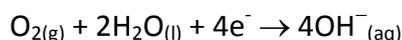
Antes das garrafas serem fechadas, a água estava totalmente transparente. Após oito horas, a água tornou-se amarela, evidenciando que a corrosão tinha se iniciado e o Fe(0), da palha-de-aço, estava sendo oxidado a Fe(II), que difundiu-se na solução. Depois de cinco dias, observou-se a presença de um sólido marrom avermelhado nas garrafas.

A reação ocorre em várias etapas, mas a representação global do processo pode ser escrita como:

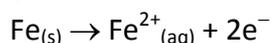


Em uma aproximação simples para o mecanismo, é suposta uma seqüência que envolve semi-reações redox e de precipitação e de formação da ferrugem:

*redução:*

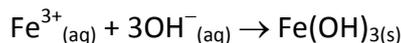


*oxidação:*

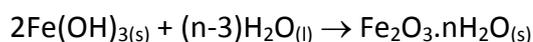




*precipitação:*

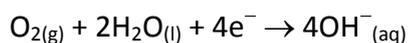


*formação de ferrugem:*

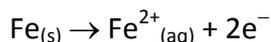


Outra possibilidade é a formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , com sua oxidação adicional anteriormente à formação da ferrugem:

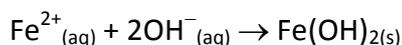
*redução:*



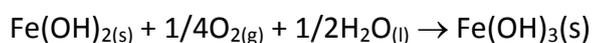
*oxidação:*



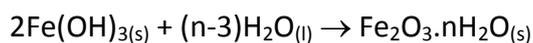
*precipitação:*



*oxidação adicional:*



*formação de ferrugem:*



Após cinco dias, constatou-se que a reação de formação de ferrugem é completa e praticamente todo o oxigênio dissolvido na água foi consumido. Assim, o produto final da corrosão, ou seja, a ferrugem, consiste nos compostos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (coloração preta) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (coloração alaranjada ou castanho-avermelhada).

#### **Bibliografia:**

<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e01300.html>

<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02600.html>

[http://pt.wikibooks.org/wiki/Livro\\_verde\\_da\\_reciclagem/Índice/Materiais\\_que\\_podem\\_ser\\_recicladados/Metais/Alumínio](http://pt.wikibooks.org/wiki/Livro_verde_da_reciclagem/Índice/Materiais_que_podem_ser_recicladados/Metais/Alumínio)

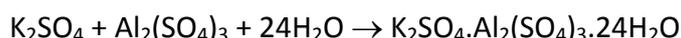
Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Butterworth Heinemann; Oxford, 1ª Ed., 1986.

Shrive, D.F. et al.; *Química Inorgânica*, Bookman, 4ª Ed., 2008.

## INTRODUÇÃO AOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

## 1.1 – Sais Duplos (Adutos)

Em Química Descritiva vimos que os oxossais mais importantes do alumínio são os alúmens,  $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , onde M é um cátion monovalente tal como  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Tl^+$ , ou  $NH_4^+$ . Como exemplo, o alúmen de potássio pode ser formado pela seguinte reação química:



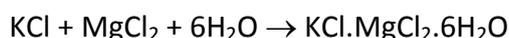
ou seja, é formado um composto de adição (neste caso um sal duplo) quando se juntam quantidades estequiométricas de dois ou mais compostos estáveis ( $K_2SO_4$  e  $Al_2(SO_4)_3$ ).



Alúmen de potássio – Formado pelo intemperismo de rochas xistosas e folhelhos aluminosos. Pode se formar também a partir da ação de águas vulcânicas que contenham ácido sulfúrico ou oxidação de sulfetos que contenham alumínio e potássio. Usos: fonte de sulfato, na indústria têxtil, etc.

Fonte: <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/sulfatos/alumen%20potassico.html> (visitado em 09/06/2009)

Outro exemplo é a formação da carnalita:



Fonte da figura:

<http://web.usal.es/~epavila/webrocas/rev.html>  
(visitado em 09/06/2009)

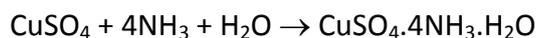
Carnalita – Empregado em pequenas quantidades nos materiais que convém manter úmido, como fibras de algodão e de lã para fiá-las. O magnésio em conjunto com o cloreto em uma associação de fórmula  $(MgCl)_2O$  forma o cimento Sorel, usado como piso ou revestimento. Tem as mesmas aplicações que a silvita e normalmente contém bromo e vestígios de rubídio, que são beneficiáveis.

Fonte: <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/haloides/carnalita.html> (visitado em 02/06/2008)

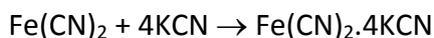
Uma solução aquosa de carnalita apresenta as propriedades dos íons  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Cl^-$ . Analogamente, o alúmen de potássio, em solução aquosa, mostra as propriedades do  $K^+$ ,  $Al^{3+}$  e

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Estes compostos são chamados de **sais duplos**, ou **adutos**, e só existem no estado sólido, pois em solução aquosa perdem sua identidade.

Por outro lado, ao se efetuar a reação:



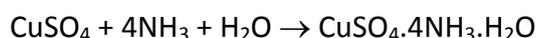
ou



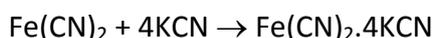
obteremos, em solução aquosa, compostos que não apresentam as propriedades químicas e físicas dos reagentes de partida, ou seja, estes tipos de compostos preservam sua identidade. A esta classe de compostos damos o nome de **Compostos de Coordenação** ou **Complexos**.

## 1.2 Compostos de Coordenação

Voltando aos exemplos das duas reações químicas anteriores:



e



quando dissolvidos em água, não formam os íons Cu<sup>2+</sup>, ou Fe<sup>2+</sup> e CN<sup>-</sup>, mas formam íons muito mais complicados estruturalmente, o íons **tetraamincobre(II)**, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, e o íons **hexacianoferrato(II)**, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. Estes íons são íons complexos e existem como espécie única e própria. Os íons complexos são representados, comumente, entre colchetes (ver: Nomenclatura dos Compostos de Coordenação). Os compostos de adição deste tipo são chamados de **Compostos de Coordenação**, **Complexos Metálicos** ou simplesmente de **Complexos**.

A espécie central pode ser um íon ou um átomo, geralmente de um metal e os ligantes podem ser íons ou moléculas neutras e a primeira explicação formulada para as ligações existentes nos compostos de coordenação foi elaborada por Alfred Werner em 1893.

## 1.3 – Teoria de Alfred Werner (1893 – Universidade de Zurique)

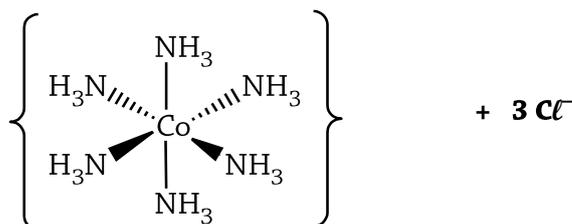
Esta teoria foi desenvolvida antes do estabelecimento da teoria eletrônica de valência (ver AULA 10.4 – A Teoria da Ligação de Valência do livro *Introdução à Química*).

Werner propôs os seguintes postulados:

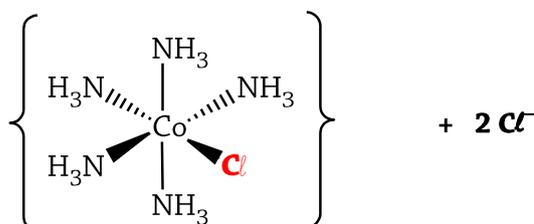
- 1) A maior parte dos elementos possui dois tipos de valência:**
  - a) Valência primária (número de oxidação);**
  - b) Valência secundária (número de coordenação);**
- 2) Todo elemento tende a satisfazer tanto suas valências primárias quanto as valências secundárias;**
- 3) A valência secundária apresenta direções fixas no espaço.**

Werner deduziu que no CoCl<sub>3</sub>·6NH<sub>3</sub> os três átomos de cloro atuam como tendo valências primárias e as seis moléculas de amônia com valência secundária. Em termos atuais, os três

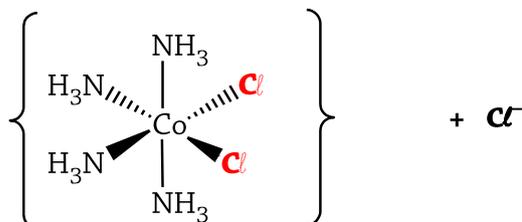
átomos de cloro são iônicos, ou seja, íons cloretos, por isso precipitam como AgCl; os seis ligantes NH<sub>3</sub> formam ligações coordenadas com o íon Co<sup>3+</sup>, originando o íon complexo [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>:



Werner verificou que o CoCl<sub>3</sub>.5NH<sub>3</sub> poderia ser obtido do CoCl<sub>3</sub>.6NH<sub>3</sub> por perda de uma molécula de amônia, com a simultânea transformação de um íon cloreto de valência primária para um de valência secundária. Assim somente dois íons Cl<sup>□</sup> são iônicos e em solução aquosa podem precipitar com o íon Ag<sup>+</sup> para formar o precipitado de AgCl, portanto, cinco moléculas de amônia e um íon cloreto formam valências secundárias (ligações coordenadas) a um íon Co<sup>3+</sup>, formando o íon complexo [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup>.



Analogamente, no CoCl<sub>3</sub>.4NH<sub>3</sub>, um íon cloreto forma uma valência primária, ao passo que dois íons cloretos e quatro moléculas de amônia formam as ligações coordenadas com o íon Co<sup>3+</sup>, formando o íon complexo [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.



#### 1.4 – Número Atômico Efetivo

A teoria de Werner diz que as ligações coordenadas são formadas entre os ligantes e o íon metálico central do complexo, isto é, o ligante (base de Lewis) doa um par de elétrons ao íon metálico. Compostos de coordenação podem ser formados facilmente com os metais de transição (ácidos de Lewis), pois estes possuem orbitais *d* disponíveis que podem acomodar os pares de elétrons doados pelos ligantes. O número de ligações coordenadas formadas depende, sobretudo, do número de orbitais vazios de energia adequada. A regra do **número atômico efetivo (NAE)** diz que quando se forma um complexo, há adição de ligantes até que o número de elétrons do átomo metálico central mais o número de elétrons cedidos pelos ligantes sejam iguais ao número de elétrons do gás nobre seguinte.

Tabela 1. Número Atômico Efetivo de Alguns Metais em Complexos

Átomo	Z	Complexo	Nº de Elétrons perdidos na formação do íon	Nº de Elétrons ganhos na coordenação	NAE	Gás Nobre
Fe	26	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	2	12	36	Kr
Co	27	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	3	12	36	Kr
Ni	28	[Ni(CO) <sub>4</sub> ]	0	8	36	Kr
Cu	29	[Cu(CN) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	1	8	36	Kr
Pd	46	[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup>	4	12	54	Xe
Pt	78	[PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	4	12	86	Rn

Exemplo:  $K_4[Fe(CN)_6]$ , hexacianoferrato(II) de potássio:

Um átomo de ferro possui 26 elétrons, de modo que o íon central  $Fe^{2+}$  possui 24 elétrons, o gás nobre seguinte ao ferro é o criptônio, com 36 elétrons; a adição de seis pares de elétrons, provenientes dos seis ligantes  $CN^-$  eleva o número atômico efetivo do  $Fe^{2+}$ , no complexo  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , a  $24 + (6 \times 2) = 36$ .

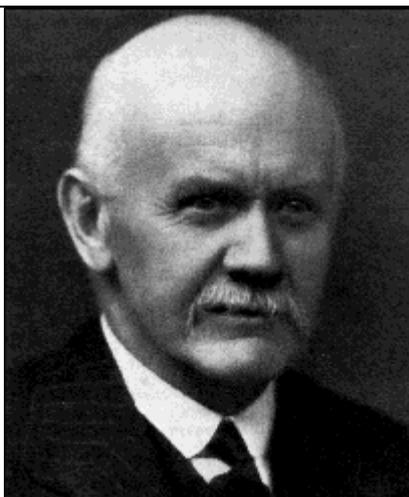
Embora a regra do NAE possa prever corretamente o número de ligantes de um grande número de complexos, há um número considerável de exceções, nas quais o NAE não é o número de elétrons de um gás nobre. A tendência em adquirir a configuração do gás nobre é um fator importante, mas não uma condição necessária para a formação de um complexo, pois é necessária também a formação de uma estrutura simétrica.

Tabela 2. Exemplos de Compostos que não Seguem a Regra do NAE

Átomo	Z	Complexo	Nº de Elétrons perdidos na formação do íon	Nº de Elétrons ganhos na Coordenação	NAE	Gás Nobre
Cr	24	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	3	12	33	---
Fe	26	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	3	12	35	---
Ni	28	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	2	12	38	---
Pd	46	[PdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	2	8	52	---
Pt	78	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	2	8	84	---

### 1.5 – Regra dos 18 Elétrons

Em 1923 o químico britânico Nevil Vincent Sidgwick reconheceu que o átomo central, em um composto de coordenação, apresentava a mesma contagem de elétrons de valência que os gases nobres e estendeu a teoria do octeto de G.N. Lewis para os compostos de coordenação. Os ligantes são considerados como base de Lewis, ou seja, fornecem elétrons (usualmente um par por ligante) para a espécie central (metal) que é um ácido de Lewis. A soma do número de elétrons de valência do metal mais o número de elétrons recebidos dos ligantes será igual a 18.



**Nevil Vincent Sidgwick** (Nasceu em Oxford em 8 de maio de 1873 e morreu na mesma cidade em 15 de março de 1952). Foi um químico teórico que muito contribuiu para a teoria de valência e para o entendimento das ligações químicas.

Fonte:

[http://www.bookyards.com/biography.html?author\\_id=4753&author\\_name=Sidgwick%2C%20Nevil%20V](http://www.bookyards.com/biography.html?author_id=4753&author_name=Sidgwick%2C%20Nevil%20V) (visitado em 09/06/2009)

Quando os elétrons são contados, cada átomo metálico e os ligantes são tratados como neutros. Se o complexo está carregado, simplesmente adiciona-se ou subtrai-se o número apropriado de elétrons do total.

Exemplo:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Configuração eletrônica do Co  $\Rightarrow [\text{Ar}] 3d^7 4s^2$

Nº de elétrons de valência do Co	9	X	1	=	9
Nº de elétrons cedidos pelo $\text{NH}_3$	2	X	6	=	12
Carga do complexo positiva					-3
<hr/>					
Nº de elétrons no complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$					18

Como a carga do complexo é positiva, deve-se subtrair 3 elétrons do total, pois tem-se um número maior de prótons que elétrons.

Essa regra deve ser utilizada com cuidado, pois alguns compostos fogem à mesma. Certos metais de transição (Rh, Ir, Pd, Pt) formam compostos com 16 e<sup>2</sup>.

Exemplo:  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

Configuração eletrônica da Pt  $\Rightarrow [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$

Nº de elétrons de valência da Pt	10	X	1	=	10
Nº de elétrons cedidos pelo Cl	1	X	4	=	4
Carga do complexo negativa					+2
<hr/>					
Nº de elétrons no complexo $[\text{PtCl}_4]^{2-}$					16

Exemplo:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

Configuração eletrônica da Pt  $\Rightarrow [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$

Nº de elétrons de valência da Pt	10	X	1	=	10
Nº de elétrons cedidos pelo Cl	1	X	2	=	2
Nº de elétrons cedidos pelo $\text{NH}_3$	2	X	2	=	4
Carga do complexo neutra					0
<hr/>					
Nº de elétrons no complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$					16

Exceções à regra dos 16 ou 18 elétrons são comuns no lado esquerdo do bloco d. Aqui fatores estéricos e eletrônicos estão em competição e não é possível aglomerar ligantes suficientes ao redor da espécie central para satisfazer a regra.

Visitar o site:

<http://www.ilpi.com/organomet/electroncount.html>

## 1.6 – Condutividade dos Compostos de Coordenação

A condutividade elétrica de uma solução depende da concentração do soluto e do número de cargas presentes. Usando condutividades molares e mantendo a concentração constante, o número de cargas existentes em um complexo pode ser deduzido por comparação com dados tabelados.

As medidas de condutância eletrolítica envolvem, geralmente, a determinação da resistência de um segmento de solução compreendido entre dois eletrodos paralelos, por aplicação da lei de Ohm. Estes eletrodos são de platina metálica, revestida de um depósito de negro de platina, para aumentar a área e reduzir a resistência de polarização.

As primeiras medidas de condutância molar, em solução aquosa, foram feitas por Werner e Miolati<sup>1</sup>, com o objetivo de desvendar a estrutura de vários complexos contendo aminas.

Através dos anos, o estudo dessa técnica na química de coordenação tem demonstrado que a água, apesar de um excelente solvente, apresenta algumas desvantagens em seu uso por motivos de sofrer hidrólise ou as dificuldades em solubilizar os complexos. Por estes motivos passou-se a utilizar os solventes não aquosos, os quais apresentam melhores resultados que a água.

<b>Fórmula Empírica</b>	<b>Condutividade (C = 0,001 mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Formulação de Werner</b>
<b>Não-Eletrólitos</b>		
PtCl <sub>4</sub> .2NH <sub>3</sub>	3,52	[PtCl <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <i>trans</i> )
PtCl <sub>4</sub> .2NH <sub>3</sub>	6,99	[PtCl <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <i>cis</i> )
<b>Eletrólitos 1:1</b>		
NaCl	123,7	-----
PtCl <sub>4</sub> .3NH <sub>3</sub>	96,8	[PtCl <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl
PtCl <sub>4</sub> .NH <sub>3</sub> .KCl	106,8	K[PtCl <sub>5</sub> (NH <sub>3</sub> )]
<b>Eletrólitos 1:2 ou 2:1</b>		
CaCl <sub>2</sub>	260,8	-----
CoCl <sub>3</sub> .5NH <sub>3</sub>	261,3	[CoCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl <sub>2</sub>
CoBr <sub>3</sub> .5NH <sub>3</sub>	257,6	[CoBr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Br <sub>2</sub>
CrCl <sub>3</sub> .5NH <sub>3</sub>	260,2	[CrCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl <sub>2</sub>

<sup>1</sup> WERNER, A. & MIOLATI, A.; Z. Phys. Chem. (Leipzig), **12**, 35-55 (1893) e  
WERNER, A. & MIOLATI, A.; Z. Phys. Chem. (Leipzig), **14**, 506-521 (1894).

<b>Fórmula Empírica</b>	<b>Condutividade (C = 0,001 mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Formulação de Werner</b>
CrBr <sub>3</sub> .5NH <sub>3</sub>	280,1	[CrBr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Br <sub>2</sub>
PtCl <sub>4</sub> .4NH <sub>3</sub>	228,9	[PtCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>
PtCl <sub>4</sub> .2KCl	256,8	K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]
<b>Eletrólitos 1:3 ou 3:1</b>		
LaCl <sub>3</sub>	393,5	-----
CoCl <sub>3</sub> .6NH <sub>3</sub>	431,6	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>
CoBr <sub>3</sub> .6NH <sub>3</sub>	426,9	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Br <sub>3</sub>
CrCl <sub>3</sub> .6NH <sub>3</sub>	441,7	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>
PtCl <sub>4</sub> .5NH <sub>3</sub>	404,0	[PtCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl <sub>3</sub>
<b>Eletrólitos 1:4</b>		
PtCl <sub>4</sub> .6NH <sub>3</sub>	522,9	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>4</sub>

GEARY<sup>2</sup> selecionou e discutiu os principais solventes, os valores limites de toxicidade tolerados e os aspectos negativos que os tornam menos usuais para tais medidas.

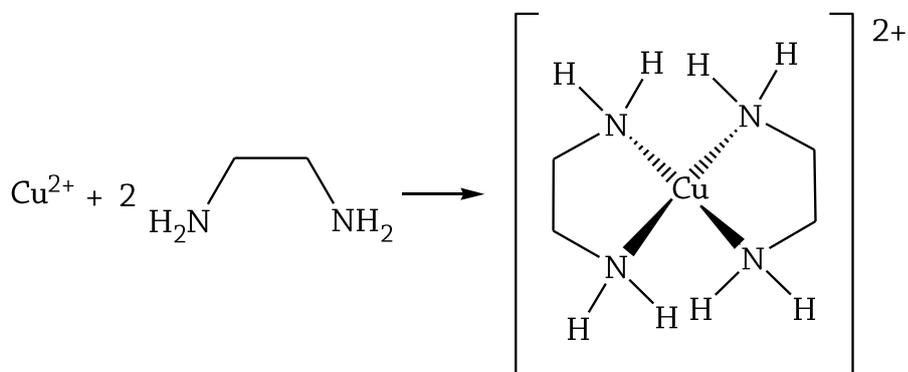
Vários estudos foram realizados com o objetivo de analisar a capacidade coordenante dos solventes orgânicos, em relação ao íon metálico, complexados ou não, uma vez que se torna importante saber se ocorre coordenação do solvente e se neste caso há, ou não, deslocamento de ligantes da esfera interna de coordenação. GEARY propôs que as concentrações das soluções para tais medidas sejam ao redor de milimolares, segundo a revisão feita pelo autor, é possível determinar, para um dado solvente, diferentes tipos de eletrólitos, tais como:

Solvente	Tipos de Eletrólitos			
	1:1	1:2	1:3	1:4
Nitrometano	75 – 95	150 – 180	220 - 260	290 – 330
Nitrobenzeno	20 – 30	50 – 60	70 – 82	90 – 100
Acetona	100 – 140	160 – 200	270 - ?	360 - ?
Acetonitrila	120 – 160	220 – 300	340 – 420	500 - ?
Dimetilformamida	65 – 90	130 – 170	200 – 240	300 - ?
Metanol	80 – 115	160 – 220	290 – 350?	450 - ?
Etanol	35 - 45	70 - 90	120 - ?	160 - ?

<sup>2</sup> GEARY, W.L.; "The use of conductivity measurement in organic solvent for the characterization of coordination compounds"; Coord. Chem. Rev., **7**, 81-122 (1971).

## 1.7 – Classificação Estrutural dos Ligantes

Em alguns complexos, um determinado ligante ocupa mais do que uma das posições de coordenação, isto é, mais de um átomo de um mesmo ligante ligam-se à espécie central (geralmente um metal ou seu íon). Por exemplo, a etilenodiamina forma com o íon cobre(II) o complexo:



Neste complexo, o íon cobre(II) está circundado por quatro grupos  $\text{-NH}_2$ , assim, cada molécula de etilenodiamina está ligada ao íon cobre(II) em dois pontos, portanto, o ligante é chamado de **ligante bidentado**. Forma-se uma estrutura cíclica (neste caso um par de pentaciclos) que é chamada de **quelato**. Os quelatos são mais estáveis que complexos semelhantes com ligantes monodentados, pois a dissociação do complexo envolve a ruptura de duas ligações em vez de uma.

Os ligantes podem ser classificados, segundo o número de átomos doadores presente na estrutura, como:

**monodentado** (somente um átomo doador)

**polidentados** (contém mais de um átomo doador):

**bidentado** (com dois átomos doadores);

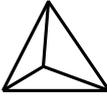
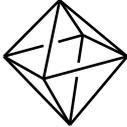
**tridentado** (com três átomos doadores);

**tetradentado** (com quatro átomos doadores);

**pentadentado** (com cinco átomos doadores);

## ESTEREOQUÍMICA DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

A relação espacial entre a espécie central e seus ligantes em um composto de coordenação é conhecida como a **estereoquímica** do complexo. Estereoquímicas diferentes podem ser agrupadas de acordo com o número de coordenação (N.C.) da espécie central. Existem N.C. variando de 2 até 12, porém, aqui, discutiremos apenas dois números de coordenação: 4 e 6, pois são os mais comuns para os íons metálicos de transição. A seguir são mostrados alguns possíveis poliedros de coordenação ao redor do íon metálico.

N.C.	Poliedro	Representação
4	tetraedro	
	quadrado planar	
6	octaedro	
	prisma trigonal	
	antiprisma trigonal	

O arranjo dos ligantes ao redor do íon central é influenciado, também, pelo tamanho do ligante, da natureza do ânion e em alguns casos do procedimento de síntese utilizado. Os principais fatores que influem na distribuição dos ligantes ao redor da espécie central são:

- a repulsão mútua entre os ligantes;
- os impedimentos estéricos dos ligantes polidentados.

Estes fatores revestem-se de importância especial devido à natureza da ligação átomo central-ligante.

### 2.1 - Número de Coordenação 4

Existem duas geometrias comuns associadas com um número de coordenação igual a quatro: **quadrado-planar** e **tetraédrica**.

Os complexos que apresentam a geometria **quadrado-planar** são característicos dos íons de metais de transição com configurações  $d^8$  ou  $s^1d^7$ , como exemplos temos:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{AgF}_4]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Os complexos que apresentam a geometria **tetraédrica** são característicos dos complexos dos metais representativos ou dos metais de transição com **configuração eletrônica diferentes de  $d^8$  ou  $s^1d^7$** , temos como exemplos:  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{MnO}_4]^-$ ,  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

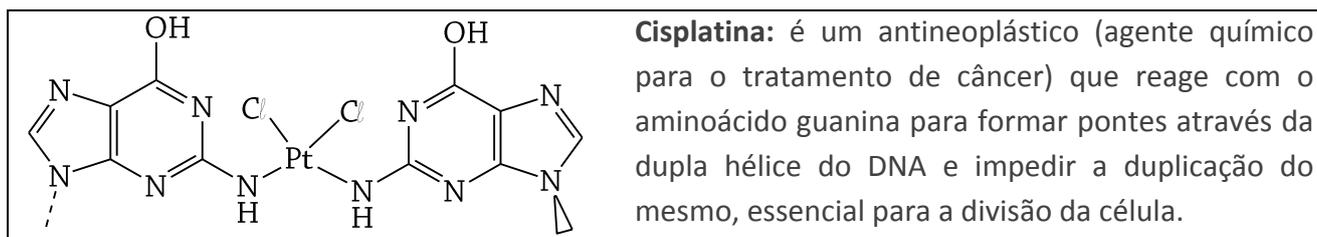
Cada uma destas geometrias permite uma diferente forma de estereoisomerismo. Moléculas de íons poliatômicos que possuem a mesma fórmula molecular, mas diferentes

estruturas são chamadas de isômeros. Quando, além disto, os agregados possuem as mesmas ligações, mas diferem no arranjo espacial destas ligações, são chamados de **estereoisômeros**.

Um tipo importante de estereoisomerismo é possível nos **complexos quadrado-planares**. Considere, por exemplo, os dois estereoisômeros quadrado-planares do  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ , ambos constituindo complexos neutros. Em um destes, as duas moléculas de amônia ocupam um par de vértices adjacentes no quadrado, enquanto os dois cloretos ocupam o outro par, este é denominado isômero **cis**, onde *cis* significa adjacente. O outro é o isômero **trans** (oposto):



Embora estes dois isômeros sejam semelhantes em algumas propriedades, eles diferem significativamente em outras. O isômero *cis*, por exemplo, é utilizado no tratamento de alguns tumores cancerígenos. Por outro lado, o isômero *trans* não apresenta efeitos terapêuticos.



Em um **complexo tetraédrico**, os quatro ligantes ocupam os vértices de um tetraedro regular, portanto, todas as posições são equivalentes, não existindo assim os isômeros *cis* ou *trans*. Porém existe a possibilidade de um novo tipo de estereoisomerismo denominado **enantiomerismo** (uma denominação mais antiga, ainda utilizada, é "**isomeria óptica**"). Duas estruturas que sejam imagens espaciais uma da outra, as quais não são idênticas, são chamadas **enantiômeros**. O enantiomerismo é possível em um complexo tetraédrico que tenha quatro ligantes diferentes ligados ao átomo central.

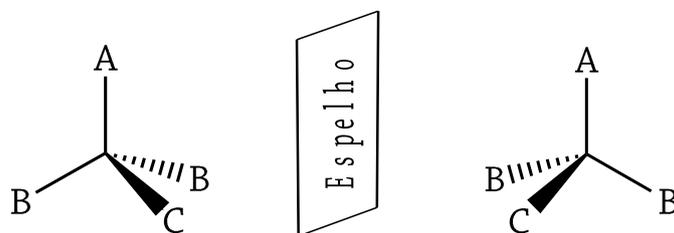


Figura 1. Imagem especular superponível, portanto, idêntica  
Estrutura não quirálca:  $\text{MAB}_2\text{C}$

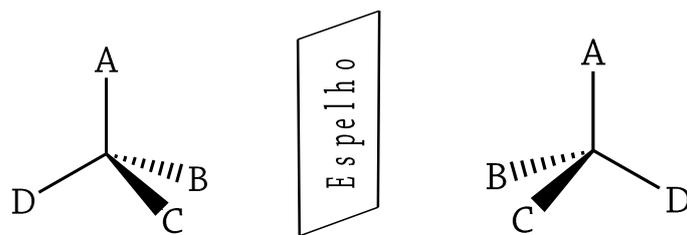


Figura 2. Imagem especular NÃO superponível, portanto, diferentes  
Par quirático: MABCD

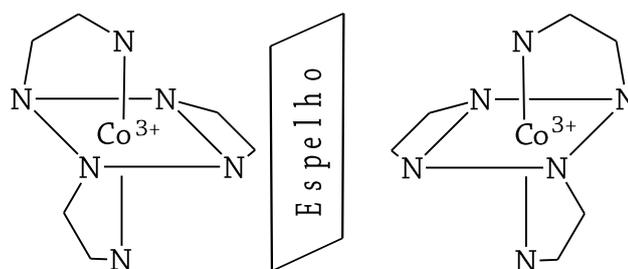


Figura 3. Par enantiomérico – Estruturas não superponível à sua imagem especular: QUIRAL

Quando quatro ligantes distintos são ligados ao átomo central em um complexo, o átomo central é considerado **assimétrico** e toda a estrutura é dita **quirática**. O termo quiral tem origem grega e significa “mão” direita ou esquerda. Cada membro de um par quirático de estruturas química, tais como as esquematicamente ilustradas anteriormente, é denominado um enantiômero (ou isômero óptico).

Os enantiômeros puros, ou em solução, possuem a propriedade de girar o plano da luz polarizada. A figura abaixo mostra esquematicamente um aparelho para medir esta rotação: o polarímetro.

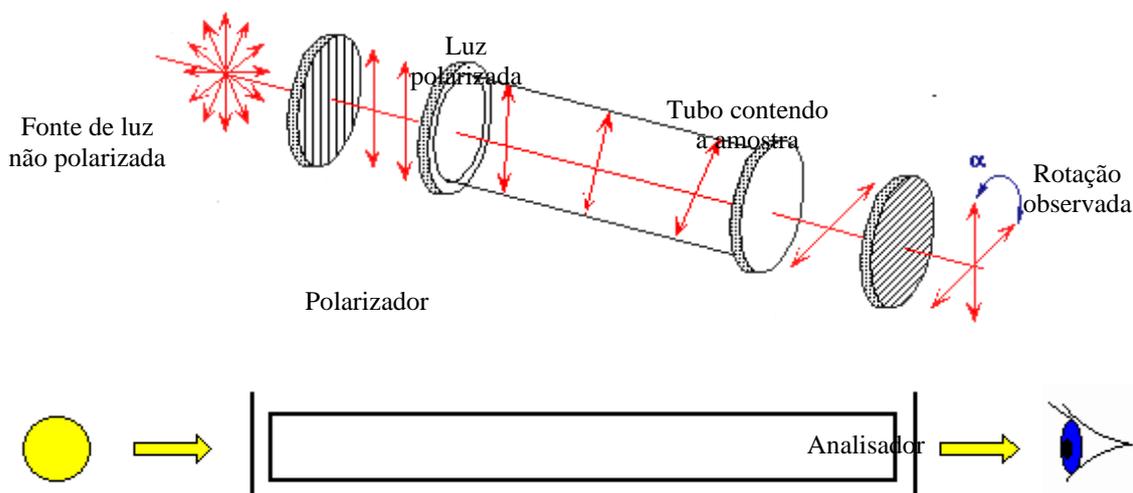


Figura 4. Esquema geral de um polarímetro.

Fonte: <http://www.uhu.es/quimiorq/actopt.html> (site visitado em 09/06/2009)

Polarização das ondas: <http://www.cdcc.sc.usp.br/ondulatoria/polariz.html>

Na luz comum, os campos, elétrico e magnético da radiação eletromagnética vibram em todas as direções perpendiculares à direção de propagação da luz. O diagrama mostra um polarizador que consiste em um filtro que retira toda luz, exceto aquela em que o campo elétrico vibra em um plano (o campo magnético vibra em um plano perpendicular a este). Esta luz polarizada passa através de um tubo contendo a amostra, se todas as espécies presentes possuem a mesma quiralidade, ou se existirem mais espécies de certa quiralidade em relação a de outras, o plano de polarização da luz é girado assim que a luz atravessa a amostra. Outro filtro polarizante, o analisador, pode então ser usado para medir o ângulo de rotação. Substâncias que giram o plano da luz polarizada são chamadas de **ópticamente ativas**.

A síntese de complexos tetraédricos do tipo MABCD é difícil e geralmente conduz à formação de uma mistura dos dois enantiômeros. Ainda pior é que as espécies quirálicas nestes complexos existem quase sempre em um rápido equilíbrio de interconversão, na medida em que as ligações metal-ligante são rapidamente desfeitas e refeitas (os complexos são considerados **lábeis**). Ocorre, portanto, que o enantiomerismo é raramente observado nos complexos tetraédricos simples. Este estereoisomerismo é mais comum em complexos octaédricos e também em muitas moléculas orgânicas contendo átomos de carbono assimétrico.

## 2.2 - Número de Coordenação 6

Nos compostos em que o íon central apresenta número de coordenação seis, o poliedro de coordenação mais comum é o **octaedro**, porém dados experimentais mostram que tais compostos exibem um **prisma trigonal** como forma geométrica do poliedro de coordenação.

Compostos que tenham o íon central com este número de coordenação podem sofrer distorções no estado sólido em função do fator de empacotamento, ou seja, uma compressão ou alongamento ao longo do eixo z.

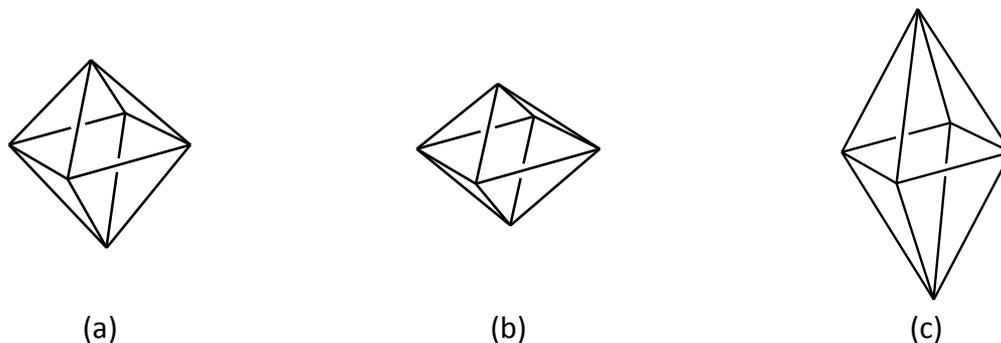


Figura 5. a) octaedro “perfeito”; b) compressão do octaedro; c) alongamento do octaedro

Nos íons hexacoordenados do tipo  $M(L\cdots L)_3$ , onde  $L\cdots L$  indica um ligante bidentado, o poliedro de coordenação ao redor do íon central é descrito como sendo um **antiprisma trigonal** ou um prisma trigonal, como ilustrado na figura abaixo:

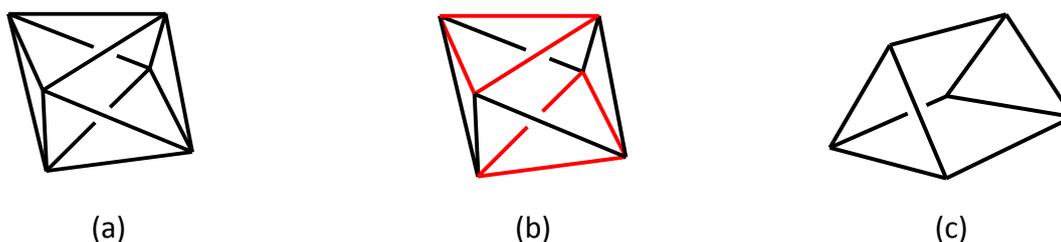
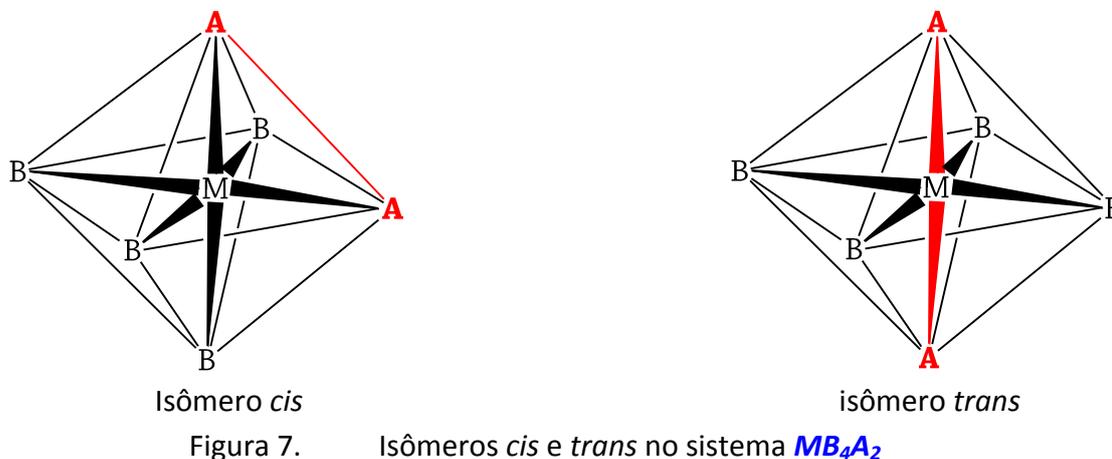
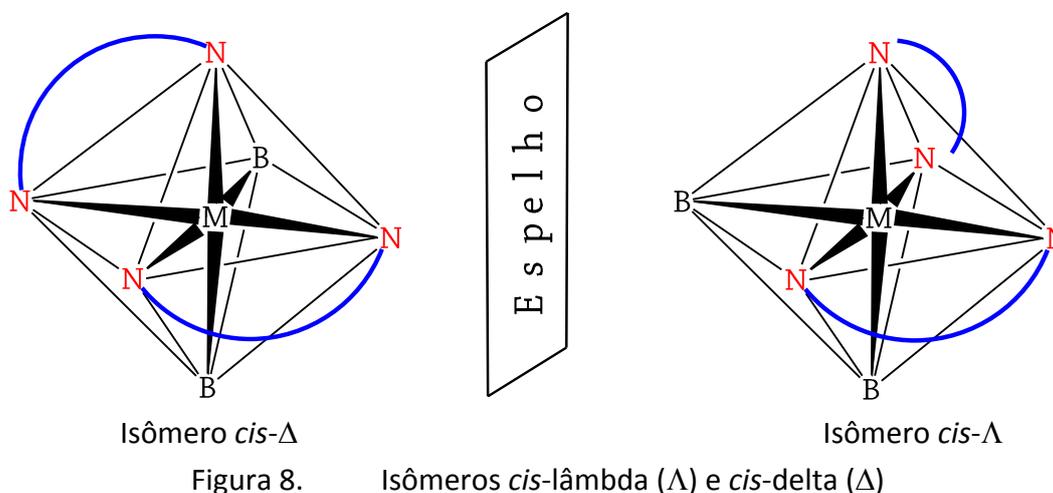


Figura 6. Poliedros de coordenação: a) Octaédrico, b) antiprisma trigonal e c) prisma trigonal

A coordenação octaédrica é a mais comum e permite diversos tipos de estereoisomerismo. A partir do fato que os seis vértices de um octaedro são equivalentes, apenas uma estrutura é possível para complexos dos tipos  $MA_6$  e  $MA_5B$ . Para os complexos tipo  $MB_4A_2$ , contudo, as estruturas *cis* e *trans* podem existir. No isômero *cis* os dois ligantes A ocupam os vértices adjacentes do octaedro; no isômero *trans* estão nos vértices opostos:



Quando temos 1 ou 2 ligantes bidentados, o isômero *cis* poderá apresentar isomeria óptica e teremos os isômeros *cis*-delta ( $\Delta$ ) e *cis*-lâmbda ( $\Lambda$ ). Estes isômeros ópticos também estarão presentes quando houver 3 ligantes bidentado.



Para os complexos do tipo  $MA_3B_3$ , dois isômeros são possíveis, são denominados isômeros *facial* (*fac*) e *meridional* (*mer*):



Figura 9. Isômeros *fac* e *mer*

## NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

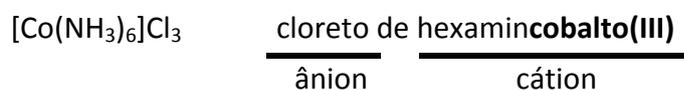
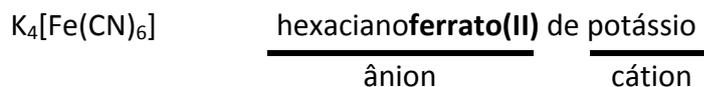
São conhecidos milhares de compostos de coordenação. O método sistemático de denominação desses compostos, a nomenclatura dos compostos, deve proporcionar a informação fundamental sobre a estrutura do composto de coordenação. Qual o metal no complexo? O átomo do metal está na espécie catiônica ou aniônica? Qual o estados de oxidação do metal? Quais são os ligantes? As respostas a essas perguntas são dadas pelas regras da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry* - <http://iupac.org>). São regras que, na essência, generalizam as originalmente propostas por Werner.

Antes da proposição das regras de nomenclatura, em português, para os compostos de coordenação, deve-se estabelecer a formulação correta de tais compostos. Os compostos de coordenação tratados aqui são aqueles que envolvem um elemento central (metal ou não) cercado por ligantes, constituindo a esfera de coordenação. Os complexos podem ser monômeros ou polímeros.

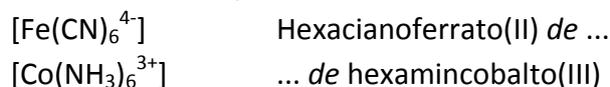
As fórmulas dos compostos de coordenação constituem o meio mais simples de se designar a composição dos complexos. Tais fórmulas também são freqüentemente empregadas para mostrar detalhes estruturais ou aspectos de interesse comparativo, devendo ser escrita da maneira mais conveniente possível. Nos casos gerais a seguinte ordem é recomendada:

- a) Coloca-se primeiro o símbolo do átomo central, seguido das fórmulas ou abreviações dos ligantes iônicos e depois dos ligantes neutros. A fórmula do complexo é depois encerrada entre colchetes, colocando-se como expoente sua carga, quando se tratar de espécie iônica.
- b) Dentro de cada classe de ligante, as espécies são colocadas em ordem alfabética (sem levar em conta os prefixos que indicam as quantidades dos ligantes) em relação ao símbolo do átomo ligante. Exemplos:  $[\text{CoN}_3(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ;  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ ;  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ ;  $[\text{CoH}(\text{N}_2)\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_3]$ ;  $[\text{OsCl}_5\text{N}]^{2-}$
- c) Os sinais, *parênteses*, *chave* e *colchetes*, devem ser empregados nesta ordem, ou seja, [ { ( ) } ], para englobar um conjunto de grupos idênticos e para evitar confusões nas fórmulas. Os ligantes com mais de um átomo são colocados sempre entre parênteses (ou chaves) nas fórmulas dos compostos de coordenação.

1) Nos nomes dos compostos de coordenação, o nome do ânion deve preceder o do cátion e o átomo central é citado após o(s) do(s) ligante(s):



2) O nome do complexo - aniônico, catiônico ou neutro - tem duas partes que se escrevem uma seguida à outra, com a preposição **de** mediana. Os ligantes comparecem primeiro e o átomo metálico depois.



3) Os ligantes são identificados por um nome precedido por prefixo grego que dá o número de unidades do ligante ligadas ao átomo. A ordem da nomeação dos ligantes é a alfabética (sem levar em conta os prefixos).

a) Os ligantes aniônicos têm os nomes terminados em **o**.

Nome do Ânion	Fórmula	Nome do Ligante
Brometo	$\text{Br}^-$	Bromo
Carbonato	$\text{CO}_3^{2-}$	Carbonato
Cianeto	$\text{CN}^-$	Ciano
Cloreto	$\text{Cl}^-$	Cloro
Fluoreto	$\text{F}^-$	Fluoro
Hidrogenoperóxido	$\text{HO}^{2-}$	Hidrogenoperoxo
Hidrogenossulfeto	$\text{HS}^-$	Mercapto
Hidróxido	$\text{OH}^-$	Hidroxio
Metóxido	$\text{H}_3\text{CO}^-$	Metoxio
Oxalato	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato
Óxido	$\text{O}^{2-}$	Oxo
Sulfato	$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfato
Sulfeto	$\text{S}^{2-}$	tio

Para os ligantes  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}_2\text{N}^-$ ,  $\text{HN}^{2-}$  e  $\text{N}^{3-}$  a denominação usual, hidreto, amideto, imideto e azoteto, respectivamente, é preferível em relação a hidro, amido, imido ou azido, por razões de ambiguidade. Observa-se que, em português, os nomes dos haletos coordenados, com exceção do  $\text{F}^-$ , correspondem aos nomes dos elementos: cloro, bromo e iodo.

Ligantes aniônicos contendo prefixos numéricos (como trifosfato), assim como os tio-, seleno- e teluro- derivados dos oxi-ânions (como tiosulfato), devem ser colocados entre parênteses. Exemplos:

$K[AuS(S_2)]$	dissulfetotioaurato(III) de potássio
$[Ru(HSO_3)_2(NH_3)_4]$	tetraaminbis(hidrogenossulfito)rutênio(II)
$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$	bis(tiosulfato)argentato(I) de sódio
$K_2[OsCl_5N]$	pentacloronitretoosmato(VI) de potássio
$[CoH(N_2)\{(C_6H_5)_3P\}_3]$	dinitrogênio(hidreto)tris(trifenilfosfina)cobalto(I)

b) Os ligantes neutros têm em geral o nome da molécula. Há exceções importantes:

Molécula	Fórmula	Nome do Ligante
Água	$H_2O$	Aqua
Amônia	$NH_3$	Amin
Monóxido de Carbono	$CO$	Carbonil
Monóxido de nitrogênio	$NO$	Nitrosil

c) Os prefixos que indicam o número de ligantes são:

- mono (1 ligante - geralmente omitido)
- di (2 ligantes)
- tri (3 ligantes)
- tetra (4 ligantes), etc.

d) Quando o nome do ligante também tem prefixo numérico, o número de ligantes é identificado por: *bis* (2), *tris* (3), *tetraquis* (4), *pentaquis* (5), *hexaquis* (6), etc.



e) Uso de parênteses, chaves e colchetes nos nomes dos complexos: A justaposição de nomes pode prejudicar a clareza ou conduzir a formas incorretas do ponto de vista ortográfico. Por exemplo:



Neste caso a colocação de parênteses em metilamina torna-se imprescindível para evitar a ambigüidade com triclorometilamina ( $Cl_3NCH_3$ ), portanto, o nome correto deste complexo é: **diamintricloro(metilamina)cobalto(III)**.



Neste exemplo existem duas letras **h** no interior do nome e uma letra **r** precedida de vogal, o que está em desacordo com as regras de ortografia da língua portuguesa. A forma correta *implicaria* na supressão dos **h** e na duplicação do **r**, ou seja: diamindiidrogenofosfatodihidroxirutenato(III). É preferível, entretanto, por uma questão de clareza, preservar a identidade dos constituintes através de parênteses: **diaminbis(hidrogenofosfato)di(hidroxi)rutenato(III)**.

f) As seguintes recomendações se aplicam ao uso das abreviações:

- i. Quando se tratar de publicações, o significado de cada abreviação deve ser escrito por extenso. Exemplo: *en* para etilenodiamina.

- ii. As abreviações devem ser curtas, não mais que quatro letras e não devem conter hífens. Exemplo: *phen* e não *o-phen* (para 1,10-fenantrolina).
- iii. Deve-se procurar evitar confusões com abreviações comumente aceitas, tais como Me (metil), Et (etil), Ph (fenil), etc.
- iv. Com exceção de algumas abreviações do tipo H<sub>4</sub>edta, H<sub>2</sub>ox e L (ligante), todas as abreviações devem ser feitas com letras minúsculas. A abreviação genérica para metal é **M**, para íons lantanídeos é **Ln** e para os íons actinídeos é **An**.

As seguintes abreviações são as mais comumente utilizadas:

Abreviação	Nome	Fórmula/Estrutura
Hacac	Acetilacetona	
acac	acetilacetonato	
H <sub>4</sub> edta	ácido etilenodiamintetraacético	
dmg	dimetilgloximato	
H <sub>2</sub> dmg	dimetilgloxima	
ox	oxalato	
py	piridina	
bipy	2,2'-bipiridina	
phen	1,10-fenantrolina	

Abreviação	Nome	Fórmula/Estrutura
en	1,2-diaminoetano (etilenodiamina)	
dien	dietilenotriamina	
tren	2,2',2''-triaminotrietilamina	
trien	trietilenotetraamina	
gly	glicinato	
dtox	ditioamida	
dmsO	dimetilssulfóxido	
dmf	dimetilformamida	
ur	uréia	

4) A identificação do metal se faz pelo nome do átomo de metal quando o complexo é neutro ou catiônico, ou pelo nome do átomo de metal com a terminação **ato** quando o complexo for aniônico, algumas exceções são:

Nome em Português	Nome em Latim	Nome do ânion
Chumbo (Pb)	Plumbum	Plumbato
Cobre (Cu)	Cuprum	Cuprato
Estanho (Sn)	Stannum	Estanato
Ferro (Fe)	Ferrum	Ferrato

Ouro (Au)

Aurum

**Aurato**

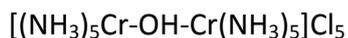
Prata (Ag)

Argentum

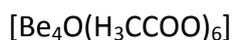
**Argentato**

5) Nos complexos binucleares ou polinucleares, os ligantes que funcionam como *conectivos* ou *pontes* entre dois ou mais átomos centrais são indicados pela letra grega  $\mu$ , como um prefixo do nome do ligante, separado por hífen. Dois ou mais ligantes de conexão são indicados por di- $\mu$ , tri- $\mu$ , etc. Para uma espécie que liga mais de dois átomos centrais, o número de átomos ligados é indicado como um subíndice da letra (por exemplo,  $\mu_3$ ).

Exemplos:

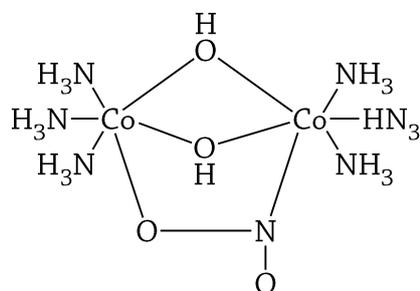


Cloreto de  $\mu$ -hidroxobis[pentaaminocrômio(III)]

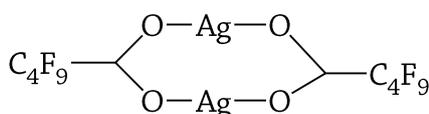


Hexa- $\mu$ -(acetato-O,O')-  $\mu_4$ -oxotetraberílio(II)

Para grupos de conexão ligados a dois centros através de átomos coordenantes diferentes, os símbolos desses átomos são especificados após o nome do ligante.



íon hexaamindi- $\mu$ -hidroxo- $\mu$ -(nitro-O,N)dicobalto(III)



bis( $\mu$ -nonafluorovalerato-O,O')diprata(I)

Referência:

Ferreira, A.M.C.; Toma, H.E. & Massabni, A.; "Nomenclatura de Compostos de Coordenação: Uma Proposta Simplificada"; Química Nova **7**, 9-15 (1984).

## Bibliografia

- 1 - Ballhausen, C.J.; "Introduction to Ligand Field Theory"; McGraw-Hill (1966).
  - 2 - Barros, H.L.C.; "Química Inorgânica - Uma Introdução"; Editora UFMG (1992).
  - 3 - Basolo, F. & Jonson, R.; "Química de los Compuestos de Coordinación"; Reverté (1980).
  - 4 - Cotton, F.A.; "Chemical Application of Group Theory"; Second Edition - Wiley (1971).
  - 5 - Cotton, F.A. & Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry"; Fifth Edition - Wiley Interscience (1988).
  - 6 - Cotton, F.A. & Wilkinson, G.; "Química Inorgânica Avanzada"; Editorial Limusa (1978).
  - 7 - Cross, A.D. & Alan Jones, R.; "Introduction to Practical Infra-red Spectroscopy" Butterworths (1969).
  - 8 - Day, M.C. & Selbin, J.; "Theoretical Inorganic Chemistry"; Second Edition - Van Nostrand Reinhold (1969).
  - 9 - Dorian, P.B.; "Symmetry in Inorganic Chemistry"; Addison-Wesley (1965).
  - 10 - Douglas, B.; McDaniel, D.H. & Alexander, J.J.; "Concepts and Models of Inorganic Chemistry" J. Wiley (1983).
  - 11 - Drago, R.S.; "Physical Methods in Inorganic Chemistry"; Van Nostrand (1965).
  - 12 - Figgis, B.N.; "Introduction to Ligand Field"; Interscience (1966).
  - 13 - Giesbrecht, E.; "Experiência de Química - Técnicas e Conceitos Básicos - PEQ Projetos de Ensino de Química"; Ed. Moderna (1979).
  - 14 - Gray, H.B.; "Electron and Chemical Bonding"; W. Benjamin (1965).
  - 15 - Greenwood, N.N. & Earnshaw, A.; "Chemistry of the Elements"; Pergamon (1984).
  - 16 - Harvey, K.B. & Porter, G.B.; "Introduction to Physical Inorganic Chemistry"; Addison Wesley (1963).
  - 17 - Heslop, R.B. & Robinson, P.L.; "Inorganic Chemistry"; Elsevier Sequoia (1967).
  - 18 - Huheey, J.E.; Keiter, A.A.; & Keiter, R.L.; "Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity"; Fourth Edition - Harper Collins College Publishers (1993).
  - 19 - Jolly, W.L.; "A Química dos Não Metais"; Edgard Blücher (1966).
  - 20 - Jolly, W.L.; "Modern Inorganic Chemistry"; McGraw-Hill International Editions (1986).
  - 21 - Jones, C.J.; "A Química dos Elementos dos Blocos d e f"; Bookman Cia Editora, São Paulo (2002).
  - 22 - Lee, J.D.; "Química Inorgânica - Um Novo Texto Conciso"; Edgard Blücher (1977).
  - 23 - Lever, A.B.P.; "Inorganic Electronic Spectroscopy"; Elsevier (1984).
  - 24 - Mahan, V.H.; "Química - Um Curso Universitário"; Edgard Blücher (1972).
  - 25 - Ohlweiler, O.A.; "Química Inorgânica"; Vol. 1 e 2; Ed. Edgard Blücher (1973).
  - 26 - Phillips, C.S.G. & Willans, R.J.P.; "Inorganic Chemistry"; Vol. 1 e 2; Oxford (1965).
  - 27 - Purcell, K.F. & Kotz, J.C.; "Inorganic Chemistry"; W.B. Saunders (1979).
  - 28 - Shriver, D.F.; Atkins, P.W. & Langford, C.H.; "Inorganic Chemistry"; Oxford University (1998)
-

## TEORIA DO CAMPO CRISTALINO (TCC)

A Teoria do Campo Cristalino (TCC) postula que a única interação existente entre o íon central e os ligantes é de natureza eletrostática, pois os ligantes são considerados cargas negativas ou dipolos pontuais que repelem os elétrons dos orbitais  $d$  do íon metálico. Esta interação eletrostática, metal-ligante, remove parcialmente a degeneração dos cinco orbitais  $d$ , que existem no íon metálico isolado, ocasionando o desdobramento destes orbitais em conjuntos com diferentes energias.

**Sistema Octaédrico**

Neste sistema, seis pontos de cargas negativas, representando os ligantes, são colocados em um arranjo octaédrico ao redor do íon central. Estes ligantes interagem fortemente com os orbitais  $d$  do íon metálico, porém, com diferentes magnitudes.

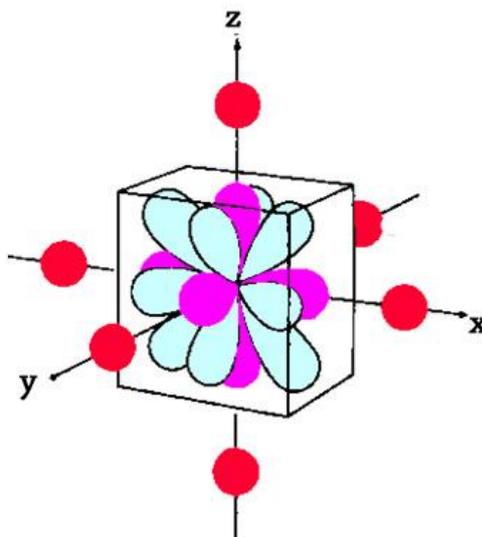


Figura 10. Aproximação de seis ligantes ao redor de um íon metálico

Os elétrons nos diferentes orbitais  $d$  do íon metálico, interagem com os ligantes em diferentes magnitudes, ou seja, os elétrons dos orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  estão concentrados próximos aos ligantes, ao longo dos eixos cartesianos, enquanto que os elétrons nos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  estão concentrados nas regiões situadas entre os ligantes. Como resultado, os elétrons nos orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  são repelidos pelas cargas negativas dos ligantes, dando origem ao nível eletrônico  $e_g$ , com maior energia em relação à energia dos orbitais  $d$  do íon livre, enquanto que os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  formarão o novo nível eletrônico, de menor energia,  $t_{2g}$  :

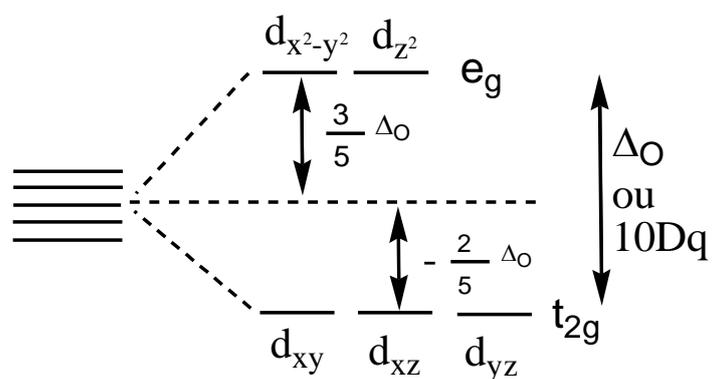


Figura 11. Desdobramento dos cinco orbitais  $d$  em um campo octaédrico

A diferença de energia entre os níveis  $e_g$  e  $t_{2g}$ , qualquer que seja seu valor, é definida como **10 Dq** (ou  $\Delta_o$  no caso de um arranjo octaédrico) e denomina-se **desdobramento do campo cristalino**.

O valor numérico da energia, que corresponde a 10 Dq, é uma medida da força do campo eletrostático. Este valor é determinado a partir de dados espectrais.

## Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC)

Considerando o caso mais simples de um complexo, configuração eletrônica do íon metálico igual a  $d^1$ ,  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , a energia necessária para promover o elétron do estado fundamental ( $t_{2g}$ ) para o estado excitado ( $e_g$ ),  $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$ , é por definição  $10 Dq$ , e seu valor pode ser obtido através do **espectro de absorção na região do Ultra-violeta / Visível (UV-VIS)** do complexo (Figura 3).

O espectro de absorção desta amostra revela que a transição ocorre em um máximo de  $20300 \text{ cm}^{-1}$  (493 nm), o qual corresponde a  $243 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

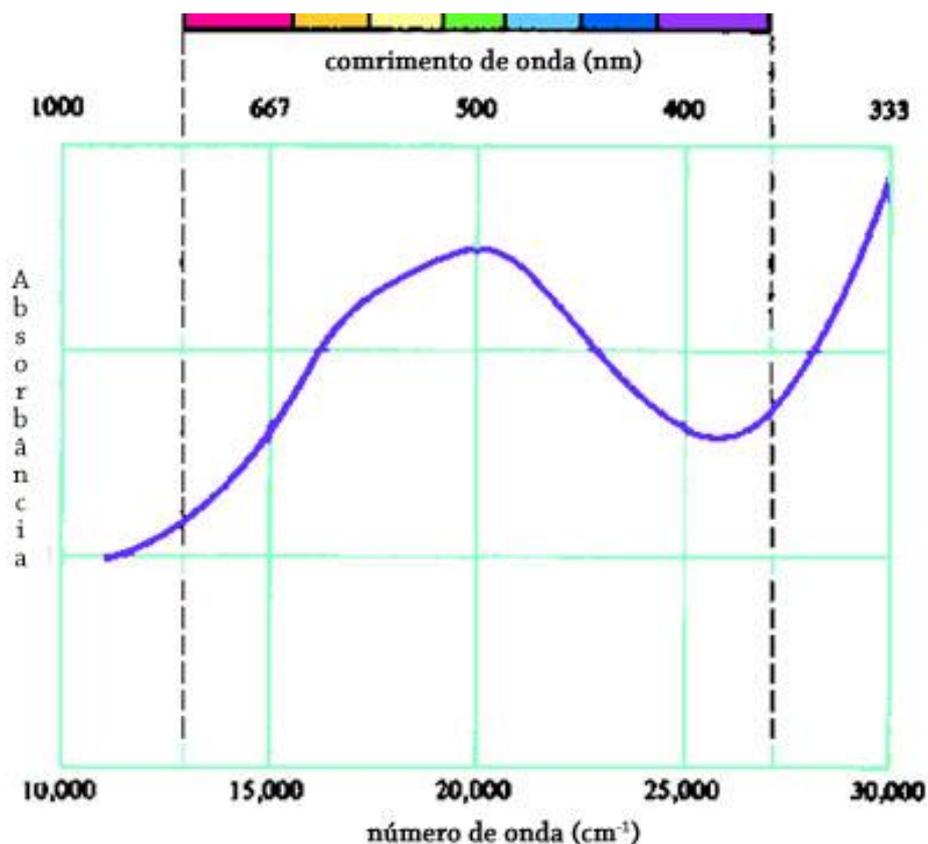
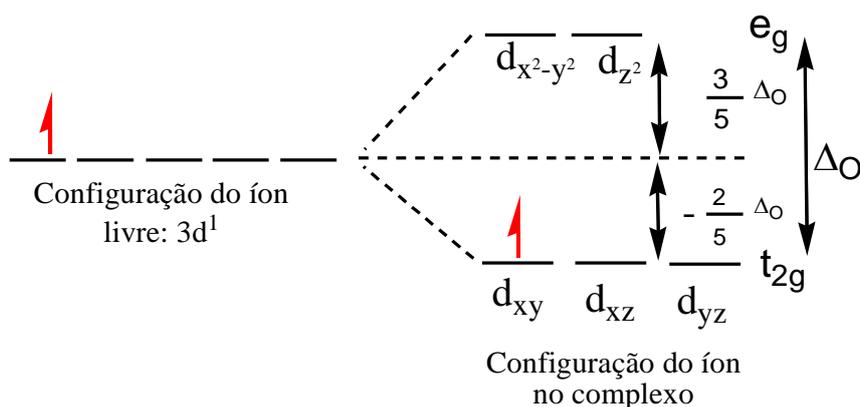


Figura 12. Espectro de absorção do complexo  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,

Como a configuração eletrônica do íon  $\text{Ti}^{3+}$  é  $[\text{Ar}]3d^1$ , teremos a seguinte distribuição eletrônica deste íon metálico no complexo:



Este único elétron, do íon  $Ti^{3+}$ , poderá ocupar qualquer orbital no nível  $t_{2g}$ , ou seja,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$ , pois estes três orbitais possuem a mesma energia. Como cada orbital do nível  $t_{2g}$  contribui com  $2/5$  da energia total do desdobramento ( $10 Dq$  ou  $\Delta_o$ ) e temos apenas um elétron neste nível, a EECC será:

*Observe que o sinal é negativo (-2/5), pois o nível eletrônico  $t_{2g}$  está abaixo do nível eletrônico do íon livre.*

$$EECC = (1) \cdot \left(-\frac{2}{5}\right) \Delta_o$$

$$EECC = (1) \cdot \left(-\frac{2}{5}\right) 243 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$EECC = -97,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ou em termos da medida em  $cm^{-1}$ , teremos ( **$cm^{-1}$  NÃO é unidade de energia**):

$$EECC = (1) \cdot \left(-\frac{2}{5}\right) \Delta_o$$

$$EECC = (1) \cdot \left(-\frac{2}{5}\right) 20300 \text{ cm}^{-1}$$

$$EECC = -8120 \text{ cm}^{-1}$$

Qual o significado destes valores ?

R.: Com a aproximação dos seis ligantes (seis moléculas de água) ao redor do íon  $Ti^{3+}$ , ocorreu o desdobramento dos orbitais d, com isto, a energia da nova configuração eletrônica ( $t_{2g}^1$ ), comparada à energia da configuração eletrônica deste íon no estado livre ( $d^1$ ), é menor em  $97,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ou  $8120 \text{ cm}^{-1}$ , ou seja, a nova configuração eletrônica do íon  $Ti^{3+}$  é mais estável em  $8120 \text{ cm}^{-1}$  quando comparada à configuração eletrônica do íon  $Ti^{3+}$  livre.

Para um complexo, cuja configuração eletrônica do íon central seja  $d^2$ :

$$EECC = (2) \cdot \left(-\frac{2}{5}\right) \Delta_o$$

$$EECC = -\frac{4}{5} \Delta_o \text{ ou } -0,8\Delta_o$$

Para uma configuração  $d^3$ :

$$EECC = (3) \cdot \left(-\frac{2}{5}\right) \Delta_o$$

$$EECC = -\frac{6}{5} \Delta_o \text{ ou } -1,2\Delta_o$$

Nestes casos a regra de Hund é obedecida, ou seja, cada elétron ocupa um orbital de mesma energia. Para uma configuração  $d^4$ , há, em princípio, duas alternativas (Figura 4):

a) a regra de Hund continua sendo obedecida e o quarto elétron ocupará um orbital do nível  $e_g$ ;

b) a regra de Hund deixa de prevalecer e o quarto elétron será emparelhado em um dos orbitais do nível  $t_{2g}$ .

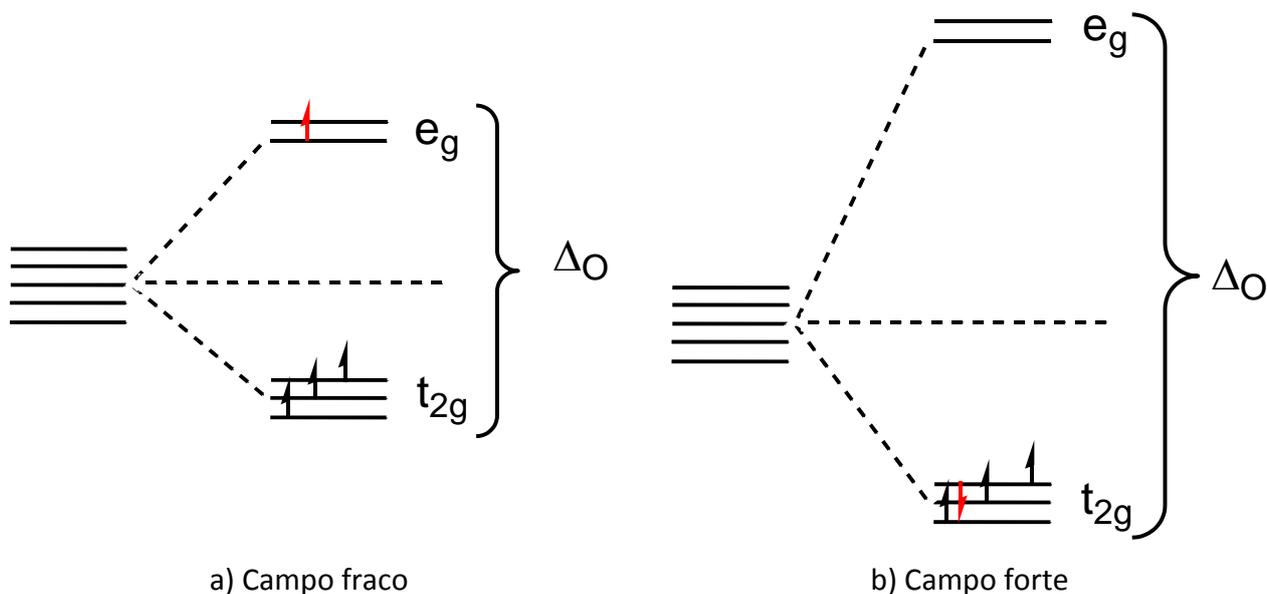


Figura 13. Distribuição de quatro elétrons em um campo octaédrico a) fraco e b) forte.

Estas duas alternativas estão associadas ao valor de  $\Delta_o$  e de  $P$  (**energia necessária para forçar o emparelhamento dos elétrons em um mesmo orbital**).

Caso  $\Delta_o < P$  teremos uma situação de **campo fraco (complexo de spin-alto)** e os elétrons ocuparão os orbitais  $e_g$ .

Portanto, para as configurações  $d^4$  e  $d^5$  teremos:

$$t_{2g}^3 e_g^1 \Rightarrow \text{EECC} = \left[ 3x \left( -\frac{2}{5} \right) + 1x \left( +\frac{3}{5} \right) \right] \Delta_o \Rightarrow \text{EECC} = -\frac{3}{5} \Delta_o \text{ ou } -0,6\Delta_o$$

$$t_{2g}^3 e_g^2 \Rightarrow \text{EECC} = \left[ 3x \left( -\frac{2}{5} \right) + 2x \left( +\frac{3}{5} \right) \right] \Delta_o \Rightarrow \text{EECC} = \frac{0}{5} \Delta_o \text{ ou } 0,0\Delta_o$$

Se  $\Delta_o > P$  teremos uma situação de **campo forte (spin-baixo)** e os elétrons ocuparão os orbitais  $t_{2g}$ .

Portanto, para as configurações  $d^4$  e  $d^5$  teremos:

$$t_{2g}^4 e_g^0 \Rightarrow \text{EECC} = \left[ 4x \left( -\frac{2}{5} \right) + 0x \left( +\frac{3}{5} \right) \right] \Delta_o \Rightarrow \text{EECC} = -\frac{8}{5} \Delta_o \text{ ou } -1,6\Delta_o + P$$

$$t_{2g}^5 e_g^0 \Rightarrow \text{EECC} = \left[ 5x \left( -\frac{2}{5} \right) + 0x \left( +\frac{3}{5} \right) \right] \Delta_o \Rightarrow \text{EECC} = -\frac{10}{5} \Delta_o \text{ ou } -2,0\Delta_o + 2P$$

Tabela 3. Efeito do campo cristalino para um complexo octaédrico:

Campo Fraco	Campo Forte
-------------	-------------

$d^n$	Configuração	Nº Elétrons Desemparelhados	EECC	Configuração	Nº Elétrons Desemparelhados	EECC
$d^1$	$t_{2g}^1$	1	$-0,4 \Delta_o$	$t_{2g}^1$	1	$-0,4 \Delta_o$
$d^2$	$t_{2g}^2$	2	$-0,8 \Delta_o$	$t_{2g}^2$	2	$-0,8 \Delta_o$
$d^3$	$t_{2g}^3$	3	$-1,2 \Delta_o$	$t_{2g}^3$	3	$-1,2 \Delta_o$
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$-0,6 \Delta_o$	$t_{2g}^4$	2	$-1,6 \Delta_o + P$
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0,0 \Delta_o$	$t_{2g}^5$	1	$-2,0 \Delta_o + 2P$
$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-0,4 \Delta_o$	$t_{2g}^6$	0	$-2,4 \Delta_o + 2P$
$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-0,8 \Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$-1,8 \Delta_o + P$
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-1,2 \Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-1,2 \Delta_o$
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-0,6 \Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-0,6 \Delta_o$
$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0,0 \Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0,0 \Delta_o$

Tabela 4. Energia de Emparelhamento para Alguns Íons Metálicos

	Íon	$P [ \text{kJ mol}^{-1} (\text{cm}^{-1}) ]$
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	244,3 (20425)
	$\text{Mn}^{3+}$	301,6 (25215)
$d^5$	$\text{Cr}^+$	211,6 (17687)
	$\text{Mn}^{2+}$	285,0 (23825)
	$\text{Fe}^{3+}$	357,4 (29875)
$d^6$	$\text{Mn}^+$	174,2 (14563)
	$\text{Fe}^{2+}$	229,1 (19150)
	$\text{Co}^{3+}$	282,6 (23625)
$d^7$	$\text{Fe}^+$	211,5 (17680)
	$\text{Co}^{2+}$	250,0 (20800)

### 6.3 – Fatores que Afetam a Magnitude do $10Dq$

#### ***Estado de Oxidação do Íon Metálico***

A magnitude de  $\Delta$  aumenta com o aumento da carga iônica do metal, pois este, apresentando uma carga positiva maior, atrairá os ligantes aniônicos ou polares mais fortemente, aumentando assim a interação eletrostática entre eles e os elétrons nos orbitais d.

### ***Natureza do Íon Metálico***

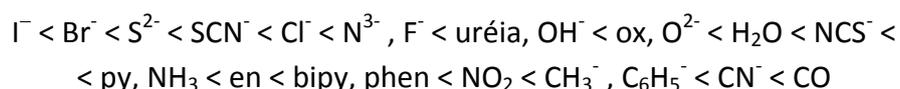
A magnitude de  $\Delta$  aumenta significativamente quando se passa de um período para outro, em uma mesma família, ou seja,  $3d < 4d < 5d$ . Um importante resultado desta tendência é que os compostos de coordenação dos metais dos segundo e terceiro períodos da Tabela Periódica apresentam a grande facilidade de formarem complexos de spin-baixo em relação aqueles da primeira série de transição.

### ***Número e Geometria dos Ligantes***

A magnitude de  $\Delta$  depende do número de ligantes e se seu arranjo em torno da espécie central. Em princípio, quanto maior o número de ligantes, mais forte será o campo. Como foi visto, um complexo com geometria tetraédrica apresenta um valor de  $\Delta_t$  de aproximadamente 50% do valor de  $\Delta_o$  (de um complexo octaédrico).

### ***Natureza dos Ligantes***

Diferentes ligantes influenciam diferentemente no grau de desdobramento dos orbitais  $d$ . Experimentalmente, foi possível ordenar um grande número de ligantes de acordo com os valores de  $\Delta$ . A série obtida recebeu o nome de ***Série Espectroquímica***:



## **6.4 – Sistema Tetragonal (Efeito Jahn – Teller)**

Quando a distância metal-ligante, segundo o eixo  $z$ , é diferente das distâncias segundo os outros dois eixos ( $x$  e  $y$ ), diz-se que o complexo sofreu uma ***distorção tetragonal*** da geometria octaédrica, isto é observado se a configuração eletrônica do estado fundamental de um complexo é orbitalmente degenerada e assimetricamente preenchida, o complexo sofrerá distorção, removendo a degenerescência e alcançando uma energia menor.

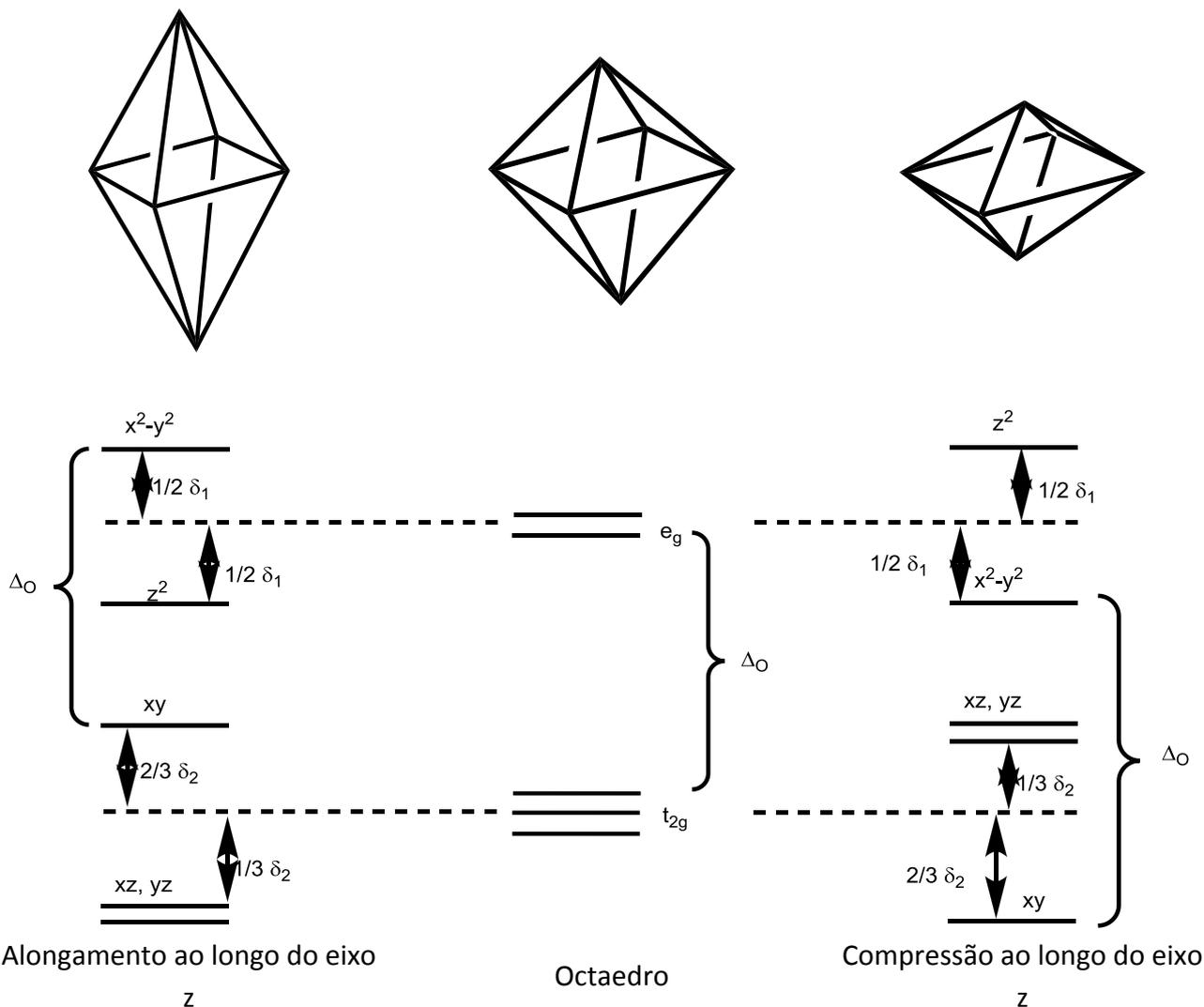


Figura 14. Alteração das energias dos orbitais  $d$ , em uma geometria octaédrica, em função da distorção tetragonal.  $\Delta_o \gg \delta_1 > \delta_2$

Tabela 5. Configurações eletrônicas dos íons metálicos que apresentam o efeito Jahn-Teller:

$d^1$	Sim
$d^2$	Sim
$d^3$	Não
$d^4$	Sim (Spin Alto)
	Sim (Spin Baixo)
$d^5$	Não (Spin Alto)
	Sim (Spin Baixo)
$d^6$	Sim (Spin Alto)
	Não (Spin Baixo)
$d^7$	Sim (Spin Alto)
	Sim (Spin Baixo)
$d^8$	Não
$d^9$	Sim

## 6.5 – Complexos Quadrado-Planar

O se remover os dois ligantes ao longo do eixo z, de um sistema octaédrico, chegamos facilmente em um sistema quadrado-planar (Figura 6).

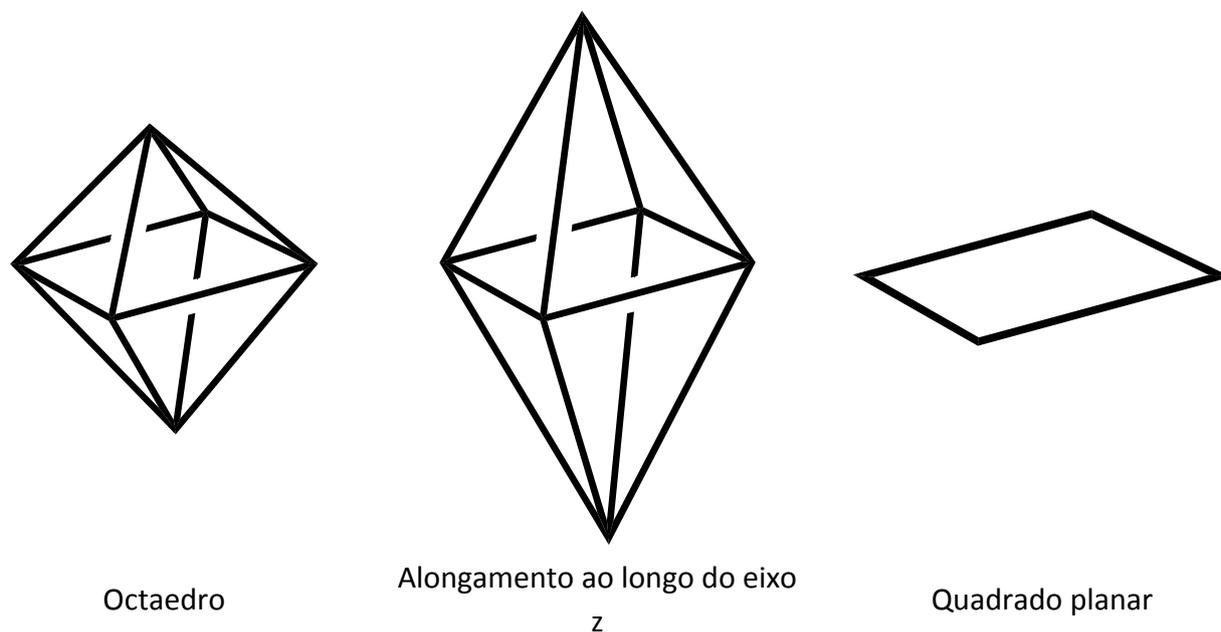


Figura 15. Representação de um sistema quadrado-planar, a partir de um sistema octaédrico

Os quatro ligantes de um arranjo quadrado-planar produzem o desdobramento apresentado na Figura 7 para os orbitais  $d$ , com o orbital  $d_{x^2-y^2}$  localizado acima de todos os outros orbitais, pois este arranjo torna-se energeticamente favorável quando existem oito elétrons  $d$  e o campo cristalino é forte o suficiente para favorecer um complexo de spin baixo.

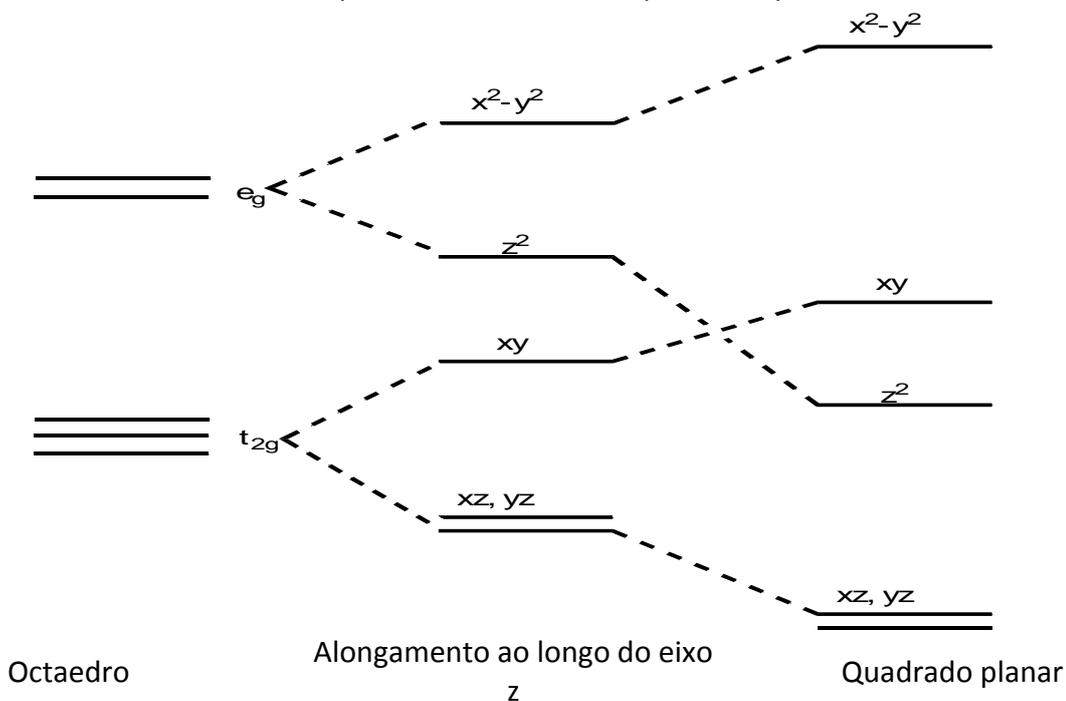


Figura 16. Desdobramento do campo cristalino nos sistemas: octaédrico, alongamento em z e quadrado-planar

## 6.6 – Sistema Tetraédrico

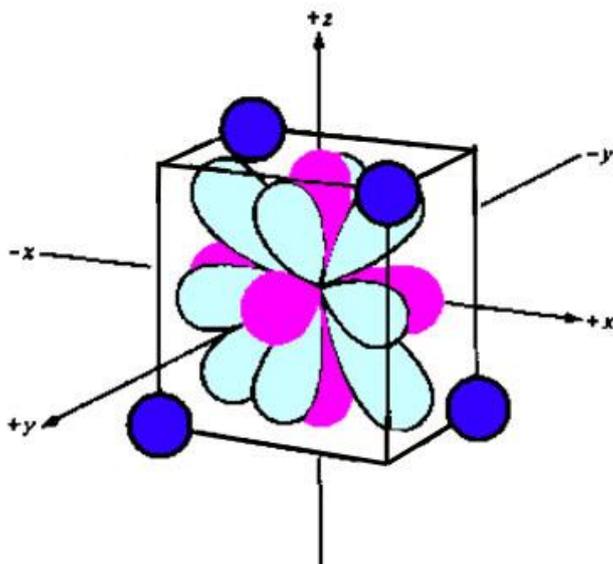


Figura 17. Aproximação de quatro ligantes ao redor de um íon metálico em um campo tetraédrico

Um campo cristalino tetraédrico desdobra os orbitais  $d$  em dois conjuntos (Figura 9):

- Nível  $e$ , de menor energia, contendo os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ ;
- Nível  $t_2$ , de maior energia, contendo os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ .

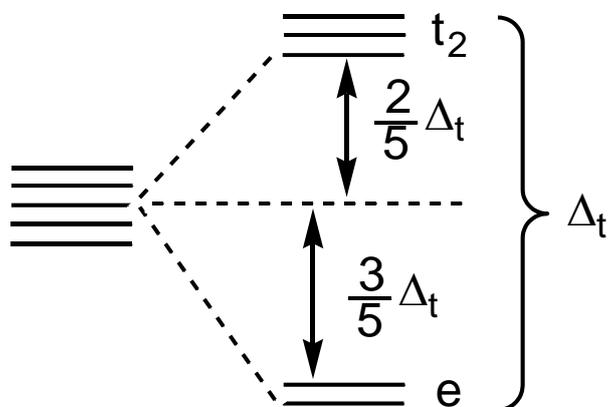


Figura 18. Desdobramento dos orbitais  $d$  em um campo tetraédrico

O desdobramento do campo cristalino em um complexo tetraédrico ( $\Delta_t$ ) é menor que o  $\Delta_o$ , pois o número de ligantes é menor e nenhum deles está orientado diretamente para os orbitais  $d$  do íon metálico. O valor de  $\Delta_t \approx \frac{4}{9}\Delta_o$  e a energia de emparelhamento é sempre menor que  $\Delta_t$ , ocasionando complexos de spin alto para o sistema tetraédrico.

# UNIDADE 6

## TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

### 7 – Introdução

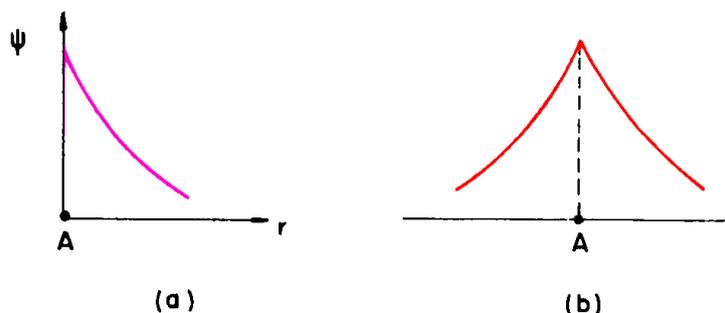
A Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) constitui uma alternativa para se ter uma visão da ligação química. De acordo com este enfoque, todos os elétrons de valência têm uma influência na estabilidade da molécula. (Elétrons dos níveis inferiores também podem contribuir para a ligação, mas para muitas moléculas simples o efeito é demasiado pequeno.) Além disso, a TOM considera que os orbitais atômicos, OAs, do nível de valência, deixam de existir quando a molécula se forma, sendo substituídos por um novo conjunto de níveis energéticos que correspondem a novas distribuições da nuvem eletrônica (densidade de probabilidade). Esses novos níveis energéticos constituem uma propriedade da molécula como um todo e são chamados, conseqüentemente de **orbitais moleculares (OM)**.

O cálculo das propriedades dos orbitais moleculares é feito comumente assumindo que os OAs se combinam para formar OMs. As funções de onda dos orbitais atômicos são combinados matematicamente para produzir as funções de onda dos OMs resultantes. O processo é remanescente da mistura de orbitais atômicos puros para formar orbitais híbridos, exceto que, na formação de orbitais moleculares, orbitais atômicos de mais de um átomo são combinados ou misturados. Como no caso da hibridização, o número de orbitais novos formados é igual ao número de orbitais atômicos originários da combinação.

Da mesma maneira que nos orbitais atômicos, estamos interessados em dois aspectos moleculares:

- as formas de suas distribuições espaciais da densidade de probabilidade;
- suas energias relativas.

O diagrama usual de  $\psi \times r$  para o orbital 1s de um átomo A (figura 1a) deve, porém ser modificado para levar em conta a variação de  $r$  entre  $-\infty$  e  $+\infty$ , resultando no diagrama mostrado na Figura 1b.



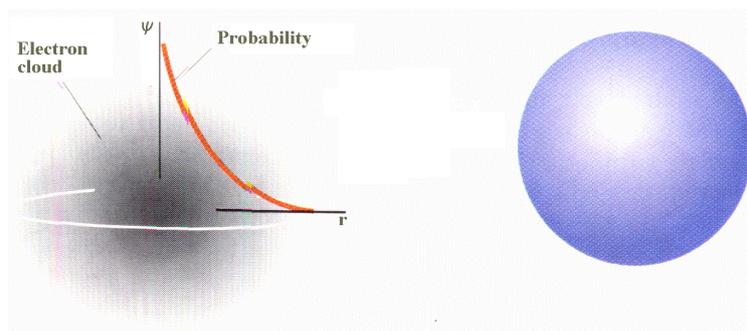


Figura 19. Diagramas de  $\psi \times r$  para o orbital 1s.

## 2 – Distribuições Espaciais dos Orbitais Moleculares

Usando um enfoque simples, consideremos que um OA de um átomo se combina com um OA de um segundo átomo para formar dois OMs. Para que esse processo seja efetivo, duas condições devem ser introduzidas:

- os OAs devem ter energias comparáveis;
- os OAs devem se sobrepor de maneira significativa.

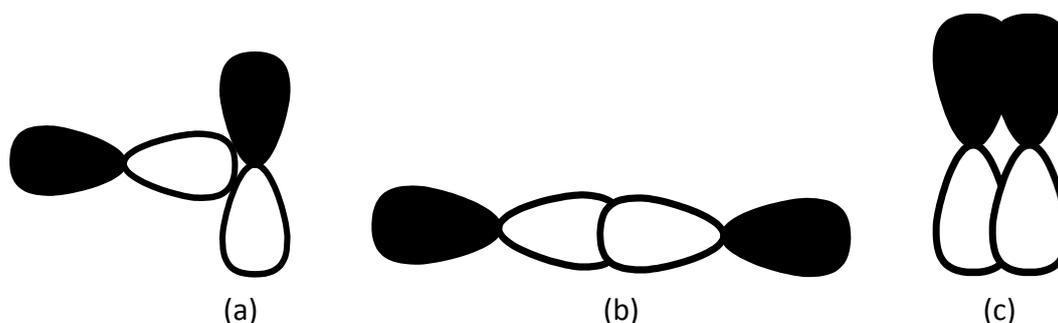


Figura 20. Sobreposição dos orbitais p. (a) Não efetiva, portanto, não haverá formação de orbitais moleculares. (b, c) Efetiva, portanto, haverá a formação de orbitais moleculares: a) sigma, b) pi.

Os cálculos da mecânica quântica, para a combinação dos OAs originais, consistem em:

- uma adição das funções de onda do OA ( $\psi_a + \psi_b$ );
- uma subtração das funções de onda do OA ( $\psi_a - \psi_b$ ).

Quando os dois átomos são diferentes, é incluído um fator que leva em conta o fato de que os dois OAs não contribuem igualmente para a formação dos OMs. Os resultados, então, são duas novas funções de onda, uma de adição e outra de subtração. Como sempre, o quadrado da função de onda para um elétron nos dá informações acerca da probabilidade de encontrar este elétron em várias regiões do espaço. Quando isto é feito para um OM, resultam informações sobre a densidade de probabilidade para um elétron ocupando aquele OM e, a partir dessas informações, as superfícies limites correspondentes (e também os níveis energéticos) podem ser encontradas. Este método é conhecido como a combinação linear de orbitais atômicos, ou método LCOA (Linear Combinations Atomic Orbitals) (Figuras 3 e 4)

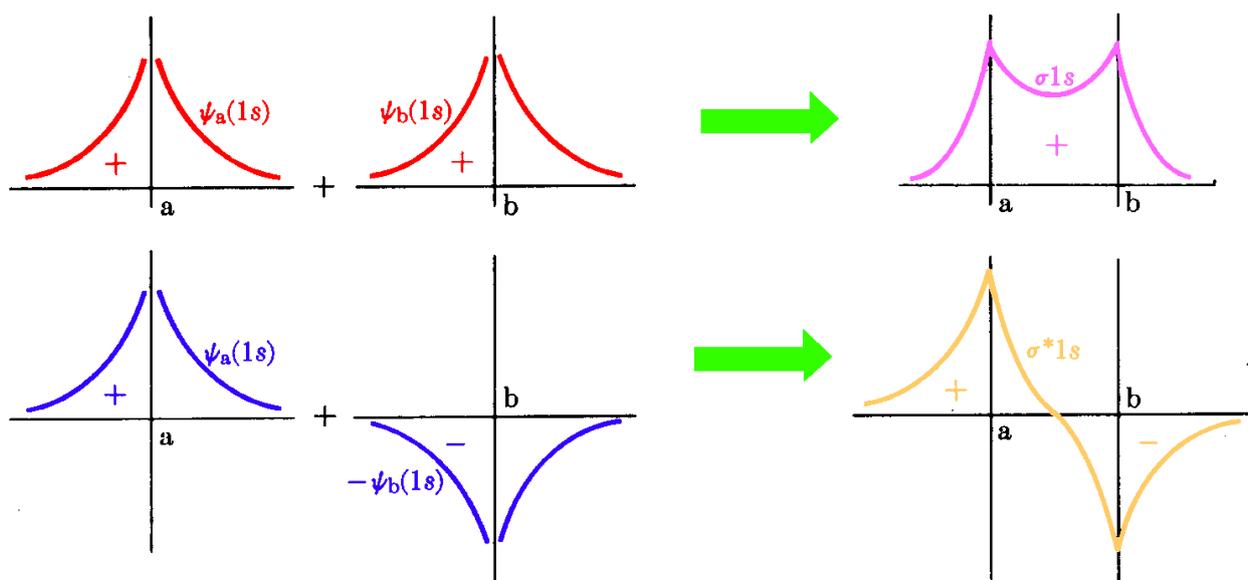


Figura 21. Formação de orbitais moleculares provenientes da adição e subtração dos orbitais atômicos

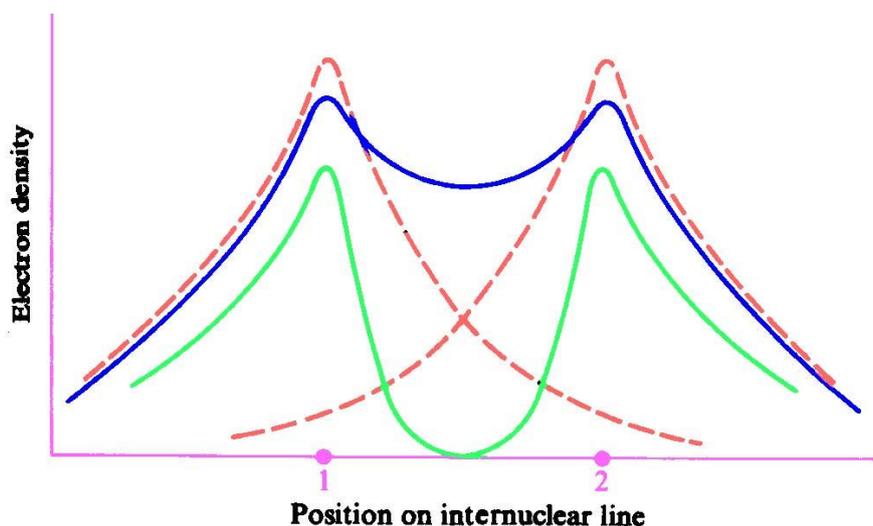


Figura 22. Gráfico das Densidades Eletrônicas dos orbitais Atômicos  $1s_a$  e  $1s_b$  (linha tracejada); Orbital Molecular Ligante (linha cheia superior); Orbital Molecular Antiligante (linha cheia inferior).

Quando duas funções  $1s$  são somadas, elas se reforçam entre si por toda parte e principalmente na região entre os dois núcleos. Esta redistribuição de densidade eletrônica entre os núcleos ajuda a abaixar a energia potencial coulômbica. (Figura 4 - linha cheia superior). Como resultado, este orbital tem características ligantes e denomina-se  $\sigma$  (**sigma**) **ligante**. Quando a função de onda um orbital atômico  $1s$  é subtraída de outra função de onda  $1s$ , elas se cancelam exatamente entre si em um plano que está situado a meio caminho entre os núcleos, produzindo, portanto, um plano nodal. A nova função de onda molecular apresenta sinal oposto em cada lado deste plano nodal (Figura 3b). Quando se eleva a função de onda ao quadrado (Figura 4 - linha cheia inferior), a densidade de probabilidade resultante é obviamente positiva em todos os lugares, exceto no plano nodal, onde é zero. Esta deficiência de densidade eletrônica na região

internuclear ajuda a aumentar a energia potencial coulômbica do sistema e o nó na função de onda produz um aumento na energia cinética do elétron. A energia total é conseqüentemente alta, e a molécula não está ligada e o orbital é descrito como  $\sigma^*$  (**sigma**) **antiligante**.

Deve-se ter em mente que as representações dos orbitais moleculares são análogas às representações dos OA e podem ser interpretadas de duas maneiras equivalentes, mostrando :

- c) a(s) região(ões) na(s) qual(is) o elétron passa a maior parte do tempo, isto é, a(s) região(ões) de maior probabilidade de encontrar o elétron ou, alternativamente,
- d) a(s) região(ões) na(s) qual(is) a densidade da carga eletrônica é alta.

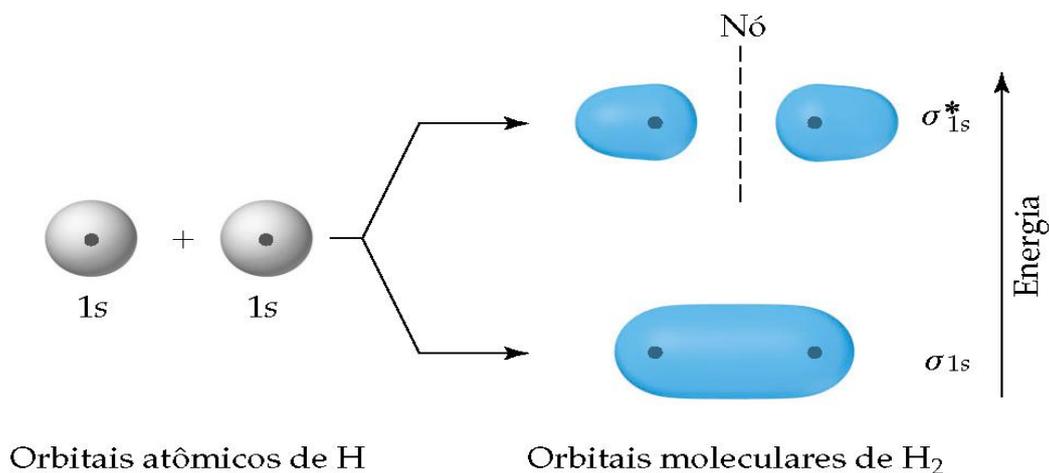


Figura 23. Combinação dos Orbitais Atômicos 1s para Formar os Orbitais Moleculares  $\sigma$  e  $\sigma^*$

Na Figura 5 são mostradas as superfícies limites de dois orbitais moleculares formados pela combinação de dois orbitais atômicos 1s. Vemos à esquerda a sobreposição dos OAs 1s e, à direita, os OM's resultantes. O OM formado pela subtração das funções de onda AO deu origem ao orbital molecular representado por  $\sigma_s^*$  (leia: "sigma asterisco"), enquanto o formado pela adição originou o orbital molecular representado por  $\sigma_s$ . O contraste entre esses dois OM's é gritante. Há obviamente um aumento da densidade eletrônica de carga entre os núcleos no OM  $\sigma_s$ , mas um decréscimo na mesma região no OM  $\sigma_s^*$ . Por essa razão, o orbital,  $\sigma_s$  é chamado **orbital ligante**, e o  $\sigma_s^*$ , de **orbital antiligante**. O primeiro OM tende a estabilizar a ligação, enquanto o último tende a desestabilizá-la. Ambos são chamados orbitais  $\sigma$  porque estão centrados e são simétricos ao redor do eixo de ligação. Uma secção de cada orbital feita perpendicularmente ao eixo de ligação apresenta um formato circular.

Pela combinação linear de um orbital atômico 2s de um átomo A com um AO 2s do átomo B, obtemos aproximações dos orbitais moleculares  $\sigma_{2s}$ , Ligante e antiligante:

$$\sigma_{2s} \cong N[\psi_{A(2s)} + \psi_{B(2s)}]$$

$$\sigma_{2s}^* \cong N^*[\psi_{A(2s)} - \psi_{B(2s)}]$$

O processo é completamente análogo aquele empregado para  $\sigma_{1s}$  e  $\sigma_{1s}^*$ . As quantidades N e N\* são fatores de normalização. O orbital  $\sigma_{2s}^*$  possui um plano nodal entre os dois núcleos,

conseqüentemente ele é antiligante e tem energia maior do que o orbital  $\sigma_{2s}$  que não possui este plano nodal e é Ligante (Figura 6).

Observa-se que há uma superfície nodal rodeando os núcleos tanto no orbital  $\sigma_{2s}$  como no orbital  $\sigma_{2s}^*$ , o que os distingue dos orbitais  $\sigma_{1s}$  e  $\sigma_{1s}^*$ .

Na Figura 6, estão indicados os sinais das funções de onda de acordo com a convenção usual e podemos observar que, para os orbitais s, o lóbulo externo é sempre considerado positivo.

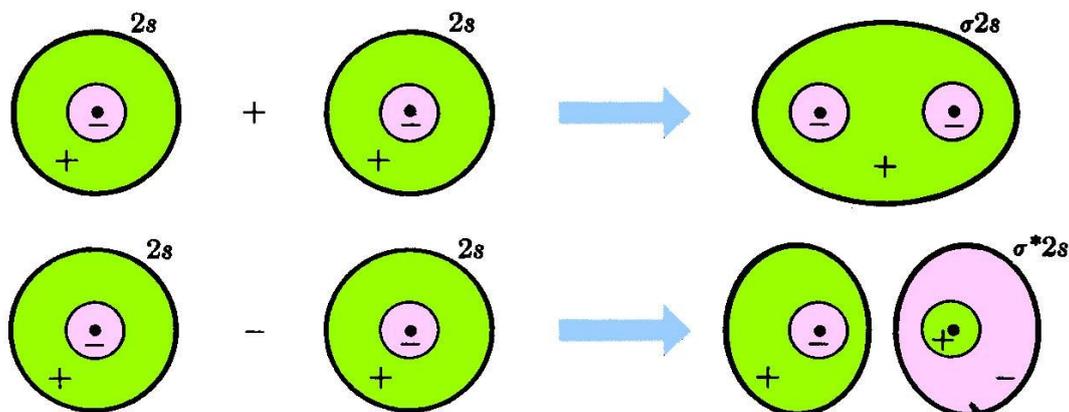


Figura 24. Formação dos orbitais  $\sigma_{2s}$  (ligante) e  $\sigma_{2s}^*$  (antiligante). Os sinais (+) e (-) referem-se ao sinal das funções de onda e não às cargas nucleares ou eletrônicas.

Se dois orbitais estão a uma distância infinita um do outro, a sua superposição é nula. Quando se aproximam, eles se superpõem e formam um orbital molecular Ligante (**superposição positiva**) e um antiligante (**superposição negativa**).

A superposição será positiva se corresponder à combinação de funções de onda de mesmo sinal (positivo e positivo ou negativo e negativo) e será negativa se os sinais das funções de ondas forem opostos. A Figura 7 mostra estes resultados.

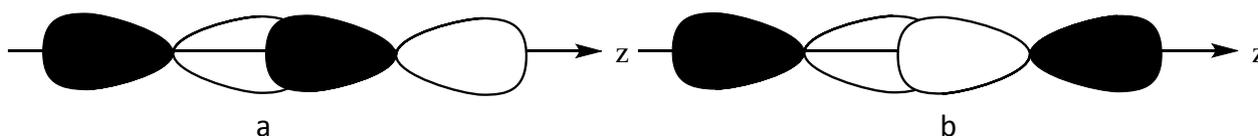


Figura 25. Exemplo de superposição negativa (a) e positiva (b) de orbitais atômicos

Notamos que, na Figura 7b, o orbital  $2p_z$  da direita tem seu lóbulo negativo orientado segundo a direção positiva do eixo z, o que significa que ele foi multiplicado por menos 1. Isso equivale a dizer que, em vez de soma, foi feita uma subtração dos OA, enquanto que a Figura 7a mostra uma soma dos OA, pois ambos OA estão orientados na mesma direção do eixo z.

A combinação de dois orbitais p pode produzir resultados diferentes dependendo de quais orbitais p são usados. Se o eixo z é o eixo de ligação, então dois orbitais  $2p_z$  podem se sobrepor apropriadamente se eles se aproximarem segundo um único eixo, como é mostrado na Figura 8a. Os OMs resultantes constituem, como antes, um orbital ligante ( $\sigma_z$ ) com carga eletrônica acumulada entre os núcleos e um OM antiligante ( $\sigma_z^*$ ) com decréscimo de carga entre

os núcleos. Esses orbitais são também classificados como  $\sigma$ , porque são simétricos ao redor do eixo de ligação. Eles são designados  $\sigma_z$  e  $\sigma_z^*$  para indicar que derivaram de orbitais atômicos  $p_z$ .

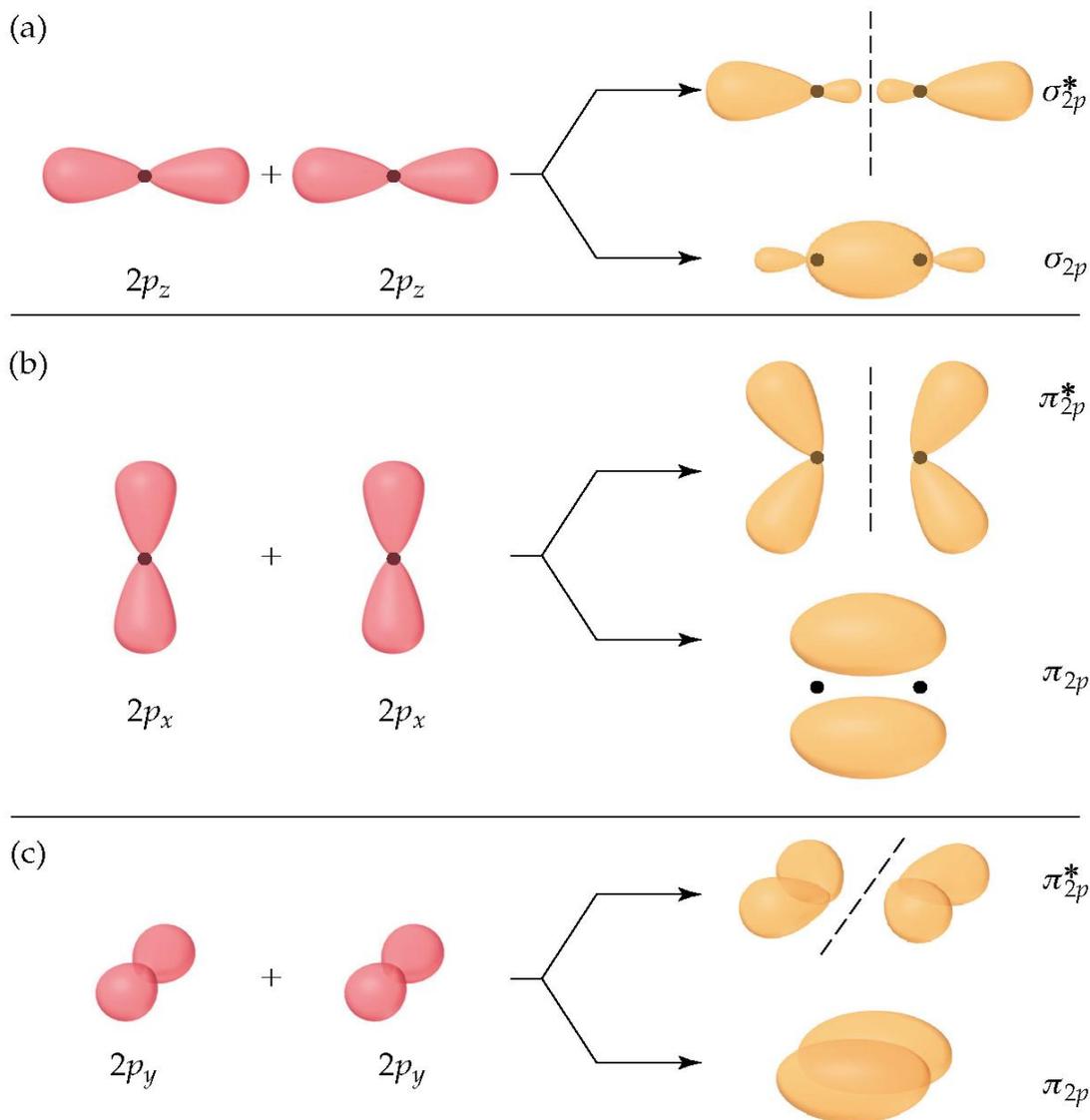


Figura 26. Combinações dos Orbitais Atômicos 2p para formação dos OM

Quando orbitais  $2p_x$  e  $2p_y$  se sobrepõem para formar OMs, eles o fazem lado a lado, como é apresentado na Figura 8b e 8c. Em cada caso, o resultado é um orbital antiligante com quatro lóbulos e um orbital ligante com dois lóbulos. Esses orbitais não são simétricos em relação ao eixo de ligação; em vez disso, existem duas regiões, em lados opostos ao eixo da ligação, nas quais a densidade da nuvem de carga é alta. Isto é característico de um orbital  $\pi$ .

Observe que, como antes, o orbital ligante permite uma alta concentração da carga eletrônica na região entre os núcleos, enquanto o orbital antiligante mostra uma diminuição da densidade de carga nessa região. (Na realidade, cada orbital antiligante tem um plano nodal entre os dois núcleos).

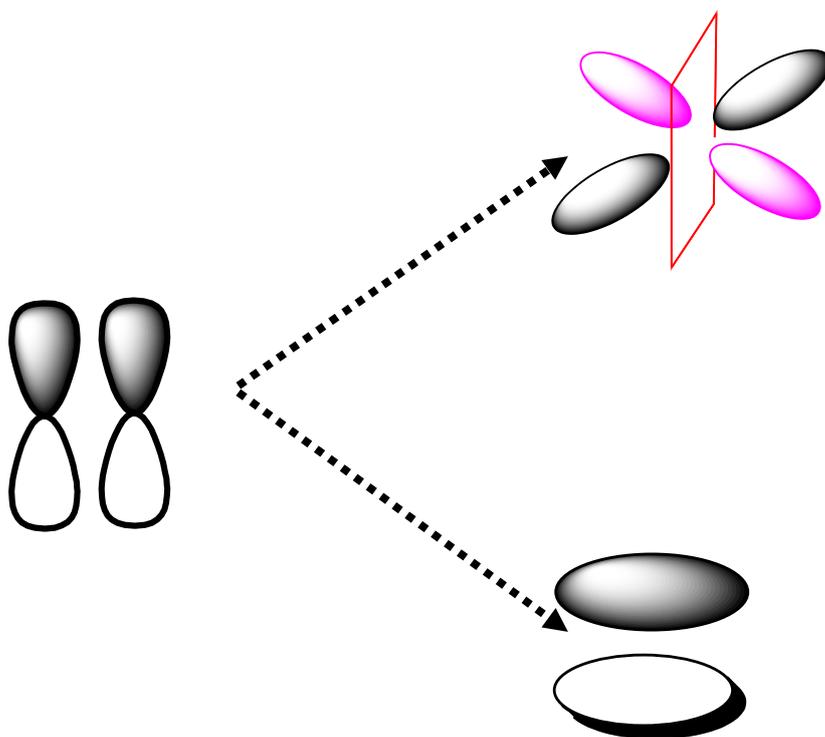


Figura 27. Combinação dos OAs 2p para a formação dos OMs  $\pi$  ligante e antiligante

Quando orbitais atômicos se combinam, eles passam a compartilhar uma região do espaço. Se a superposição entre os orbitais é positiva, os lóbulos envolvidos se fundem e formam um lóbulo único no orbital molecular resultante. Se a superposição entre os orbitais é negativa, não ocorre a fusão dos lóbulos, aparecendo um plano nodal entre eles e a densidade eletrônica na região internuclear diminui.

### 3 – Energias dos Orbitais Moleculares

Consideremos, como exemplo, a formação da molécula  $H_2$  a partir dos dois átomos a uma distância infinita um do outro. Inicialmente, seus orbitais não se superpõem e a energia potencial do sistema é considerada igual a zero. À medida que eles se aproximam, começa haver interações entre seus orbitais, formando-se um OM Ligante e um OM antiligante. Os elétrons ocupam o orbital molecular ligante, em que é maior a densidade eletrônica na região internuclear. Dessa forma, será favorecida a atração núcleo-elétron e minimizada a repulsão núcleo-núcleo, com a conseqüente diminuição da energia potencial do sistema (Figura 10).

Quanto mais próximos os núcleos dos átomos de hidrogênio ficam um do outro, tanto mais se superpõem os orbitais e menor torna-se a energia. Há, todavia, um limite para a aproximação, a partir do qual passa a dominar a repulsão entre os núcleos. Existe, pois, uma separação de equilíbrio, que é denominada **comprimento de ligação**, ao qual corresponde uma energia mínima, a **energia de ligação**.

Quando dois orbitais atômicos se combinam para formar dois orbitais moleculares, a energia do OM ligante é sempre menor do que a dos OAs, enquanto a energia do OM antiligante é maior. Na Figura 11 apresentamos as relações de energias entre os OAs  $1s$  e os resultantes OMs  $\sigma_s$  e  $\sigma_s^*$  para o caso de uma molécula diatômica homonuclear, na qual os dois átomos são iguais. Na

Figura 11, à esquerda e à direita estão os níveis de energia 1s de dois átomos do elemento A (identificados com A e A'). No centro encontram-se os níveis de energia  $\sigma_s$  e  $\sigma_s^*$  da molécula A-A'. As linhas tracejadas diagonais mostram que os OMs se formaram dos OAs indicados. A Figura 11 poderá ser usada para mostrar a formação dos OMs de um par de qualquer orbital s (1s, 2s, 3s, 4s, etc.). Em cada caso, um orbital antiligante (de energia mais alta) e um orbital ligante (de energia mais baixa) são formados.

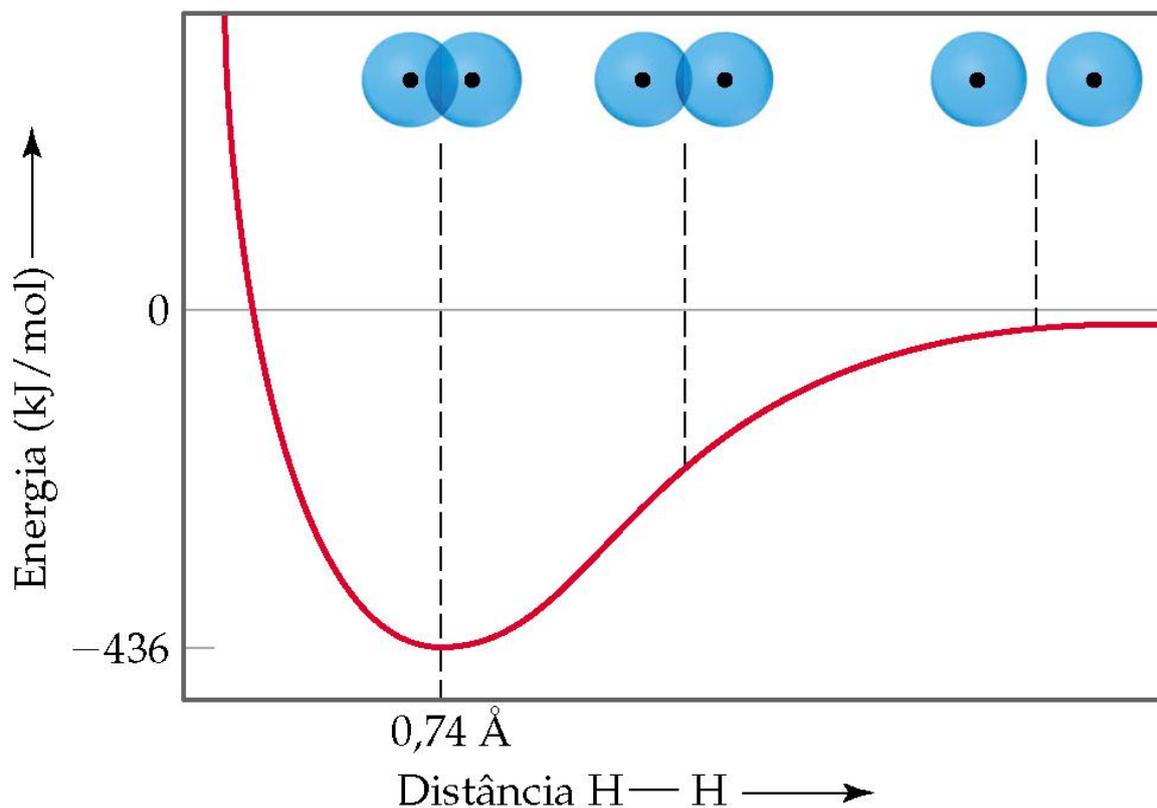


Figura 28. Variação da energia potencial de dois átomos de hidrogênio

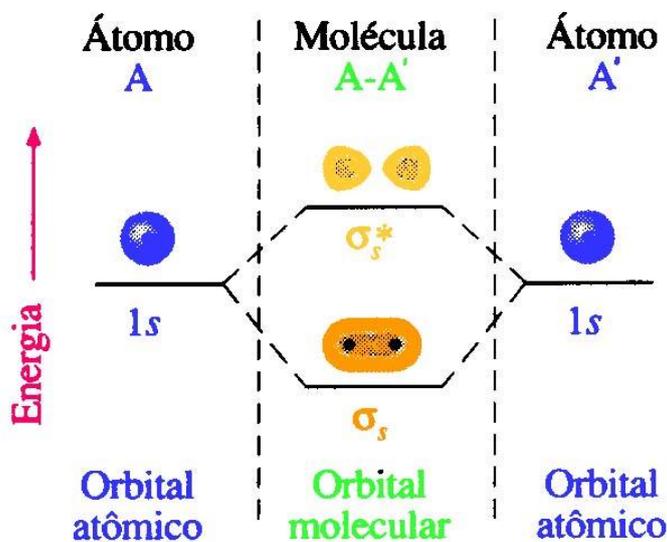


Figura 29. Energias relativas dos orbitais  $\sigma_s$  em moléculas diatômicas homonucleares

Consideremos a seguir a formação dos orbitais moleculares de um par de orbitais  $2p_x$  cujos lóbulos estão dirigidos para o eixo de ligação. (Figura 12). Novamente, teremos a formação de um par de OMs, um ligante ( $\sigma_x$ ) e um antiligante ( $\sigma_x^*$ ).

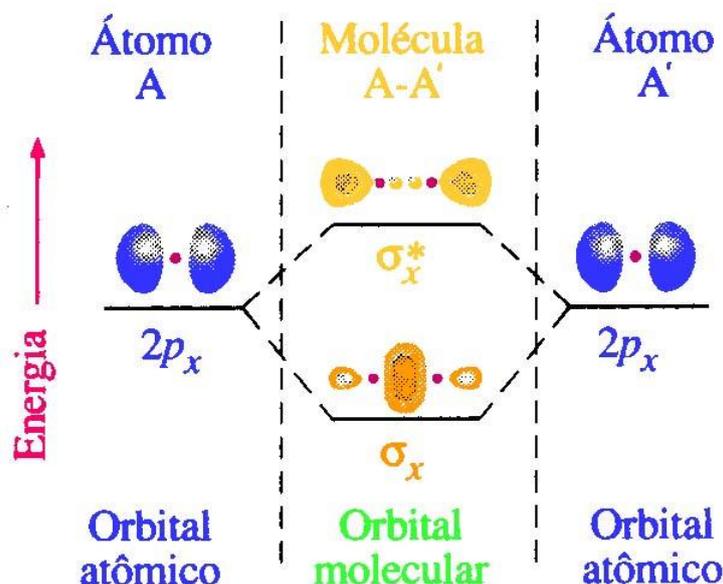


Figura 30. Energias relativas dos orbitais  $\sigma_x$  em moléculas diatômicas homonucleares

Em seguida observe os OAs  $2p_y$  e  $2p_z$ , que se sobrepõem *lado a lado*, pois são perpendiculares ao orbital  $2p_x$ . Os OMs formados a partir deles são mostrados na Figura 13. A sobreposição  $p_y$ - $p_y$  é exatamente igual à sobreposição  $p_z$ - $p_z$  (exceto pela orientação) e assim os OMs formam dois conjuntos de orbitais de mesma energia: os orbitais  $\pi_y$  e  $\pi_z$  (ligantes) e os orbitais  $\pi_y^*$  e  $\pi_z^*$  (antiligantes).

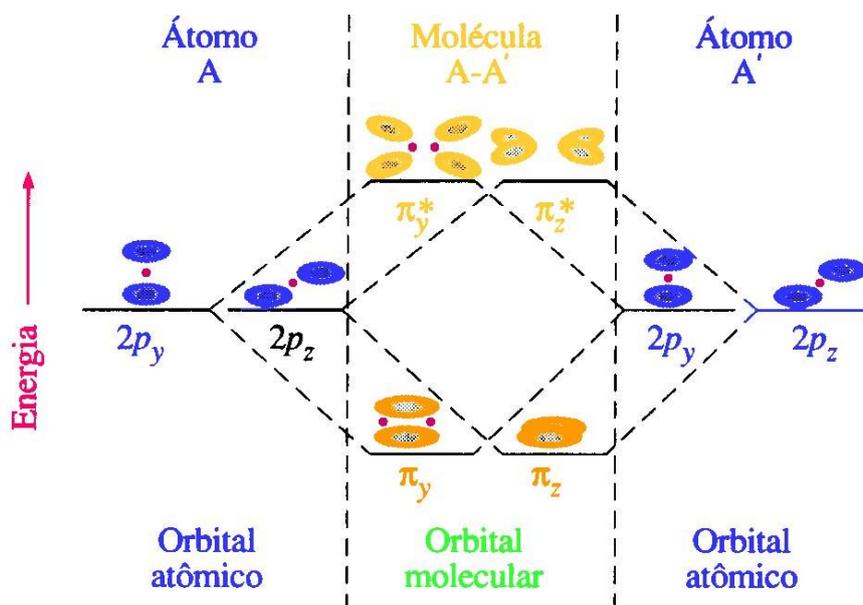


Figura 31. Energias relativas dos orbitais  $\pi_y$  e  $\pi_z$  em moléculas diatômicas homonucleares

#### 4 – Preenchimento dos Orbitais Moleculares

Tendo-se em mente o procedimento Aufbau, pelo qual os elétrons são adicionados um a um ao diagrama de energia dos OAs com o objetivo de construir a configuração eletrônica dos átomos, usaremos agora uma técnica semelhante para preencher os níveis energéticos do diagrama de OM; desejamos construir a configuração eletrônica de moléculas diatômicas homonucleares no estado fundamental. Como antes, adicionaremos elétrons a partir da base do diagrama para cima, ou seja, dos orbitais moleculares de menor energia para os orbitais moleculares de maior energia.

**H<sub>2</sub>.** A molécula mais simples é a de hidrogênio. A Figura 14 mostra, à esquerda e à direita, elétrons colocados em dois átomos de H não-ligados e, no meio do diagrama, a molécula de H<sub>2</sub> no estado fundamental. Os dois elétrons 1s vão constituir um par (spins opostos) no orbital  $\sigma_s$  (ligante) da molécula. Este par constitui uma ligação simples. A configuração eletrônica da molécula de hidrogênio pode ser escrita como: **H<sub>2</sub>: ( $\sigma_s$ )<sup>2</sup>.**

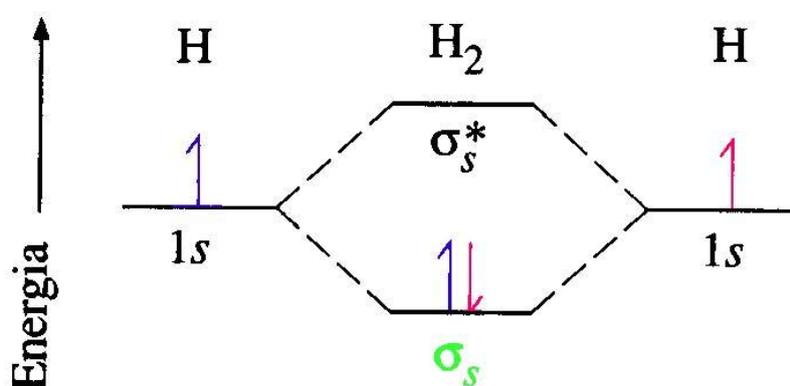


Figura 32. Preenchimento do diagrama de OM para a molécula de H<sub>2</sub>

**He<sub>2</sub>.** A molécula que poderia ser formada por dois átomos de hélio, cada um dos quais é capaz de fornecer dois elétrons para a molécula. O total é de quatro elétrons, dois a mais que no H<sub>2</sub>, de maneira que a distribuição no OM será a da Figura 15. A configuração eletrônica da molécula de He<sub>2</sub> deverá ser: **He<sub>2</sub>: ( $\sigma_s$ )<sup>2</sup>( $\sigma_s^*$ )<sup>2</sup>**

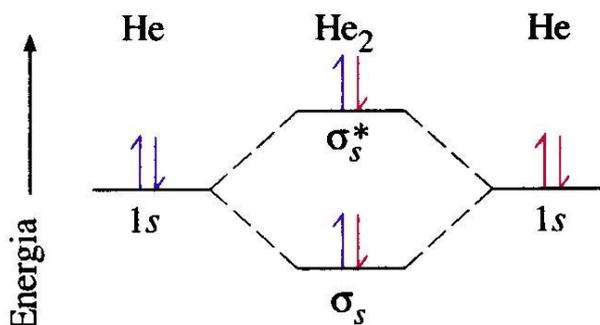


Figura 33. Diagrama de população do OM da molécula de He<sub>2</sub>

Dizemos "deverá ser" devido ao fato de que o  $\sigma_s^*$  (antiligante) está agora preenchido e seu efeito desestabilizador cancela o efeito estabilizador do orbital  $\sigma_s$ . O resultado é que não há uma força de atração entre os dois átomos de hélio devido ao número igual de elétrons ligantes e antiligantes e, assim, He<sub>2</sub> não existe, pois a ordem de ligação é igual a zero.

Na teoria dos orbitais moleculares a **ordem de ligação** é definida como:

$$\text{Eq. 1. } \text{Ordem de ligação} = \frac{\text{número de elétrons ligantes} - \text{número de elétrons antiligantes}}{2}$$

Assim, a ordem de ligação na molécula de H<sub>2</sub> é:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

enquanto na molécula hipotética de He<sub>2</sub> é:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{2 - 2}{2} = 0$$

Li<sub>2</sub> e Be<sub>2</sub>. Desde que o preenchimento de dois OMs  $\sigma$  formados de orbitais 1s está completo, passa-se para os dois OMs  $\sigma$  formados a partir dos orbitais 2s. Estes OMs são similares àqueles que já foram preenchidos.

**Li<sub>2</sub>**. Essa molécula possui um total de seis elétrons, mas quatro deles estão na "camada" K (interna) dos átomos de Li. Os elétrons de valência dos dois átomos de Li são usados para preencher um novo OM  $\sigma_s$ , como mostrado na Figura 16. Os orbitais atômicos 1s estão praticamente não perturbados e não são mostrados no diagrama. A configuração é muito semelhante à do H<sub>2</sub>, e a ordem de ligação, que somente pode ser determinada com os elétrons de valência, é igual a  $\frac{2-0}{2}$ , ou seja, 1. Representando cada um dos orbitais 1s preenchidos por K (para a "camada" K), a configuração eletrônica do Li<sub>2</sub> pode ser escrita como: **Li<sub>2</sub>: KK( $\sigma_s$ )<sup>2</sup>**

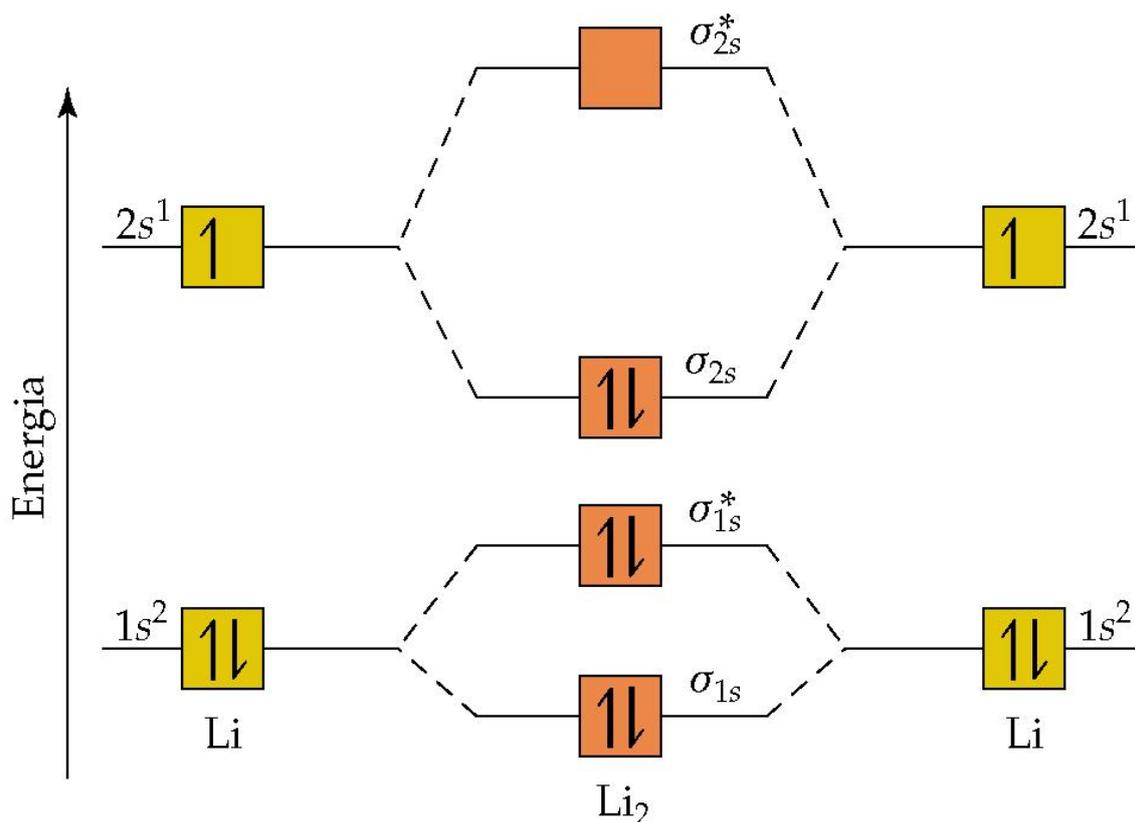


Figura 34. Diagrama de população do nível de valência dos OMs do  $\text{Li}_2$

Com uma ordem de ligação igual a 1 é possível prever a existência da molécula  $\text{Li}_2$ . Moléculas de lítio não existem no estado líquido ou sólido, mas sem dúvida as moléculas diatômicas são encontradas no lítio gasoso. A energia de ligação do  $\text{Li}_2$  é de  $105 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ela é menor do que a do  $\text{H}_2$  ( $432 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) porque há uma blindagem do núcleo pelo primeiro nível eletrônico completo de cada átomo.

**Be<sub>2</sub>.** Indo para a molécula hipotética  $\text{Be}_2$ , encontraremos uma situação semelhante à do  $\text{He}_2$ . O número atômico do berílio é 4 e o "sétimo" e o "oitavo" elétrons na molécula irão para o orbital  $\sigma_s^*$ . A desestabilização efetuada pelo  $\sigma_s^*$  preenchido cancela o efeito de estabilização do orbital  $\sigma_s$ , a ordem da ligação é zero e, portanto, a molécula de  $\text{Be}_2$  não deve ser estável. Realmente,  $\text{Be}_2$  estável no estado fundamental não existe. Se existir, a configuração eletrônica no estado fundamental seria:



**B<sub>2</sub> até Ne<sub>2</sub>.** A seguir consideraremos a seqüência  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$  e  $\text{Ne}_2$ , percorrendo, assim, as demais moléculas diatômicas homonucleares do segundo período. Os OMs a serem preenchidos são os orbitais ligantes e antiligantes  $\sigma$  e  $\pi$  que são representados nas Figuras 17a e 17b. Entretanto, quando tentamos combinar esses dois diagramas em um, encontramos uma pequena dificuldade. A energia relativa dos orbitais  $\pi_y$  e  $\pi_z$  é menor do que a do orbital  $\sigma_s$  (Figura 17a) do  $\text{B}_2$  ao  $\text{N}_2$ , mas maior para o resto da seqüência,  $\text{O}_2$  até  $\text{Ne}_2$ . Assim, as energias dos OM's

para B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> são mostradas na Figura 18 – lado esquerdo e para O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> e Ne<sub>2</sub> na Figura 18 – lado direito.

**B<sub>2</sub>.** A Figura 18 (lado esquerdo) mostra o preenchimento dos OMs para B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Na primeira molécula, B<sub>2</sub>, há somente um elétron em cada orbital π<sub>y</sub> e π<sub>z</sub>. Como são orbitais ligantes, e como em todos os níveis de energia mais baixos os elétrons antiligantes compensam exatamente os elétrons ligantes, a ordem de ligação é 1. (Podemos chamar a ligação de “*ligação simples*”, mas talvez ela seja mais bem descrita como duas meias ligações π.) Note que os orbitais π<sub>y</sub> e π<sub>z</sub> têm igual energia, e assim, os dois elétrons não se emparelham no mesmo orbital molecular. Por ocuparem diferentes orbitais moleculares, os elétrons podem ocupar regiões diferentes do espaço, reduzindo assim a repulsão inter-eletrônica. A configuração eletrônica no B<sub>2</sub> é escrita como: **B<sub>2</sub>: KK(σ<sub>s</sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>s</sub><sup>\*</sup>)<sup>2</sup>(π<sub>y</sub>)<sup>1</sup>(π<sub>z</sub>)<sup>1</sup>**

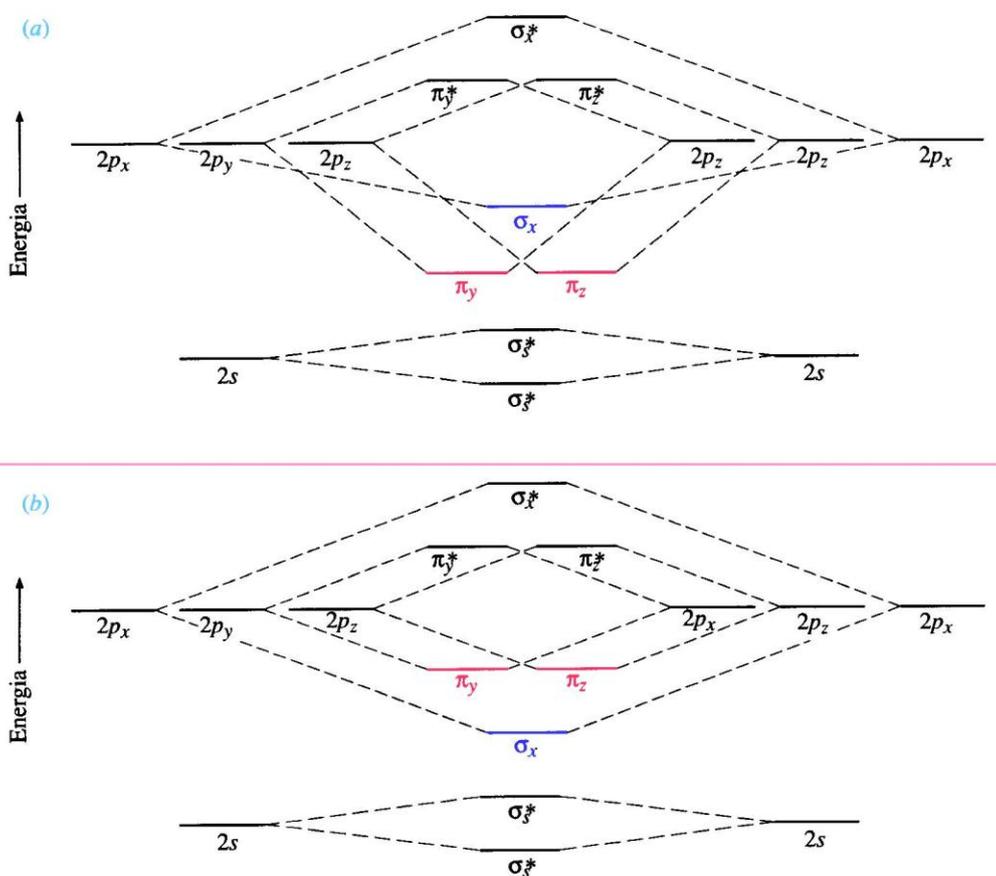


Figura 35. Energias dos Orbitais Moleculares do nível de valência. a) B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. b) O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> e Ne<sub>2</sub>.

A base experimental para essa configuração provém das medidas magnéticas: B<sub>2</sub> é paramagnético, e as medidas indicam que dois elétrons desemparelhados estão presentes na molécula.

Como o Li<sub>2</sub>, o B<sub>2</sub> não é uma molécula que se possa encontrar em um frasco, nas prateleiras do almoxarifado. O boro elementar é encontrado como um sólido, no qual o arranjo dos átomos de B é complexo. A temperatura muito alta, entretanto, as moléculas de B<sub>2</sub> podem ser detectadas no estado gasoso.

	Interações 2s-2p grandes			Interações 2s-2p pequenas		
	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma_{2p}^*$						
$\pi_{2p}^*$						
$\sigma_{2p}$						
$\pi_{2p}$						
$\sigma_{2s}^*$						
$\sigma_{2s}$						
Ordem de ligação	1	2	3	2	1	0
Entalpia de ligação (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Comprimento de ligação (Å)	1,59	1,31	1,10	1,21	1,43	—
Comportamento magnético	Paramagnético	Diamagnético	Diamagnético	Paramagnético	Diamagnético	—

Figura 36. Diagrama de distribuição eletrônicas nos OM para B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>

**C<sub>2</sub>.** Adicionando mais dois elétrons (um para cada átomo), obteremos a configuração para o C<sub>2</sub> vista na Figura 18. Esses elétrons são adicionados aos orbitais  $\pi_y$  e  $\pi_z$ , preenchendo-os. Todos os elétrons estão agora emparelhados e, assim, C<sub>2</sub> não é paramagnético e a ordem da ligação no C<sub>2</sub> é igual 2. A configuração eletrônica no C<sub>2</sub> é:  $KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2$

Como a ordem de ligação é diferente de zero, o C<sub>2</sub> deve existir e na verdade foi detectado a altas temperaturas. (A temperatura ambiente, o carbono existe principalmente em duas formas sólidas, grafite e diamante, cada um em retículo covalente).

**N<sub>2</sub>.** O último preenchimento do diagrama de OM na Figura 18 é o da molécula de nitrogênio, N<sub>2</sub>. Ela tem um conjunto de seis elétrons de ligação, que corresponde a uma ordem de ligação igual a 3. Estes elétrons ocupam os orbitais  $\pi_y$  e  $\pi_z$  e  $\sigma_x$ , dando ao N<sub>2</sub> a configuração:  $KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\sigma_x)^2$

O N<sub>2</sub> é, sem dúvida, muito estável e comum, e nós o inalamos toda vez que respiramos. As medidas magnéticas indicam que todos os elétrons estão emparelhados no N<sub>2</sub>. (Não é paramagnético). O modelo OM da molécula N<sub>2</sub> está muito bem correlacionado com aquele apresentado pela **Teoria da Ligação de Valência**. Os seis elétrons dos orbitais  $\pi_y$  e  $\pi_z$  e  $\sigma_x$  correspondem aos seis elétrons da estrutura de Lewis:  $N \vdots \vdots N$ .

**O<sub>2</sub>.** A adição de mais dois elétrons à configuração do N<sub>2</sub> leva ao preenchimento dos níveis do O<sub>2</sub>, como aparece à direita na Figura 18. Observe que esses dois elétrons devem ir para orbitais antiligantes, resultando em um decréscimo na ordem de ligação (de 3, no N<sub>2</sub>) para 2. O valor mais baixo da ordem de ligação é consistente com o fato de O<sub>2</sub> ter uma energia de ligação menor e uma distância de ligação maior que o N<sub>2</sub>. A configuração eletrônica do O<sub>2</sub> é  $KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)^1(\pi_z^*)^1$

Um dos primeiros triunfos da teoria OM foi a sua capacidade de mostrar que a molécula de  $O_2$  é paramagnética. (Sua configuração eletrônica mostra que ele tem dois elétrons desemparelhados). Este é o grande contraste com a TLV, que leva à estrutura de Lewis ( $:\ddot{O}::\ddot{O}:$ ).

**F<sub>2</sub>.** A adição de mais dois elétrons nos dá o diagrama de OM da molécula de F<sub>2</sub>. Como os orbitais  $\pi^*$  (antiligantes) estão ambos preenchidos, a ordem da ligação no F<sub>2</sub> é somente 1. Isto está de acordo com os dados experimentais determinados para a energia e o comprimento da ligação, pois ambos são aqueles esperados para uma ligação simples. Além disso, F<sub>2</sub> mostra ser diamagnético, o que é consistente com a ausência de elétrons desemparelhados. A configuração do F<sub>2</sub> é:  $KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)^2(\pi_z^*)^2$

**Ne<sub>2</sub>.** A adição de mais dois elétrons preenche o orbital  $\sigma_x^*$ , reduzindo a ordem de ligação para zero. O estado fundamental para Ne<sub>2</sub> nunca foi observado. Se existisse, sua configuração eletrônica seria:  $KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)^2(\pi_z^*)^2(\sigma_x^*)^2$

### Bibliografia

- 1 - Ballhausen, C.J.; "Introduction to Ligand Field Theory"; McGraw-Hill (1966).
- 2 - Basolo, F. & Jonson, R.; "Química de los Compuestos de Coordinación"; Reverté (1980).
- 3 - Cotton, F.A. & Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry"; Fifth Edition - Wiley Interscience (1988).
- 4 - Day, M.C. & Selbin, J.; "Theoretical Inorganic Chemistry"; Second Edition - Van Nostrand Reinhold (1969).
- 5 - Douglas, B.; McDaniel, D.H. & Alexander, J.J.; "Concepts and Models of Inorganic Chemistry"; Wiley (1983).
- 6 - Drago, R.S.; "Physical Methods in Inorganic Chemistry"; Van Nostrand (1965).
- 7 - Figgis, B.N.; "Introduction to Ligand Field"; Interscience (1966).
- 8 - Gray, H.B.; "Electron and Chemical Bonding"; W. Benjamin (1965).
- 9 - Harvey, K.B. & Porter, G.B.; "Introduction to Physical Inorganic Chemistry"; Addison-Wesley (1963).
- 10 - Heslop, R.B. & Robinson, P.L.; "Inorganic Chemistry"; Elsevier Sequoia (1967).
- 11 - Huheey, J.E.; Keiter, J.A. & Keiter, R.L.; "Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity"; Fourth Edition - Harper Collins College Publishers (1993).
- 12 - Jolly, W.L.; "A Química dos Não Metais"; Edgard Blücher (1966).
- 13 - Jolly, W.L.; "Modern Inorganic Chemistry"; McGraw-Hill International Editions (1986).
- 14 - Jones, C.J.; "A Química dos Elementos dos Blocos d e f"; Bookman Cia Editora, São Paulo (2002).
- 15 - Lever, J.A. B.P.; "Inorganic Electronic Spectroscopy"; Elsevier (1984).
- 16 - Phillips, C.S.G. & Willans, R.J.P.; "Inorganic Chemistry"; Vol. 1 e 2; Oxford (1965).
- 17 - Purcell, K.F. & Kotz, J.C.; "Inorganic Chemistry"; W.B. Saunders (1979).
- 18 - Shriver, D.F.; Atkins, P.W. & Langford, C.H.; "Inorganic Chemistry"; Oxford University (1998).