

QUÍMICA INORGÂNICA

Prof.^a Ananda Fagundes Guarda



2018



Copyright © UNIASSELVI 2018

Elaboração:

Prof.^a Ananda Fagundes Guarda

Revisão, Diagramação e Produção:

Centro Universitário Leonardo da Vinci – UNIASSELVI

Ficha catalográfica elaborada na fonte pela Biblioteca Dante Alighieri

UNIASSELVI – Indaial.

G914q

Guarda, Ananda Fagunder

Química inorgânica. / Ananda Fagundes Guarda – Indaial: UNIASSELVI, 2018.

199 p.; il.

ISBN 978-85-515-0166-5

1.Prescrição – Brasil. 2.Decadência – Brasil. 3.Direito do trabalho – Brasil. II.
Centro Universitário Leonardo Da Vinci.

CDD 546

APRESENTAÇÃO

Olá, acadêmico de Química Licenciatura! Meu nome é Ananda Fagundes Guarda, sou doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Maria. Saiba desde já que seu aprendizado é meu principal objetivo de trabalho e espero que juntos consigamos compreender esta área tão bonita e importante que é a química inorgânica.

A química inorgânica é uma área da química que estuda os elementos químicos, suas características, propriedades e capacidade de interagirem com outros átomos ou moléculas. Dessa forma, conhecer mais profundamente esta área se torna essencial para a sua formação básica como futuro docente de Química.

Para tanto, esta disciplina foi dividida em três unidades. Na primeira, conheceremos as teorias sobre ácido e base mais relevantes, bem como a organização dos elementos da tabela periódica. A tabela periódica é uma das maiores ferramentas de um químico e com ela estudaremos as propriedades e características dos elementos representativos e de transição. Veremos também outras propriedades que podem ser conhecidas através da tabela periódica, tais como raio atômico, energia de ionização, afinidade eletrônica, densidade e ponto de fusão.

Já na segunda unidade, estudaremos algumas propriedades mais profundas dos elementos de transição, que nos ajudarão a compreender sua importância na formação de moléculas, como suas características ácidas e básicas. Além disso, estudaremos as propriedades das moléculas formadas, bem como a explicação do mecanismo de formação molecular.

Na terceira e última unidade, veremos como ocorre o equilíbrio de formação dessas moléculas, algumas reações envolvidas e, finalmente, a belíssima aplicação do conteúdo no nosso cotidiano, com a formação de moléculas com funções biológicas. Acredite ou não, só estamos vivos por causa da formação desse tipo de composto!

Viu que interessante? Convidamos você a iniciar os estudos desse maravilhoso universo de elementos químicos e suas propriedades tão importantes!

Prof.^a Ananda Fagundes Guarda



Você já me conhece das outras disciplinas? Não? É calouro? Enfim, tanto para você que está chegando agora à UNIASSELVI quanto para você que já é veterano, há novidades em nosso material.

Na Educação a Distância, o livro impresso, entregue a todos os acadêmicos desde 2005, é o material base da disciplina. A partir de 2017, nossos livros estão de visual novo, com um formato mais prático, que cabe na bolsa e facilita a leitura.

O conteúdo continua na íntegra, mas a estrutura interna foi aperfeiçoada com nova diagramação no texto, aproveitando ao máximo o espaço da página, o que também contribui para diminuir a extração de árvores para produção de folhas de papel, por exemplo.

Assim, a UNIASSELVI, preocupando-se com o impacto de nossas ações sobre o ambiente, apresenta também este livro no formato digital. Assim, você, acadêmico, tem a possibilidade de estudá-lo com versatilidade nas telas do celular, *tablet* ou computador.

Eu mesmo, UNI, ganhei um novo *layout*, você me verá frequentemente e surgirei para apresentar dicas de vídeos e outras fontes de conhecimento que complementam o assunto em questão.

Todos esses ajustes foram pensados a partir de relatos que recebemos nas pesquisas institucionais sobre os materiais impressos, para que você, nossa maior prioridade, possa continuar seus estudos com um material de qualidade.

Aproveito o momento para convidá-lo para um bate-papo sobre o Exame Nacional de Desempenho de Estudantes – ENADE.

Bons estudos!



Olá acadêmico! Para melhorar a qualidade dos materiais ofertados a você e dinamizar ainda mais os seus estudos, a Uniasselvi disponibiliza materiais que possuem o código *QR Code*, que é um código que permite que você acesse um conteúdo interativo relacionado ao tema que você está estudando. Para utilizar essa ferramenta, acesse as lojas de aplicativos e baixe um leitor de *QR Code*. Depois, é só aproveitar mais essa facilidade para aprimorar seus estudos!



BATE SOBRE O PAPO ENADE!



Olá, acadêmico!

Você já ouviu falar sobre o **ENADE**?

Se ainda não ouviu falar nada sobre o ENADE, agora você receberá algumas informações sobre o tema.

Ouviu falar? Ótimo, este informativo reforçará o que você já sabe e poderá lhe trazer novidades. ✓✓



Vamos lá!

Qual é o significado da expressão ENADE?

EXAME NACIONAL DE DESEMPENHO DOS ESTUDANTES

Em algum momento de sua vida acadêmica você precisará fazer a prova ENADE. ✓✓



Que prova é essa?

É **obrigatória**, organizada pelo INEP – Instituto Nacional de Estudos e Pesquisas Educacionais Anísio Teixeira.

Quem determina que esta prova é obrigatória... O **MEC – Ministério da Educação**.

O objetivo do MEC com esta prova é o de avaliar seu desempenho acadêmico assim como a qualidade do seu curso. ✓✓



Fique atento! Quem não participa da prova fica impedido de se formar e não pode retirar o diploma de conclusão do curso até regularizar sua situação junto ao MEC.

Não se preocupe porque a partir de hoje nós estaremos auxiliando você nesta caminhada.

Você receberá outros informativos como este, complementando as orientações e esclarecendo suas dúvidas. ✓✓



Você tem uma trilha de aprendizagem do ENADE, receberá e-mails, SMS, seu tutor e os profissionais do polo também estarão orientados.

Participará de webconferências entre outras tantas atividades para que esteja preparado para #mandar bem na prova ENADE.

Nós aqui no NEAD e também a equipe no polo estamos com você para vencermos este desafio.

Conte sempre com a gente, para juntos mandarmos bem no ENADE! ✓✓



SUMÁRIO

UNIDADE 1 – TEORIAS ÁCIDO/BASE E QUÍMICA DOS ELEMENTOS REPRESENTATIVOS E DE TRANSIÇÃO.....	1
TÓPICO 1 – TEORIAS ÁCIDO/BASE.....	3
1 INTRODUÇÃO.....	3
2 TEORIA ÁCIDO/BASE DE ARRHENIUS.....	4
3 TEORIA ÁCIDO/BASE DE BRØNSTED-LOWRY.....	6
4 TEORIA ÁCIDO/BASE DE LEWIS.....	10
5 TEORIA ÁCIDO/BASE DE PEARSON.....	12
6 CURIOSIDADE.....	16
7 EXPERIMENTO: FLOCOS DE NEVE DECORADOS COM ÁCIDO.....	18
RESUMO DO TÓPICO 1.....	20
AUTOATIVIDADE.....	22
TÓPICO 2 – TABELA PERIÓDICA E PERIODICIDADE.....	25
1 INTRODUÇÃO.....	25
2 TABELA PERIÓDICA MODERNA.....	28
3 PERIODICIDADE NAS CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS.....	29
4 PROPRIEDADES ATÔMICAS.....	31
4.1 RAIOS ATÔMICOS E IÔNICOS.....	31
4.2 ENERGIA DE IONIZAÇÃO.....	35
4.3 AFINIDADE ELETRÔNICA.....	39
5 PERIODICIDADE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS: DENSIDADE E PONTO DE FUSÃO.....	41
6 EXPERIMENTO: CAMADA DE LÍQUIDOS.....	43
RESUMO DO TÓPICO 2.....	44
AUTOATIVIDADE.....	46
TÓPICO 3 – ELEMENTOS REPRESENTATIVOS E DE TRANSIÇÃO.....	49
1 INTRODUÇÃO.....	49
2 QUÍMICA DOS ELEMENTOS REPRESENTATIVOS: PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DOS ELEMENTOS DOS GRUPOS: 1, 2, 13, 14, 15, 16, 17 E 18.....	52
2.1 GRUPO 1 – GRUPO DOS METAIS ALCALINOS.....	52
2.2 GRUPO 2 – GRUPO DOS METAIS ALCALINOS TERROSOS.....	54
2.3 GRUPO 13 – GRUPO DO BORO.....	55
2.4 GRUPO 14 – GRUPO DO CARBONO.....	56
2.5 GRUPO 15 – GRUPO DO NITROGÊNIO.....	58
2.6 GRUPO 16 – GRUPO DO OXIGÊNIO OU CALCOGÊNIOS.....	59
2.7 GRUPO 17 – GRUPO DO FLÚOR OU HALOGÊNIOS.....	60
2.8 GRUPO 18 – GRUPO DO HÉLIO OU GASES NOBRES.....	61
3 QUÍMICA DOS ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO: PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DOS ELEMENTOS DOS GRUPOS: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 E 12.....	62

LEITURA COMPLEMENTAR.....	65
RESUMO DO TÓPICO 3.....	68
AUTOATIVIDADE	69
UNIDADE 2 – QUÍMICA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO, COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E TEORIAS DE LIGAÇÕES ENTRE METAL E LIGANTES (TEORIAS DE LIGAÇÃO DE VALÊNCIA, DO CAMPO CRISTALINO E DO ORBITAL MOLECULAR)	71
TÓPICO 1 – QUÍMICA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO.....	73
1 INTRODUÇÃO	73
2 IMPORTÂNCIA.....	74
3 CARACTERÍSTICAS E NÚMERO DE OXIDAÇÃO.....	75
3.1 ESCÂNDIO AO NÍQUEL	83
4 CURIOSIDADE	86
5 EXPERIMENTO: CAMALEÃO QUÍMICO	88
RESUMO DO TÓPICO 1.....	90
AUTOATIVIDADE	91
TÓPICO 2 – COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.....	93
1 INTRODUÇÃO	93
2 TEORIA DE WERNER	95
3 NÚMERO DE COORDENAÇÃO E GEOMETRIA.....	96
3.1 NÚMERO DE COORDENAÇÃO 1, 2 E 3.....	97
3.2 NÚMERO DE COORDENAÇÃO 4.....	98
3.3 NÚMEROS DE COORDENAÇÃO 5 E 6.....	98
3.4 NÚMEROS DE COORDENAÇÃO 7 e 8.....	99
4 DETERMINAÇÃO DO NOX DO ÁTOMO CENTRAL	100
5 PRINCIPAIS LIGANTES	100
6 NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.....	103
7 CURIOSIDADE.....	105
8 EXPERIMENTO – COMPLEXOS DE COBRE.....	106
RESUMO DO TÓPICO 2.....	110
AUTOATIVIDADE	112
TÓPICO 3 – TEORIAS DE LIGAÇÃO ENTRE METAIS E LIGANTES	113
1 INTRODUÇÃO	113
2 TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA	113
2.1 ORBITAIS HÍBRIDOS.....	115
3 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO	120
4 TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR.....	122
4.1 CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA E PROPRIEDADES MOLECULARES	129
RESUMO DO TÓPICO 3.....	131
AUTOATIVIDADE	133
UNIDADE 3 – REAÇÕES E MECANISMOS EM COMPLEXOS DE COORDENAÇÃO E INTRODUÇÃO QUÍMICA DE ORGANOMETÁLICOS E BIOINORGÂNICA.....	135
TÓPICO 1 – EQUILÍBRIO DE COORDENAÇÃO.....	137
1 INTRODUÇÃO	137

2 COMPLEXOS LÁBEIS E INERTES.....	138
3 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE (FORMAÇÃO) E SUAS CARACTERÍSTICAS.....	141
3.1 EQUILÍBRIO QUÍMICO DE FORMAÇÃO.....	141
4 CURIOSIDADE	150
5 EXPERIMENTO: GALINHO DO TEMPO	151
RESUMO DO TÓPICO 1.....	152
AUTOATIVIDADE	154
TÓPICO 2 – REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO DE LIGANTES.....	157
1 INTRODUÇÃO.....	157
2 MECANISMO DISSOCIATIVO	157
3 MECANISMO ASSOCIATIVO	159
4 MECANISMO DE ESFERA INTERNA E EXTERNA.....	160
5 MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO EM OCTAEDROS.....	162
6 MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO EM QUADRADOS PLANARES.....	165
7 EFEITO TRANS	166
8 CURIOSIDADE.....	169
RESUMO DO TÓPICO 2.....	171
AUTOATIVIDADE	173
TÓPICO 3 – QUÍMICA DE ORGANOMETÁLICOS E BIOINORGÂNICA.....	175
1 INTRODUÇÃO.....	175
2 CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS ESTÁVEIS	176
3 NOMENCLATURA, PRINCIPAIS LIGANTES E APLICAÇÕES	184
4 INTRODUÇÃO À QUÍMICA BIOINORGÂNICA	186
5 INTERAÇÕES ENTRE ÍONS METÁLICOS E LIGANTES BIOLÓGICOS.....	187
6 FUNÇÕES BIOLÓGICAS DOS ÍONS METÁLICOS, ASPECTOS TOXICOLÓGICOS E MEDICINAIS DOS METAIS.....	188
RESUMO DO TÓPICO 3.....	192
AUTOATIVIDADE	195
REFERÊNCIAS.....	197

TEORIAS ÁCIDO/BASE E QUÍMICA DOS ELEMENTOS REPRESENTATIVOS E DE TRANSIÇÃO

OBJETIVOS DE APRENDIZAGEM

O estudo desta primeira unidade da disciplina de Química Inorgânica proporcionará a você, aluno:

- apreciar e diferenciar as teorias ácido e base;
- conhecer a tabela periódica e suas propriedades;
- identificar a periodicidade nas propriedades químicas e físicas dos elementos;
- reconhecer elementos representativos e de transição, conhecer suas características e propriedades;
- identificar compostos ácidos ou básicos, bem como suas peculiaridades.

PLANO DE ESTUDOS

A Unidade 1 está subdividida em três tópicos. Ao longo de cada um deles, você encontrará figuras, curiosidades, experimentos, dicas, artigos científicos que ajudarão você a ver o conteúdo sempre de forma mais ampla e aplicada ao cotidiano. Sempre no final de cada tópico estará disponível o resumo, juntamente com autoatividades para exercitar o conteúdo aprendido.

TÓPICO 1 – TEORIAS ÁCIDO/BASE

TÓPICO 2 – TABELA PERIÓDICA E PERIODICIDADE

TÓPICO 3 – ELEMENTOS REPRESENTATIVOS E DE TRANSIÇÃO



TEORIAS ÁCIDO/BASE

1 INTRODUÇÃO

Antes de conhecermos as teorias ácido/base, você seria capaz de responder o que é uma teoria? Quando não conhecemos uma determinada área do conhecimento ou assunto, podemos tentar explicá-los através de previsões lógicas ou especulações, associadas a observações do mundo ao nosso redor, até que esta teoria seja comprovada experimentalmente (ou não). Assim surgiram as primeiras teorias sobre a constituição da matéria, teorias físicas sobre o movimento, teorias sobre como planetas e estrelas se comportavam, bem como as teorias sobre substâncias ácidas e básicas.

Mas, afinal, o que é um ácido e uma base? Para entendermos a definição atual desses compostos, devemos compreender como os antigos filósofos classificavam e reconheciam substâncias ácidas e básicas.

Os primeiros cientistas, os filósofos, chamavam os alimentos de ácidos (por exemplo, o ácido acético, presente no vinagre) por possuírem um sabor azedo. A palavra ácido vem do latim *acidus*, que significa azedo. Já as substâncias básicas (por exemplo, o tanino presente no caqui verde) são chamadas assim pelo seu sabor adstringente. A palavra base tem sua origem no inglês arcaico *debsae*, que significa abaixar o valor de alguma coisa. Isso pode ser explicado, pois quando uma substância ácida é misturada a uma outra básica, suas características ácidas desaparecem (BROWN, 2005). Hoje sabemos que a maior parte das reações que acontecem nos organismos vivos são do tipo que envolvem uma substância ácida ou básica.

Com a evolução da ciência, a noção sobre átomos e estrutura molecular, foi se deixando de lado as sensações (como paladar e olfato) para caracterizar substâncias ácidas ou básicas. Cada uma das teorias, que veremos a seguir, levará em conta tanto a estrutura da molécula que estamos estudando, quanto o meio (solvente) em que ela se encontra. Nenhuma delas está “errada”. Cada uma delas aponta um modo de ver as moléculas em um determinado solvente, ou na ausência dele. Dessa forma, uma teoria pode ser classificada como mais abrangente que a outra, mas não são excludentes (ATKINS, 2012).

A seguir, veremos as quatro teorias mais conhecidas, que levam o nome dos cientistas responsáveis pelo seu desenvolvimento:

- Teoria ácido/base de Arrhenius.
- Teoria ácido/base de Bronsted-Lowry.
- Teoria ácido/base de Lewis.
- Teoria ácido/base de Pearson.

2 TEORIA ÁCIDO/BASE DE ARRHENIUS

Por volta do ano de 1880, o químico de origem sueca Svante August Arrhenius (Figura 1) explicou o comportamento ácido das substâncias através da presença de íons H^+ na molécula, quando são liberados ao entrar em contato com a água (solvente). Já as substâncias básicas possuem o grupamento hidroxila (OH) e, ao entrarem em contato com a água, liberam íons OH^- em solução. A característica do sabor azedo dos ácidos ou adstringente das bases foi explicada através desses íons liberados em água.

FIGURA 1 – IMAGEM DE SVANTE AUGUST ARRHENIUS



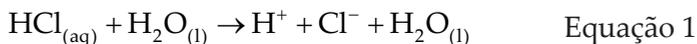
FONTE: Disponível em: <<https://www.britannica.com/biography/Svante-Arrhenius>>. Acesso em: 10 jan. 2017.



Arrhenius classifica substâncias ácidas como aquelas que possuem e são capazes de liberar íons H^+ de sua estrutura em solução aquosa (água como solvente), e básicas aquelas que possuem e liberam íons OH^- também em solução aquosa.

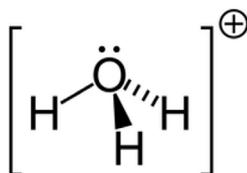
Essa descoberta e comprovação não foram fáceis, uma vez que contradiziam o modelo já aceito dado por Dalton, em que o átomo é neutro e indivisível. Alguns anos depois de sua proposta ser rejeitada e com a ajuda do desenvolvimento de pesquisa em eletricidade (e soluções ácidas e básicas possuem íons que conduzem corrente elétrica), foi possível a comprovação da sua teoria ácido/base. Em 1903, Arrhenius ganhou o Prêmio Nobel em Química por seus estudos na teoria da dissociação eletrolítica. Lembrando que eletrólitos são substâncias que conduzem corrente elétrica em solução por se dissociarem em íons, como os ácidos e bases (FILGUEIRAS, 2016).

Mas como representamos a teoria de Arrhenius em uma equação química? Considere a Equação 1 a seguir:



É possível identificar o ácido clorídrico (HCl, que possui um H na sua estrutura) à esquerda da equação (reagentes) entrando em contato com a água (solvente). Nos produtos (após a seta) é possível ver o ácido clorídrico dissociado em H^+ e Cl^- . Sabemos hoje que a maioria das moléculas da água, experimentalmente, não se mantém nessa forma, e sim na forma de íon hidrônio (H_3O^+), que nada mais é do que a protonação (inserção de um próton) do íon H^+ na molécula da água, como mostra a Figura 2 a seguir.

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DA MOLÉCULA DE HIDRÔNIO



FONTE: Disponível em: <<http://www.wikiwand.com/ca/Oxidani>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

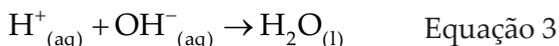


Lembre-se! O hidrogênio, que possui apenas um próton e um elétron, ao perder este único elétron forma o cátion H^+ , que nada mais é do que um próton.

E a base, o que acontece ao entrar em contato com a água, pela teoria de Arrhenius? Observe a Equação 2 a seguir:



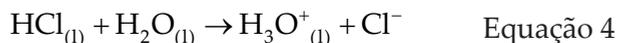
O hidróxido de sódio (NaOH) que está nos reagentes, ao entrar em contato com a água (solvente) produz os íons Na^+ e OH^- em solução. Agora que já compreendemos a definição de ácidos e bases pela teoria de Arrhenius, o que acontece quando misturamos uma substância ácida com uma básica, segundo esta teoria? Veja a Equação 3 a seguir:



A reação entre uma base e um ácido (reação de neutralização) por Arrhenius produz água. Todas essas características descritas anteriormente são comprovadas experimentalmente para uma grande parte de substâncias ácidas e básicas. Contudo, esta teoria possui três grandes limitações: o solvente utilizado é sempre a água, ignora outras espécies que podem reagir com os íons H^+ e/ou OH^- e outras moléculas que produzem H^+ ou OH^- em solução aquosa, mas não possuem estes grupamentos na sua fórmula estrutural. Estas são limitações da teoria ácido/base de Arrhenius (RUSSEL, 1994). A seguir veremos outras teorias que ampliam a explicação do comportamento ácido/base das moléculas.

3 TEORIA ÁCIDO/BASE DE BRØNSTED-LOWRY

Esta teoria, desenvolvida pelo químico dinamarquês Johannes Brønsted e o químico inglês Thomas Lowry (daí o nome “Brønsted-Lowry”) em 1923, apesar de também possuir limitações, é bastante utilizada (BROWN, 2005). Também é conhecida como teoria protônica, pois ela explica reações ácido-base através da transferência de prótons, ou seja, de íons H^+ (RUSSEL, 1994). Ainda de acordo com a teoria, substâncias classificadas como ácidas tendem a DOAR um próton e as básicas tendem a RECEBER este próton. Vamos ver um exemplo? Veja a seguir a Equação 4:



De acordo com esta teoria, o ácido clorídrico (HCl) é classificado como um ácido, pois ele DOA um próton (H^+) para a água (H_2O) para formar o íon hidrônio (H_3O^+) e o íon cloreto (Cl^-). Já a água, como RECEBEU um próton do ácido clorídrico, é classificada como uma base de Brønsted-Lowry.



A teoria de Brønsted-Lowry classifica como ácido a substância que DOA um próton e como base aquela que RECEBE um próton.

Por conta da teoria de Brønsted-Lowry classificar substâncias ácidas ou básicas em função do recebimento ou doação de prótons, outras substâncias não poderiam ser classificadas como ácidas ou básicas pela teoria de Arrhenius, como a amônia (NH_3).

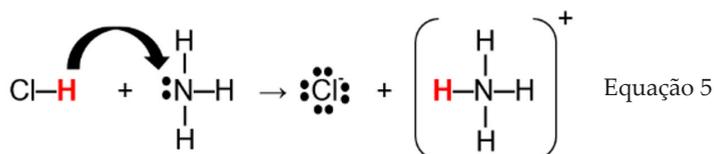
Para melhor compreendermos como ocorre a transferência de prótons, vamos relembrar rapidamente como realizamos a notação de Lewis dos elétrons de valência.

Lembre-se de que a representação de Lewis permite colocar pontos ao redor do símbolo de cada elemento pertencente à molécula, que representam os elétrons de valência (camada mais externa) deste átomo. Veja a representação do elemento cloro de forma isolada (halogênio, 7 elétrons de valência, se estabiliza com 8 elétrons de valência) e participando da ligação com o hidrogênio (1 elétron de valência, se estabiliza com 2 elétrons) para formar HCl.

Lembre-se: quando se forma a ligação entre os átomos, ela é representada por um traço (–) e subentende-se que ali há dois elétrons, pertencentes um a cada átomo da ligação.



A teoria de Brønsted-Lowry classifica um ácido ou uma base independente do solvente utilizado ou até mesmo na ausência do solvente. Isso quer dizer que uma substância é ácida simplesmente porque ela possui a tendência de **doar** um próton (portanto ela deve ter um ou mais prótons na sua estrutura) ou tendência em **receber** um próton e ser uma base (portanto, ela deve conseguir receber um ou mais prótons). Considere agora a Equação 5, a seguir, que nos ajudará a compreender estes conceitos:

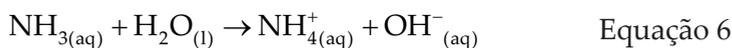


FONTE: Adaptada de Brown (2005, p. 567).

O que é possível concluir analisando a equação 5? O ácido clorídrico (HCl) possui um próton (destacado) que tende a ser doado para uma espécie receptora (base), que no exemplo é a amônia (NH₃). Veja que o próton (H⁺) é uma carga positiva e, portanto, é atraído pelo par de elétrons (carga negativa) da amônia. Uma vez que o ácido clorídrico perde o próton e a amônia o recebe, se formam o cátion amônio (NH₄⁺) e o ânion cloreto (Cl⁻).

Essa reação pode acontecer em fase gasosa, ou seja, ambos os reagentes estando em seu estado gasoso. O que isso quer dizer? Que pode acontecer na ausência de água, ampliando a classificação de Arrhenius.

Vamos agora realizar uma comparação entre as duas teorias vistas até aqui? Observe a equação 6 a seguir:

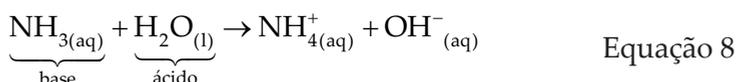
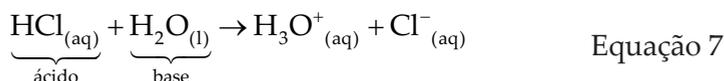


Arrhenius: A amônia é considerada uma base, pois apesar de não possuir o grupamento OH⁻ em sua estrutura, em contato com a água, ocorre a formação de OH⁻.

Brønsted-Lowry: A amônia também é considerada uma base, pois recebe um próton da água. A água, portanto, é considerada um ácido de Brønsted-Lowry.

Quando falamos em transferência de prótons, deve estar sempre claro que uma espécie deve doar e a outra receber o próton simultaneamente. Isso quer dizer que um ácido de Brønsted-Lowry somente atuará como ácido se possuir uma base que recebe este próton doado. A base deverá possuir elétrons não ligantes que atraem este próton (BROWN, 2005).

Existem substâncias que conseguem atuar ora como ácido ora como base, dependendo de qual espécie está reagindo. Este tipo de molécula é chamado de **anfótera**. Quando essa espécie reage com outra que tem maior tendência em receber prótons, a espécie anfótera doará seu próton atuando como ácido. Agora, se a espécie anfótera reagir com uma espécie que tem maior tendência em doar prótons que ela, a mesma receberá esse próton atuando como uma base. Ou seja, tudo vai depender de qual espécie estará reagindo com ela. Vamos ver alguns exemplos? Veja as equações 7 e 8 a seguir:

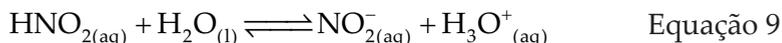


A água é o mais comum exemplo de substância anfótera. Na Equação 7, a água atua como base, recebendo o próton do ácido clorídrico (HCl) para formar o íon hidrônio (H₃O⁺). Isso acontece porque o ácido clorídrico tem maior tendência a doar o seu próton do que a água.

Já na Equação 8, a água atua como ácido, doando seu próton para a amônia (NH₃) e formando o íon hidroxila (OH⁻). Isso acontece porque a amônia tem maior tendência em receber prótons do que a água.

Em um equilíbrio ácido-base (lembre-se: um equilíbrio químico acontece quando a **velocidade** da reação direta é igual à velocidade da reação inversa) podemos avaliar a transferência de prótons, ou seja, avaliando a reação direta (como fizemos até agora) ou avaliando a reação inversa.

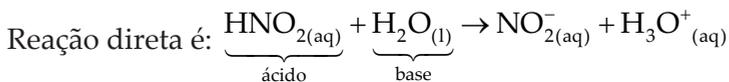
Veja o seguinte equilíbrio, representado pela equação 9 a seguir:



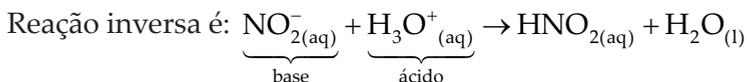
Sabemos que a reação direta é: $\text{HNO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{NO}_{2(aq)}^- + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$

E a reação inversa é: $\text{NO}_{2(aq)}^- + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ \rightarrow \text{HNO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

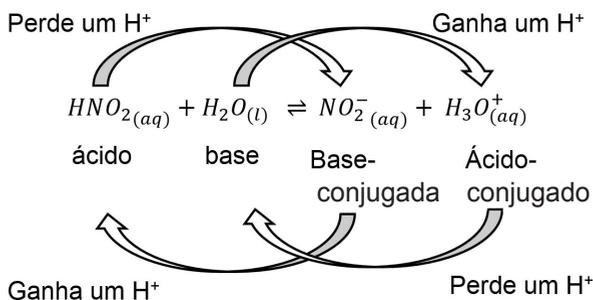
Agora, vamos identificar as espécies que são ácidos e bases das duas equações.



O HNO_2 doa um próton (H^+) para a água e, portanto, é classificado como um ácido. A água recebe um próton do HNO_2 e, portanto, é classificada como uma base. Tente fazer sozinho este mesmo raciocínio para a reação inversa a seguir:



Os ácidos e bases pertencentes à reação direta e inversa são chamados de par ácido-base conjugados. Os reagentes chamamos de ácidos ou bases, e os produtos chamamos de ácidos ou bases conjugadas. Veja como fica o equilíbrio:



Essa classificação vale para qualquer teoria ácido-base que vamos conhecer nesta apostila e é bastante utilizada.

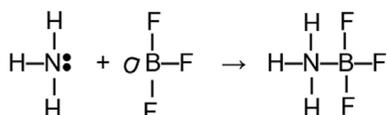
4 TEORIA ÁCIDO/BASE DE LEWIS

Uma teoria mais abrangente sobre ácidos e bases foi feita pelo físico-químico americano Gilbert Newton Lewis em 1923, no mesmo ano em que Brønsted-Lowry realizaram suas ideias. Segundo Lewis, para uma molécula receber um próton (base de Brønsted-Lowry) ela deve ter um par de elétrons não compartilhado que irá atrair a carga positiva (próton), como vimos anteriormente. Dessa forma, Lewis classifica as substâncias ácidas e básicas não mais vendo a transferência de prótons e sim de **elétrons compartilhados**. Esta teoria também é chamada em alguns livros didáticos de teoria eletrônica (BROWN, 2005). Sendo assim, Lewis classifica:



Um ácido de Lewis **RECEBE** um par de ELÉTRONS.
Uma base de Lewis **DOA** um par de ELÉTRONS.

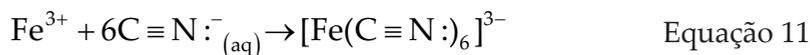
Complementando as definições de Lewis: ácido é toda aquela substância que possui orbitais vazios para que possa receber par de elétrons da base. Já a base é toda substância que pode doar seu par de elétrons não ligantes para formar uma ligação. Dessa forma, Lewis busca a identificação das espécies por **pares de elétrons** e não utilizando o próton (H^+) como na teoria de Brønsted-Lowry (RUSSEL, 1994). Todas as espécies ácidas ou básicas que vimos até agora podem ser identificadas tanto pelas teorias anteriores, quanto pela teoria de Lewis, ou seja, uma espécie ácida pela teoria de Brønsted-Lowry também é ácida pela teoria de Lewis, apenas buscamos visualizar o indicador diferente (próton ou pares de elétrons). No entanto, espécies que não possuem H^+ ou OH^- agora podem ser classificadas como ácidas ou básicas sem necessariamente contribuir com a concentração desses íons em solução. Por isso, simplesmente, ao classificar qualquer substância como um ácido de Lewis, devemos saber que estamos falando de uma espécie que recebe um par de elétrons, e quando falarmos que outra espécie se comporta como base de Lewis, estamos dizendo que ela está doando pares de elétrons na reação, sem necessariamente alterar o pH da solução. Por isso, na maioria dos livros didáticos, o conteúdo ácido-base utiliza mais a teoria de Brønsted-Lowry ou Arrhenius, pois estamos interessados na presença dos íons H^+ ou OH^- . A vantagem da teoria de Lewis é que ela pode ser aplicada em reações que não envolvem transferência de prótons (H^+). Veja um exemplo da teoria de Lewis pela Equação 10 a seguir:



Equação 10

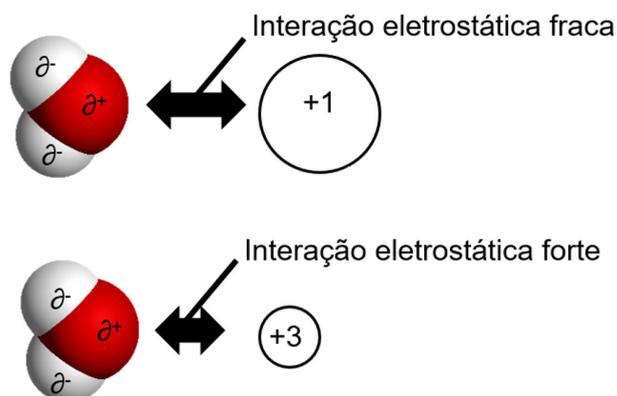
FONTE: Adaptado de Brown (2005, p. 599)

Observe na Equação 10 que a amônia (NH_3) nas teorias anteriores foi classificada como espécie básica (receptora de prótons ou libera OH^- em solução). Para Lewis, base é aquela substância que possui um par de elétrons para DOAR, o que também é compatível com a molécula e está representado na Equação 10 pelos dois pontos ao lado do átomo central. Já a molécula BF_3 pelas teorias anteriores (Arrhenius e Brønsted-Lowry) não é classificada como ácido ou base, pois em meio aquoso não libera H^+ ou OH^- , tampouco recebe ou doa prótons. Dessa maneira, não pode ser chamada de substância ácida ou básica. Mas pela teoria de Lewis, esta molécula possui orbitais vazios que possibilitam o recebimento de pares de elétrons, sendo classificada como ácido de Lewis. Dessa forma, sempre que nos referirmos a uma molécula, cuja propriedade não é de natureza ácida ou básica (ou seja, não altera a concentração de íons H^+ ou OH^- em solução) e sim que possui orbitais para receber par de elétrons, chamamos de “ácido de Lewis” ou doação de pares de elétrons de “base de Lewis”. Uma das maiores aplicações desta teoria se encontra na formação de moléculas metálicas, que mais adiante veremos que são chamadas de compostos de coordenação, que envolvem a ligação de um íon metálico (com orbitais vazios, carregados positivamente) com uma molécula com pares de elétrons não ligantes (carregados negativamente). Observe a Equação 11, que mostra o íon Fe^{3+} interagindo com cianeto (BROWN, 2005):



Sabemos que o íon Fe^{3+} tem orbitais d vazios que aceitam os pares de elétrons doados pelo cianeto (CN^-), caracterizando o íon de ferro (III) como um ácido de Lewis e o cianeto como uma base de Lewis. Quando um íon metálico carregado positivamente entra em contato com a água (também possui pares de elétrons não ligantes) pode ocorrer uma interação chamada de hidratação, que permite a solubilidade destes íons em água. O íon Fe^{3+} hidratado possui a fórmula molecular $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}_{(\text{aq})}$, mas geralmente é representado somente por $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$. A solução aquosa de íons Fe^{3+} apresenta pequena acidez. Como podemos explicar esse fenômeno? Veja a figura a seguir:

FIGURA 3 – INTERAÇÃO DE UMA MOLÉCULA DE ÁGUA COM CÁTION MONOVALENTE E TRIVALENTE



FONTE: Adaptado de Brown (2005, p. 600)

Na Figura 3 podemos ver representada em 3D a molécula de água, onde o átomo central carregado parcialmente negativo (δ^-) e os dois átomos de hidrogênio carregados parcialmente positivos (δ^+). Um cátion monovalente, ao entrar em contato com a molécula de água, se aproxima da parte negativa da molécula, e por possuir pouca carga positiva, apresenta pequena interação eletrostática (interação entre cargas opostas). Ao aumentar a carga do cátion metálico, como no caso do ferro para $3+$, aumenta-se a interação entre o polo negativo da molécula de água e o íon metálico, tornando mais suscetível a quebra da ligação entre O–H da água. Quando essa interação eletrostática é forte o suficiente, rompem-se as ligações O–H da água e íons H^+ são liberados na solução, aumentando a acidez do meio (íons H^+ livres no meio).

5 TEORIA ÁCIDO/BASE DE PEARSON

Dentro da química inorgânica, os estudos sobre os elementos metálicos envolvem uma certa classificação sobre estes íons, dependendo de suas características e de que tipo de reações realizam. Essa classificação separou os íons em “classe a” e classe b”, conforme mostra o quadro a seguir:

QUADRO 1 – COMPARAÇÃO DOS ELEMENTOS PERTENCENTES ÀS CLASSES A E B

Íons metálicos de classe a	Íons metálicos de classe b
Metais alcalinos Metais alcalinos-terrosos Alguns metais de transição: Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} Lantanídeos e Actinídeos	Restante dos metais de transição

FONTE: Vasconcellos (2014)

Antes de entendermos o porquê desta classificação, vamos estudar um pouco sobre constante de equilíbrio (K). A constante de equilíbrio é uma equação matemática que nos ajuda a prever o favorecimento ou não da formação dos produtos, através da relação:

$$\text{Constante de equilíbrio (K)} = \frac{\text{Concentração dos produtos}}{\text{Concentração dos reagentes}}$$

Quanto maior for este valor numérico de K, maior é a tendência da formação dos produtos. Existem diferentes tipos de constantes de equilíbrio, que serão classificadas de acordo com o tipo de reação que está acontecendo. A constante de equilíbrio de reações envolvendo uma espécie ácida é chamada de constante de dissociação ácida (K_a) ou básica (K_b), reações de precipitação (K_{ps}), que é chamada de constante do produto de solubilidade, formação de complexos (K_f) chamada de constante de formação, entre outras.

Vamos entender um pouco melhor esta parte da constante de equilíbrio com outro exemplo? Veja o quadro a seguir, que mostra a constante de equilíbrio para algumas substâncias ácidas (também representada por K_a , onde o subíndice "a" indica que a substância é ácida). Esse valor nos ajudará a compreender a extensão da perda do próton.

QUADRO 2 – VALORES DAS CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO ÁCIDA DE ALGUMAS SUBSTÂNCIAS, BEM COMO SUA EQUAÇÃO QUÍMICA

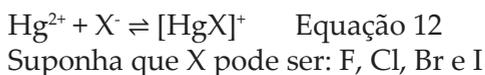
Equação química	Constante de dissociação ácida (K_a)
(ácido iódico) $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$1,7 \times 10^{-1}$
(ácido hidrazoico) $\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$2,2 \times 10^{-5}$
(ácido hipocloroso) $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$3,0 \times 10^{-8}$
(ácido bórico) $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$5,8 \times 10^{-10}$



FONTE: Adaptado de Skoog (2006)

Observe o quadro acima e veja que os valores de constante de dissociação ácida (ou seja, de liberação do próton) crescem de baixo para cima. Isso quer dizer que o produto da equação do ácido iódico é mais favorecido que todos os outros (maior valor de constante de equilíbrio).

Agora que compreendemos melhor a constante de equilíbrio, vamos compreender o porquê da divisão entre elementos de grupo a e b. Observe a Equação 12, juntamente com o quadro a seguir, que mostra o logaritmo da constante de equilíbrio (K):



QUADRO 3 – VALORES DO LOGARITMO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO PARA FERRO E MERCÚRIO COM DIFERENTES HALOGÊNIOS

Log K				
Hg^{2+}	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
	1,0	6,7	8,9	12,9

FONTE: Lee (2000)

Vamos interpretar os dados expostos? Na Equação 12 podemos ver que o mercúrio pode formar moléculas com diferentes halogênios (F, Cl, Br e I) representados nas equações como X. Como avaliamos se estas moléculas são formadas em pequenas ou grandes quantidades? Através da constante de equilíbrio, que nos diz que quanto maior for o seu valor ou do seu logaritmo, maior a formação dos produtos de uma determinada reação.

Para analisar melhor os dados do quadro acima, peguemos como exemplo o flúor e o iodo. Para a formação da molécula de mercúrio com flúor o valor do logaritmo da constante de equilíbrio é muito menor (1,0) do que aquela que o mercúrio apresenta quando reage com iodo (12,9). Isso indica que o mercúrio reage muito mais facilmente (formando mais produtos) com o iodo do que com o flúor.

Como podemos explicar esse comportamento?

Ralph Pearson, nos anos 1960, resolveu reclassificar estes tipos de cátions, através da classificação de substâncias **duras ou moles**. Esta classificação está definida como a capacidade de polarização de uma determinada molécula. A teoria de Pearson não está tão focada na classificação de substâncias como ácidos ou bases, como nas teorias de Arrhenius, Bronsted-Lowry e Lewis, e sim, na reatividade desses compostos.

Quando aproximamos duas espécies químicas de cargas opostas, ocorre o que chamamos de interação eletrostática. As cargas tendem a se aproximar, criando polos positivos e negativos na molécula ou átomo. A esta capacidade de possuir polos de carga chamamos de polarizabilidade, e cada molécula possui uma maior ou menor capacidade desta polarização (COSTA, 2005).



Passou a chamar de:

ÁCIDOS: Cátions ou moléculas com deficiência de elétrons.

BASES: Ânions ou moléculas com pares de elétrons não ligantes.

Pearson ainda definiu como:

ESPÉCIE DURA (ÁCIDO OU BASE): POUCO POLARIZÁVEL (antiga classe a)

O que isso quer dizer? Possuem o raio pequeno, isso quer dizer que a camada de elétrons está bastante atraída pelo núcleo positivo, sendo pouco influenciada por outras cargas do meio (baixa polarização). No caso dos ácidos, uma carga positiva elevada. Quanto maior for a carga positiva, maior é a atração pela nuvem eletrônica e menor a polarização.

No caso das bases, uma carga negativa baixa, ou seja, menor nuvem eletrônica, e conseqüentemente menor raio, proporcionando maior atração pelo núcleo e menor polarização.

ESPÉCIE MOLE (ÁCIDO OU BASE): BASTANTE POLARIZÁVEL (antiga classe b)

O que isso quer dizer? Ao contrário da espécie dura, as espécies moles possuem um elevado raio, proporcionando menor atração do núcleo pela nuvem eletrônica negativa e conseqüentemente maior interação com as cargas do meio em que se encontra (alta polarização). No caso dos ácidos, uma carga positiva baixa, ocorrendo uma menor atração pela nuvem eletrônica negativa, permitindo uma polarização maior.

No caso das bases, uma carga negativa elevada. Isso proporciona o aumento da repulsão entre os próprios elétrons (cargas iguais se repelem), aumentando o raio e aumento da capacidade de polarização.

Também foi observado que espécies moles reagem preferencialmente com outras espécies moles, assim como espécies duras reagem preferencialmente com espécies duras.



Espécies moles se ligam preferencialmente a outras espécies moles e espécies duras se ligam preferencialmente a outras espécies duras.

Qual é a diferença entre ácido duro e base dura?

Os ácidos duros são **cátions** com alta carga positiva (classe a, +3 ou maior) ou com subníveis d disponíveis.

As bases duras são espécies que possuem carga negativa (**ânions**) ou elétrons não ligantes, em ambos os casos, com maior eletronegatividade dos elementos envolvidos. A maior eletronegatividade faz com que a nuvem eletrônica do átomo esteja mais atraída pelo seu núcleo, dificultando a polarização.

Qual é a diferença entre um ácido mole e uma base mole?

Os ácidos moles são **cátions** da classe b.

As bases moles são ligantes espécies que possuem carga negativa (**ânions**) ou elétrons não ligantes, com menor eletronegatividade dos elementos envolvidos (PEARSON, 1963).

Veja no quadro a seguir alguns exemplos de ácidos e bases moles e duros:

QUADRO 4 – EXEMPLOS DE ELEMENTOS DUROS E MOLES, RETIRADOS DO ARTIGO CIENTÍFICO DE PEARSON

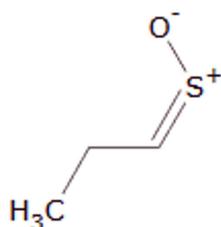
ÁCIDO MOLE	BASE MOLE	ÁCIDO DURO	BASE DURA
$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$, Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , BH_3 , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, GaCl_3 , GaBr_3 , GaI_3 , Tl^+ , $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$, entre outros.	H^- , R^- , C_2H_4 , C_6H_6 , CN^- , RNC , CO , SCN^- , R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$, R_3As , R_2S , RSH , RS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , entre outros.	Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , H^+ , Li^+ , Na^+ , BF_3 , BCl_3 , Sc^{3+} , La^{3+} , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, AlCl_3 , AlH_3 , Ga^{3+} , In^{3+} , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$, Mg^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ce^{4+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , $\text{B}(\text{OR})_3$, Al^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , entre outros.	NH_3 , RNH_2 , $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$, OH^- , O^{2-} , ROH , RO^- , $\text{R}_2\text{OCH}_2\text{COO}^-$, CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , F^- , Cl^- , Br^- entre outros.

FONTE: Pearson (1963)

6 CURIOSIDADE

Por que choramos cortando cebola? A explicação não poderia ser diferente do que: química! Para entendermos como este fenômeno desagradável ocorre, devemos compreender a constituição da cebola. Quando cortamos a cebola, microscopicamente estamos cortando a cebola, estamos rompendo células vegetais que contêm compostos sulfurados. Este mesmo corte é o que confere o sabor e o cheiro característico da cebola. Dentre outras substâncias, está presente o propanotial-S-óxido, que é um composto volátil. Veja sua estrutura a seguir:

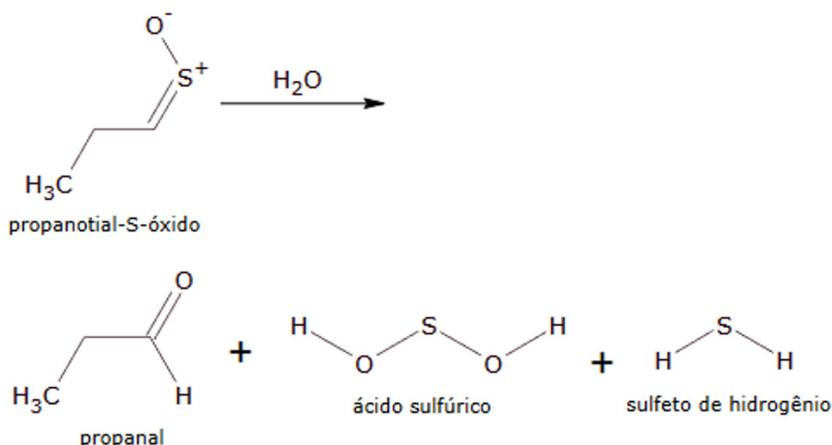
FIGURA 4 – ESTRUTURA DO PROPANOTIAL-S-ÓXIDO

**propanoal-S-óxido**

FONTE: Disponível em: <http://www.quimica.net/emiliano/artigos/2005jun_qnc_cebola.pdf>. Acesso em: 2 fev. 2018.

Mas a resposta para a pergunta “Por que choramos cortando cebola?” ainda não foi respondida. Quando esta substância, que é extremamente volátil, atinge nosso olho, entra em contato com a água proveniente do fluido lacrimal, e forma nada mais, nada menos do que ácido sulfúrico. Confira a reação na figura a seguir.

FIGURA 5 – REAÇÃO QUÍMICA DO PROPANOTIAL-S-ÓXIDO COM A ÁGUA PRESENTE NO FLUIDO LACRIMAL DO OLHO HUMANO



FONTE: Disponível em: <http://www.quimica.net/emiliano/artigos/2005jun_qnc_cebola.pdf>. Acesso em: 2 fev. 2018.

Como o ácido irrita nosso olho, produzimos mais lágrimas para tentar eliminar a substância irritante. Muito interessante! Para saber mais sobre o assunto você pode ler o artigo de Emiliano Chemello, intitulado “A química na cozinha apresenta: as cebolas”, de 2005. Disponível em: <<http://www.ciadaescola.com.br/zoom/materia.asp?materia=263>>.

Para melhor compreensão do conteúdo visto neste primeiro tópico, segue a sugestão de um experimento. Boa prática!

7 EXPERIMENTO: FLOCOS DE NEVE DECORADOS COM ÁCIDO

Com este experimento você será capaz de identificar a acidez ou basicidade de algumas amostras do seu cotidiano a partir de substâncias e equipamentos facilmente encontrados. Veja a seguir os materiais necessários e bom experimento!

MATERIAIS E REAGENTES

- Filtro de café (quanto maior, melhor)
- Repolho roxo
- Bicarbonato de sódio
- Vinagre
- Liquidificador
- Panela
- Fogão
- Coador de cozinha
- Travessa de vidro
- Pires de vidro

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Pique meio repolho roxo médio e bata no liquidificador com água.
2. Pegue esta mistura, coloque em uma panela até à fervura.
3. Espere esfriar.
4. Coe a mistura em um coador de cozinha e ferva novamente. Repetir o processo até que a água evapore para criar um líquido mais viscoso.
5. Depois de reduzido o volume de água, coloca-se o líquido em um prato ou travessa de vidro. Coloca-se o papel-filtro em contato com este líquido.
6. Uma vez molhado, espera-se secar à temperatura ambiente. Repete-se o item 5 e 6 até a coloração roxa intensa do papel-filtro.
7. Após a coloração intensa, recomenda-se deixar secando de um dia para outro.
8. Coloca-se em um pires um pouco de vinagre e em outro um pouco de bicarbonato dissolvido com um pouco de água.
9. Retire duas tiras do papel-filtro colorido e coloque uma sobre a solução ácida e outra sobre o bicarbonato e observe a mudança de cor.
10. Você pode usar este papel em outras amostras do seu cotidiano: água, refrigerante, produto de limpeza, entre outros, para verificar a mudança de coloração.
11. Corte e dobre os papéis-filtro para formar um floco de neve. Com o auxílio de uma tesoura, recorte a forma de um quadrado. Dobre o quadrado ao meio para formar um retângulo. Dobre as pontas de um lado até o centro e do outro lado, quase formando um coração. Dobre no meio outra vez e corte a parte superior de acordo com a sua imaginação. Veja mais detalhes do experimento no vídeo a seguir. Disponível em: <<http://www.manualdomundo.com.br/2014/12/flocos-de-neve-decorados-com-acido/>>.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os repolhos contêm antocianinas, que são substâncias que mudam de coloração quando estão em contato com substâncias ácidas ou básicas. Isso ocorre pela inserção ou retirada do próton da estrutura. Substâncias deste tipo são conhecidas como indicadores ácido base.

FONTE: Manual do Mundo. Disponível em: <<http://www.manualdomundo.com.br/2014/12/flocos-de-neve-decorados-com-acido/>>. Acesso em: 2 fev. 2018.

RESUMO DO TÓPICO 1

Neste primeiro tópico, você aprendeu:

- O que é uma teoria científica.
- A origem do desenvolvimento sobre teorias sobre substâncias ácidas e básicas iniciou com os filósofos a partir da análise sensorial de alimentos.
- Vimos que nenhuma teoria ácido base é considerada errada, e sim, mais ou menos ampla em seus conceitos.
- Iniciamos os estudos das teorias ácido/base com Arrhenius, onde uma substância ácida é caracterizada por possuir hidrogênio em sua estrutura e liberá-lo em água na forma de íons H^+ . Já uma substância básica possui o grupamento hidroxila, que é liberado na forma de íons OH^- , também em meio aquoso.
- A teoria de Arrhenius possui limitações: o solvente utilizado é sempre a água, ignora outras espécies que podem reagir com os íons H^+ e/ou OH^- e outras moléculas que produzem H^+ ou OH^- em solução aquosa, mas não possuem estes grupamentos na sua fórmula estrutural.
- Na sequência conhecemos a teoria de Brønsted-Lowry, mais conhecida como teoria protônica. Para estes cientistas, substâncias ácidas tendem a doar um próton e as substâncias básicas tendem a receber o próton.
- Substâncias que atuam ora como base ora como ácido são chamadas de anfóteras. A escolha do comportamento será definida pela espécie que está reagindo com esta substância.
- Em um equilíbrio químico envolvendo espécies ácidas e básicas, pertencentes a reação direta e inversa, são chamadas de par ácido-base conjugados. Os reagentes chamamos de ácidos ou bases, e os produtos chamamos de ácidos ou bases conjugadas.
- Já a teoria de Lewis, ou teoria eletrônica, define que uma espécie ácida recebe um par de elétrons e uma espécie básica doa um par de elétrons, ou seja, ácido é toda aquela substância que possui orbitais vazios para que possa receber par de elétrons da base. Já a base é toda substância que pode doar seu par de elétrons não ligantes para formar uma ligação.
- No entanto, é necessário ter cuidado. Pela teoria de Lewis, espécies que não possuem H^+ ou OH^- agora podem ser classificadas como ácidas ou básicas sem necessariamente contribuir com a concentração desses íons em solução. Por isso, simplesmente ao classificar qualquer substância como um ácido de

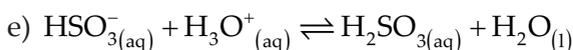
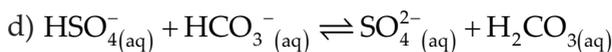
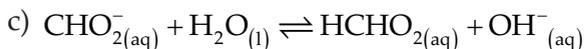
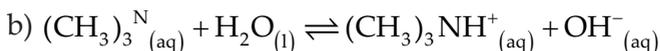
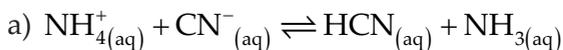
Lewis, devemos saber que estamos falando de uma espécie que recebe um par de elétrons, e quando falarmos que outra espécie se comporta como base de Lewis, estamos dizendo que ela está doando pares de elétrons na reação, sem necessariamente alterar o pH da solução.

- A última teoria ácido/base desta unidade é a de Pearson, que classifica substâncias ácidas e básicas em moles e duras.
- Uma substância ácida, para Pearson, são cátions ou moléculas com deficiência de elétrons e uma base são ânions ou moléculas com pares de elétrons não ligantes.
- Uma espécie dura (seja ela ácida ou básica) é pouco polarizável, ou seja, raio pequeno. No caso dos ácidos, uma carga positiva elevada. Quanto maior for a carga positiva, maior é a atração pela nuvem eletrônica e menor a polarização. No caso das bases, uma carga negativa baixa, ou seja, menor nuvem eletrônica, e conseqüentemente menor raio, proporcionando maior atração pelo núcleo e menor polarização.
- Uma espécie mole (seja ela ácida ou básica) é muito polarizável, ou seja, raio grande. No caso dos ácidos, uma carga positiva baixa, ocorrendo uma menor atração pela nuvem eletrônica negativa, permitindo uma polarização maior. No caso das bases, uma carga negativa elevada. Isso proporciona o aumento da repulsão entre os próprios elétrons (cargas iguais se repelem), aumentando o raio e aumento da capacidade de polarização.
- Também vimos que espécies moles reagem preferencialmente com outras espécies moles, assim como espécies duras reagem preferencialmente com espécies duras.

AUTOATIVIDADE



1 Identifique os pares ácidos-bases conjugados dos seguintes equilíbrios (BROWN, 2005):



2 (UNICAP) Analisando as espécies a seguir: S^{2-} , H^+ , H_2O , NH_3 , BF_3 , Al^{3+} e O^{2-} , podemos concluir, segundo o conceito de Lewis, que:

01. H^+ , NH_3 e BF_3 são ácidos.

02. H_2O , S^{2-} e Al^{3+} são bases.

04. São ácidos H^+ , BF_3 e Al^{3+} .

08. São bases apenas S^{2-} e O^{2-} .

16. São bases S^{2-} , H_2O , NH_3 e O^{2-} .

Soma: _____

3 (VUNESP) A sibutramina, é um fármaco indicado para o tratamento da obesidade e seu uso deve estar associado a uma dieta e exercícios físicos. Com base no exposto, pode-se afirmar que a sibutramina:

a) É uma base de Lewis, porque possui um átomo de nitrogênio que pode doar um par de elétrons para ácidos.

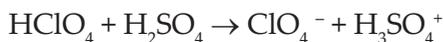
b) É um ácido de Brønsted-Lowry, porque possui um átomo de nitrogênio terciário.

c) É um ácido de Lewis, porque possui um átomo de nitrogênio capaz de receber um par de elétrons de um ácido.

d) É um ácido de Arrhenius, porque possui um átomo de nitrogênio capaz de doar próton.

e) É uma base de Lewis, porque possui um átomo de nitrogênio que pode receber um par de elétrons de um ácido.

4 (Mackenzie) Aplicando-se o conceito ácido-base de Bronsted-Lowry à reação a seguir equacionada, verifica-se que:



- a) HClO_4 e H_2SO_4 são ácidos.
- b) H_2SO_4 e ClO_4^- são bases.
- c) H_2SO_4 é ácido e HClO_4 é base.
- d) ClO_4^- é base conjugada do H_3SO_4^+ .
- e) H_3SO_4^+ e H_2SO_4 são ácidos

5 (UNICAP) Segundo Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis, uma base é, respectivamente:

- a) Fonte de OH^- em água, receptor de OH^- , doador de 1 elétron.
- b) Fonte de OH^- em água, receptor de H^+ , doador de par de elétrons.
- c) Fonte de H^+ em água, doador de H^+ , doador de par de elétrons.
- d) Fonte de OH^- em água, doador de H^+ , receptor de par de elétrons.
- e) Fonte de H^+ em água, receptor de H^+ , receptor de par de elétrons.

6 (Covest-2005) Os compostos podem apresentar caráter ácido, básico ou ambos (anfótero). A partir dos conceitos ácido/base de Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis, podemos dizer que:



- 01. A água pode ser considerada uma substância anfótera, segundo o conceito de Brønsted-Lowry.
- 02. Os aminoácidos são compostos orgânicos que podem ser considerados anfóteros, segundo o conceito de Lewis.
- 04. O $\text{Al}(\text{OH})_3$ é uma base, segundo o conceito de Brønsted-Lowry.
- 08. Sabendo que o $\text{Al}(\text{OH})_3$ reage com excesso de OH^- , gerando o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, segundo o conceito de Lewis, o $\text{Al}(\text{OH})_3$ também pode ser considerado um ácido.
- 16. A reação de NH_3 com HCl , em fase gasosa, produzindo NH_4Cl pode ser explicada pelos conceitos de ácido e base de Arrhenius.

SOMA: _____

7 (UNIRIO-RJ) Identifique os pares conjugados ácido-base nas reações a seguir.

- a) $\text{HSO}_4^- (\text{aq}) + \text{NH}_3 (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{NH}_4^+ (\text{l})$
- b) $\text{N}_2\text{H}_4 (\text{aq}) + \text{HSO}_4^- (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$
- c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- (\text{aq}) + \text{CH}_3\text{NH}_2 (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} (\text{aq}) + \text{CH}_3\text{NH}^- (\text{aq})$
- d) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})_{\text{Re}}$

8 Utilizando os conceitos de ácidos e bases de Pearson, explique por que o mercúrio (II) reage preferencialmente com o iodo e não com o bromo.



TABELA PERIÓDICA E PERIODICIDADE

1 INTRODUÇÃO

Antes de conhecermos mais profundamente as propriedades e características de uma das maiores ferramentas de um químico, que é a tabela periódica, devemos conhecer como os cientistas chegaram até a sua construção. Todo modelo, teoria ou lei, normalmente é derivado de vários estudos anteriores que contribuíram para o estado atual. Com a tabela periódica isso não foi diferente. Desde a antiguidade, o homem buscou conhecer do que era feita a matéria que o rodeava. Com o desenvolvimento da ciência e a descoberta de alguns elementos químicos, através de reações químicas, foi possível a caracterização de aproximadamente 63 elementos em 1865. Conforme esse número foi crescendo, surgiu uma necessidade de organização das informações obtidas, de maneira que facilitasse a obtenção de dados (BROWN, 2005; ATKINS, 2012). Houve diferentes cientistas envolvidos em diferentes modelos de classificação e organização dos elementos. Com a descoberta da teoria atômica e da massa atômica, o primeiro cientista a agrupar alguns elementos com características semelhantes, e notar que ocorriam semelhanças em seu valor numérico de massa atômica, foi em 1829, pelo professor alemão Johann W. Dobereiner. Ele percebeu que ao agrupar os elementos de três em três (o que chamou de tríade), suas características eram similares.

Muitos outros cientistas tentaram teorizar a explicação para este comportamento e propor novas maneiras de organização dos elementos descobertos. Você pode encontrar essas informações no artigo de Tolentino e Rocha-Filho. Da Química Nova, de 1997. Os cientistas que mais contribuíram de forma significativa para a construção da tabela periódica atual foram o químico russo Dmitri Mendeleev e o químico alemão Lothar Meyer. Os dois publicaram quase simultaneamente a observação de que os elementos quando agrupados em ordem crescente de massa atômica, suas propriedades e características químicas e físicas apresentavam semelhança (BROWN, 2005). Atualmente, classificamos os elementos em ordem de seu número atômico, porém, como a massa também cresce com o crescimento do número atômico, o modelo proposto por Mandeleev e Meyer acabou se aproximando do formato da tabela periódica atual. A visão de futuro de Mandeleev (apesar de Meyer também ter publicado simultaneamente com Mandeleev um trabalho semelhante, é Mandeleev que levou o crédito, e na maioria dos livros didáticos somente seu nome aparece como autor do trabalho) fez com que deixasse elementos em branco, na intenção de serem completados quando fossem descobertos (e ele estava correto na maioria dos casos). Um dos problemas associados à sua classificação era que alguns elementos estavam fora da sua devida posição. Por exemplo, o argônio teria uma massa próxima a 40, que também é a próxima do cálcio. Porém, o cálcio é um metal muito reativo,

enquanto o argônio é classificado como um gás nobre inerte (ATKINS, 2012). Veja a Figura 6 a seguir (RUSSEL, 1994), que mostra o esboço da tabela periódica de Mandeleev:

FIGURA 6 – ESBOÇO DA TABELA PERIÓDICA DESCRITA POR MANDELEEV

	Grupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV	Grupo V	Grupo VI	Grupo VII		Grupo VIII	
1	H 1									
2	Li 7	Be 9,4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19			
3	Na 23	Mg 24	Al 27,3	Si 28	P 31	S 32				
4	K 39	Ca 40	- 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56	Co 59	Ni 59
5	Cu 63	Zn 65	- 68	- 72	As 75	Se 78	Br 80			
6	Rb 85	Sr 87	Yt 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	- 100	Ru 104	Rh 104	Pd 106
7	Ag 108	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 125	I 127			
8	Cs 133	Ba 137	Di 138?	Ce 140?						
9										
10			Er 178	La 180	Ta 182	W 184		Os 195	Ir 197	Pt 198
11	Au 199	Hg 200	Tl 104	Pb 107	Bi 108					
12				Th 231		U 240				

FONTE: (Russel (1994)

Essas anomalias levantaram alguns questionamentos sobre a tabela proposta. Com a leitura de raio-x dos elementos feita por Henry Moseley, foi possível fazer a leitura do número atômico dos elementos e a tabela periódica foi propriamente organizada. A IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) disponibilizou o modelo atual da tabela periódica, conforme mostra a figura a seguir.

FIGURA 7 – TABELA PERIÓDICA ATUAL, DISPONÍVEL EM [HTTPS://WWW.IUPAC.ORG/CMS/WP-CONTENT/UPLOADS/2015/07/IUPAC_PERIODIC_TABLE-28NOV16.JPG](https://www.iupac.org/cms/wp-content/uploads/2015/07/IUPAC_PERIODIC_TABLE-28NOV16.JPG)

IUPAC Periodic Table of the Elements

1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol	atomic number	Symbol																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name	name																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight	relative atomic weight																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
1 1.008 [1.0078, 1.0082]	H hydrogen	2 9.0122	He helium	3 6.941 [6.938, 6.997]	Li lithium	4 9.0122	Be beryllium	5 50.942	V vanadium	6 51.996	Cr chromium	7 54.938	Mn manganese	8 55.845(2)	Fe iron	9 58.933	Co cobalt	10 58.933	Ni nickel	11 63.546(3)	Cu copper	12 65.38(2)	Zn zinc	13 26.982	B boron	14 12.009, 12.012	C carbon	15 14.006, 14.008	N nitrogen	16 15.999, 16.000	O oxygen	17 18.998	F fluorine	18 3.94	Ne neon																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
11 22.990	Na sodium	12 24.305 [24.304, 24.307]	Mg magnesium	13 50.942	V vanadium	14 51.996	Cr chromium	15 54.938	Mn manganese	16 55.845(2)	17 58.933	Fe iron	18 58.933	19 63.546(3)	Co cobalt	20 65.38(2)	Zn zinc	21 69.723	Ga gallium	22 69.723	23 72.630(6)	Ge germanium	24 72.630(6)	25 26.982	Al aluminum	26 12.009, 12.012	27 14.006, 14.008	28 15.999, 16.000	29 18.998	30 19.998, 20.180	31 39.948	Ar argon	32 39.948	33 78.971(8)	34 78.971(8)	35 79.904	36 79.904	37 79.904, 79.907	38 79.904	39 79.904, 79.907	40 79.904	41 79.904, 79.907	42 79.904	43 79.904, 79.907	44 79.904	45 79.904, 79.907	46 79.904	47 79.904, 79.907	48 79.904	49 79.904, 79.907	50 79.904	51 79.904, 79.907	52 79.904	53 79.904, 79.907	54 79.904	55 79.904, 79.907	56 79.904	57-71 lanthanoids	72 178.49(2)	73 178.49(2)	74 178.49(2)	75 178.49(2)	76 178.49(2)	77 178.49(2)	78 178.49(2)	79 178.49(2)	80 178.49(2)	81 178.49(2)	82 178.49(2)	83 178.49(2)	84 178.49(2)	85 178.49(2)	86 178.49(2)	87 178.49(2)	88 178.49(2)	89-103 actinoids	104 178.49(2)	105 178.49(2)	106 178.49(2)	107 178.49(2)	108 178.49(2)	109 178.49(2)	110 178.49(2)	111 178.49(2)	112 178.49(2)	113 178.49(2)	114 178.49(2)	115 178.49(2)	116 178.49(2)	117 178.49(2)	118 178.49(2)	119 178.49(2)	120 178.49(2)	121 178.49(2)	122 178.49(2)	123 178.49(2)	124 178.49(2)	125 178.49(2)	126 178.49(2)	127 178.49(2)	128 178.49(2)	129 178.49(2)	130 178.49(2)	131 178.49(2)	132 178.49(2)	133 178.49(2)	134 178.49(2)	135 178.49(2)	136 178.49(2)	137 178.49(2)	138 178.49(2)	139 178.49(2)	140 178.49(2)	141 178.49(2)	142 178.49(2)	143 178.49(2)	144 178.49(2)	145 178.49(2)	146 178.49(2)	147 178.49(2)	148 178.49(2)	149 178.49(2)	150 178.49(2)	151 178.49(2)	152 178.49(2)	153 178.49(2)	154 178.49(2)	155 178.49(2)	156 178.49(2)	157 178.49(2)	158 178.49(2)	159 178.49(2)	160 178.49(2)	161 178.49(2)	162 178.49(2)	163 178.49(2)	164 178.49(2)	165 178.49(2)	166 178.49(2)	167 178.49(2)	168 178.49(2)	169 178.49(2)	170 178.49(2)	171 178.49(2)	172 178.49(2)	173 178.49(2)	174 178.49(2)	175 178.49(2)	176 178.49(2)	177 178.49(2)	178 178.49(2)	179 178.49(2)	180 178.49(2)	181 178.49(2)	182 178.49(2)	183 178.49(2)	184 178.49(2)	185 178.49(2)	186 178.49(2)	187 178.49(2)	188 178.49(2)	189 178.49(2)	190 178.49(2)	191 178.49(2)	192 178.49(2)	193 178.49(2)	194 178.49(2)	195 178.49(2)	196 178.49(2)	197 178.49(2)	198 178.49(2)	199 178.49(2)	200 178.49(2)	201 178.49(2)	202 178.49(2)	203 178.49(2)	204 178.49(2)	205 178.49(2)	206 178.49(2)	207 178.49(2)	208 178.49(2)	209 178.49(2)	210 178.49(2)	211 178.49(2)	212 178.49(2)	213 178.49(2)	214 178.49(2)	215 178.49(2)	216 178.49(2)	217 178.49(2)	218 178.49(2)	219 178.49(2)	220 178.49(2)	221 178.49(2)	222 178.49(2)	223 178.49(2)	224 178.49(2)	225 178.49(2)	226 178.49(2)	227 178.49(2)	228 178.49(2)	229 178.49(2)	230 178.49(2)	231 178.49(2)	232 178.49(2)	233 178.49(2)	234 178.49(2)	235 178.49(2)	236 178.49(2)	237 178.49(2)	238 178.49(2)	239 178.49(2)	240 178.49(2)	241 178.49(2)	242 178.49(2)	243 178.49(2)	244 178.49(2)	245 178.49(2)	246 178.49(2)	247 178.49(2)	248 178.49(2)	249 178.49(2)	250 178.49(2)	251 178.49(2)	252 178.49(2)	253 178.49(2)	254 178.49(2)	255 178.49(2)	256 178.49(2)	257 178.49(2)	258 178.49(2)	259 178.49(2)	260 178.49(2)	261 178.49(2)	262 178.49(2)	263 178.49(2)	264 178.49(2)	265 178.49(2)	266 178.49(2)	267 178.49(2)	268 178.49(2)	269 178.49(2)	270 178.49(2)	271 178.49(2)	272 178.49(2)	273 178.49(2)	274 178.49(2)	275 178.49(2)	276 178.49(2)	277 178.49(2)	278 178.49(2)	279 178.49(2)	280 178.49(2)	281 178.49(2)	282 178.49(2)	283 178.49(2)	284 178.49(2)	285 178.49(2)	286 178.49(2)	287 178.49(2)	288 178.49(2)	289 178.49(2)	290 178.49(2)	291 178.49(2)	292 178.49(2)	293 178.49(2)	294 178.49(2)	295 178.49(2)	296 178.49(2)	297 178.49(2)	298 178.49(2)	299 178.49(2)	300 178.49(2)	301 178.49(2)	302 178.49(2)	303 178.49(2)	304 178.49(2)	305 178.49(2)	306 178.49(2)	307 178.49(2)	308 178.49(2)	309 178.49(2)	310 178.49(2)	311 178.49(2)	312 178.49(2)	313 178.49(2)	314 178.49(2)	315 178.49(2)	316 178.49(2)	317 178.49(2)	318 178.49(2)	319 178.49(2)	320 178.49(2)	321 178.49(2)	322 178.49(2)	323 178.49(2)	324 178.49(2)	325 178.49(2)	326 178.49(2)	327 178.49(2)	328 178.49(2)	329 178.49(2)	330 178.49(2)	331 178.49(2)	332 178.49(2)	333 178.49(2)	334 178.49(2)	335 178.49(2)	336 178.49(2)	337 178.49(2)	338 178.49(2)	339 178.49(2)	340 178.49(2)	341 178.49(2)	342 178.49(2)	343 178.49(2)	344 178.49(2)	345 178.49(2)	346 178.49(2)	347 178.49(2)	348 178.49(2)	349 178.49(2)	350 178.49(2)	351 178.49(2)	352 178.49(2)	353 178.49(2)	354 178.49(2)	355 178.49(2)	356 178.49(2)	357 178.49(2)	358 178.49(2)	359 178.49(2)	360 178.49(2)	361 178.49(2)	362 178.49(2)	363 178.49(2)	364 178.49(2)	365 178.49(2)	366 178.49(2)	367 178.49(2)	368 178.49(2)	369 178.49(2)	370 178.49(2)	371 178.49(2)	372 178.49(2)	373 178.49(2)	374 178.49(2)	375 178.49(2)	376 178.49(2)	377 178.49(2)	378 178.49(2)	379 178.49(2)	380 178.49(2)	381 178.49(2)	382 178.49(2)	383 178.49(2)	384 178.49(2)	385 178.49(2)	386 178.49(2)	387 178.49(2)	388 178.49(2)	389 178.49(2)	390 178.49(2)	391 178.49(2)	392 178.49(2)	393 178.49(2)	394 178.49(2)	395 178.49(2)	396 178.49(2)	397 178.49(2)	398 178.49(2)	399 178.49(2)	400 178.49(2)	401 178.49(2)	402 178.49(2)	403 178.49(2)	404 178.49(2)	405 178.49(2)	406 178.49(2)	407 178.49(2)	408 178.49(2)	409 178.49(2)	410 178.49(2)	411 178.49(2)	412 178.49(2)	413 178.49(2)	414 178.49(2)	415 178.49(2)	416 178.49(2)	417 178.49(2)	418 178.49(2)	419 178.49(2)	420 178.49(2)	421 178.49(2)	422 178.49(2)	423 178.49(2)	424 178.49(2)	425 178.49(2)	426 178.49(2)	427 178.49(2)	428 178.49(2)	429 178.49(2)	430 178.49(2)	431 178.49(2)	432 178.49(2)	433 178.49(2)	434 178.49(2)	435 178.49(2)	436 178.49(2)	437 178.49(2)	438 178.49(2)	439 178.49(2)	440 178.49(2)	441 178.49(2)	442 178.49(2)	443 178.49(2)	444 178.49(2)	445 178.49(2)	446 178.49(2)	447 178.49(2)	448 178.49(2)	449 178.49(2)	450 178.49(2)	451 178.49(2)	452 178.49(2)	453 178.49(2)	454 178.49(2)	455 178.49(2)	456 178.49(2)	457 178.49(2)	458 178.49(2)	459 178.49(2)	460 178.49(2)	461 178.49(2)	462 178.49(2)	463 178.49(2)	464 178.49(2)	465 178.49(2)	466 178.49(2)	467 178.49(2)	468 178.49(2)	469 178.49(2)	470 178.49(2)	471 178.49(2)	472 178.49(2)	473 178.49(2)	474 178.49(2)	475 178.49(2)	476 178.49(2)	477 178.49(2)	478 178.49(2)	479 178.49(2)	480 178.49(2)	481 178.49(2)	482 178.49(2)	483 178.49(2)	484 178.49(2)	485 178.49(2)	486 178.49(2)	487 178.49(2)	488 178.49(2)	489 178.49(2)	490 178.49(2)	491 178.49(2)	492 178.49(2)	493 178.49(2)	494 178.49(2)	495 178.49(2)	496 178.49(2)	497 178.49(2)	498 178.49(2)	499 178.49(2)	500 178.49(2)	501 178.49(2)	502 178.49(2)	503 178.49(2)	504 178.49(2)	505 178.49(2)	506 178.49(2)	507 178.49(2)	508 178.49(2)	509 178.49(2)	510 178.49(2)	511 178.49(2)	512 178.49(2)	513 178.49(2)	514 178.49(2)	515 178.49(2)	516 178.49(2)	517 178.49(2)	518 178.49(2)	519 178.49(2)	520 178.49(2)	521 178.49(2)	522 178.49(2)	523 178.49(2)	524 178.49(2)	525 178.49(2)	526 178.49(2)	527 178.49(2)	528 178.49(2)	529 178.49(2)	530 178.49(2)	531 178.49(2)	532 178.49(2)	533 178.49(2)	534 178.49(2)	535 178.49(2)	536 178.49(2)	537 178.49(2)	538 178.49(2)	539 178.49(2)	540 178.49(2)	541 178.49(2)	542 178.49(2)	543 178.49(2)	544 178.49(2)	545 178.49(2)	546 178.49(2)	547 178.49(2)	548 178.49(2)	549 178.49(2)	550 178.49(2)	551 178.49(2)	552 178.49(2)	553 178.49(2)	554 178.49(2)	555 178.49(2)	556 178.49(2)	557 178.49(2)	558 178.49(2)	559 178.49(2)	560 178.49(2)	561 178.49(2)	562 178.49(2)	563 178.49(2)	564 178.49(2)	565 178.49(2)	566 178.49(2)	567 178.49(2)	568 178.49(2)	569 178.49(2)	570 178.49(2)	571 178.49(2)	572 178.49(2)	573 178.49(2)	574 178.49(2)	575 178.49(2)	576 178.49(2)	577 178.49(2)	578 178.49(2)	579 178.49(2)	580 178.49(2)	581 178.49(2)	582 178.49(2)	583 178.49(2)

2 TABELA PERIÓDICA MODERNA

A organização da tabela periódica moderna possibilitou a divisão em linhas verticais (chamados de **grupos ou famílias**) e linhas horizontais (chamados de **períodos**). Por exemplo, procure na figura anterior o elemento que está posicionado no grupo de número 17 e período 2. Achou o elemento flúor? Veja que nas linhas horizontais (períodos) não são apresentados os números na tabela periódica, então devemos iniciar a contagem pelo 1 da linha do hidrogênio, período 2 iniciando pelo lítio e terminando com o neônio, período 3 iniciando com sódio e finalizando com argônio, e assim por diante. Vamos ver algumas peculiaridades dos grupos e períodos?

Grupos ou famílias

Os grupos podem receber nomes especiais, de acordo com as características dos elementos que os compõem. O grupo 1 pode ser chamado de grupos dos metais alcalinos, o grupo 2 pode receber o nome de grupo dos metais alcalinos terrosos. Os grupos 3 a 15 podem ser chamados de grupo dos elementos que o iniciam, por exemplo: grupo 3 é chamado de grupo do escândio, o grupo 4 é chamado de grupo do titânio, o grupo 5 é chamado de grupo do vanádio, e assim por diante. O grupo 16 recebe o nome especial de calcogênios, o grupo 17 recebe o nome de halogênios e, por fim, o grupo 18 recebe o nome de gases nobres.

Os grupos também podem receber um nome especial de acordo com as características da distribuição eletrônica dos elementos que os constituem. Os grupos que possuem elementos com camadas de valência s ou p são chamados elementos **representativos (grupos 1, 2, 13, 14, 15, 16, 17 e 18)**. Já os elementos que possuem em sua camada de valência o subnível d são chamados de elementos de **transição (grupos 3 a 12)**.

Períodos

As linhas horizontais da tabela periódica recebem a numeração de 1 a 7 e variam bastante em comprimento. O primeiro período possui somente dois elementos e o sexto de 32 elementos. O sexto grupo possui essa quantidade maior de elementos, pois estão incluídos nele os **lantânídeos**, que se encontram descritos mais abaixo da tabela, que iniciam por lantânio até o itérbio. O sétimo período também possui 32 elementos, pois também estão incluídos 14 elementos que fazem parte dos elementos **actínídeos**, que iniciam com actíneo e terminam com nobélio. Os lantânídeos e os actínídeos podem ser classificados de acordo com a sua camada de valência f e podem ser chamados de **elementos de transição interna** (RUSSEL, 1994). Essa inserção dos elementos pertencentes aos lantânídeos e aos actínídeos acontece para que a tabela periódica não fique demasiado extensa.

Veja, a seguir, a explicação da localização dos elementos na tabela periódica dos elementos representativos, de transição e transição interna, na figura a seguir, juntamente com a informação da subcamada que os elementos dessa classificação possuem.

FIGURA 8 – CLASSIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS DE ACORDO COM A SUBCAMADA QUE POSSUEM NA CAMADA DE VALÊNCIA OU CAMADA INCOMPLETA

Diagrama da tabela periódica classificada por subcamada de valência:

- Elementos representativos (s):** Grupos 1, 2 e 13-18.
- Elementos de transição (d):** Grupos 3-10.
- Gases nobres (p):** Grupos 18.
- Elementos de transição interna (f):** Lanthanides e Actinides.

1	2	Elementos de transição										Gases nobres						18		
H																				He
Li	Be												B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub									
		Elementos de transição interna																		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Fonte: Adaptado de: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:S%C3%A9ries_Qu%C3%ADmicas.png>. Acesso em: 2 fev, 2018.

3 PERIODICIDADE NAS CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS

A maneira em que os elementos estão organizados na tabela periódica nos ajuda a prever suas configurações eletrônicas. Então vamos às observações: a cada **período** (ou seja, a cada linha horizontal) os átomos ganham uma camada externa preenchida, ou seja, elementos do período 1 possuem 1 camada de valência (K), elementos da camada 2 possuem duas camadas de valência (K e L), elementos da camada 3 possuem três camadas de valência (K, L e M), e assim por diante.

O número do **grupo** nos informa o número de elétrons na camada de valência dos elementos, por exemplo, elementos do grupo 1 (alcalinos) apresentam 1 elétron na camada de valência, elementos do grupo 2 (alcalinos terrosos) apresentam 2 elétrons na camada de valência, e assim por diante. Mas como podemos visualizar melhor essas informações? Imagine um elemento químico que tenha como camada de valência o número $2p^4$. O que isso quer dizer? O número na FRENTE da letra indica o número de camadas que o elemento possui, ou seja, este elemento possui duas camadas e, portanto, está posicionado no período 2. A letra p significa que o elétron de valência está posicionado no orbital p e o expoente indica que o elemento possui 4 elétrons de valência dentro

deste orbital e, portanto, está posicionado no quarto grupo da tabela periódica. Estamos falando de que elemento? Isso mesmo, do carbono! Vamos ver como essa explicação fica mais clara à medida que visualizamos em um esquema:



Agora preste atenção! Considere a seguinte camada de valência: $4p^5$. Já sabemos que este elemento possui 4 camadas de valência (portanto período 4) e também contém 5 elétrons na camada de valência e, portanto, no quinto grupo da tabela. Agora preste atenção para não se enganar! Como a camada de valência é a p, o elemento deve estar posicionado à direita da tabela periódica e então vamos “ignorar” os elementos de transição (elementos com camada de valência d) na contagem dos grupos, localizando por fim o grupo 15 da tabela periódica. Então o elemento que buscamos é o arsênio.

Essa “regra” de localização dos elementos só é válida para os elementos representativos (RUSSEL, 1994). Observe a camada de valência dos átomos e seus respectivos períodos e grupos na Figura 9 a seguir:

FIGURA 9 – DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA E CAMADA DE VALÊNCIA NA TABELA PERIÓDICA

1A												8A																																			
$1s^1$	2A											$2p^1$	$2p^2$	$2p^3$	$2p^4$	$2p^5$	$2p^6$																														
$2s^1$	$2s^2$											$3p^1$	$3p^2$	$3p^3$	$3p^4$	$3p^5$	$3p^6$																														
$3s^1$	$3s^2$	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B																																						
$4s^1$	$4s^2$	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$	$4p^1$	$4p^2$	$4p^3$	$4p^4$	$4p^5$	$4p^6$																														
$5s^1$	$5s^2$	$4d^1$	$4d^2$	$4d^3$	$4d^4$	$4d^5$	$4d^6$	$4d^7$	$4d^8$	$4d^9$	$4d^{10}$	$5p^1$	$5p^2$	$5p^3$	$5p^4$	$5p^5$	$5p^6$																														
$6s^1$	$6s^2$	4f	$5d^2$	$5d^3$	$5d^4$	$5d^5$	$5d^6$	$5d^7$	$5d^8$	$5d^9$	$5d^{10}$	$6p^1$	$6p^2$	$6p^3$	$6p^4$	$6p^5$	$6p^6$																														
$7s^1$	$7s^2$	5f	$6d^2$	$6d^3$	$6d^4$	$6d^5$	$6d^6$	$6d^7$	$6d^8$	$6d^9$	$6d^{10}$																																				
		<table border="1"> <tr> <td>$4f^1$</td><td>$4f^2$</td><td>$4f^3$</td><td>$4f^4$</td><td>$4f^5$</td><td>$4f^6$</td><td>$4f^7$</td><td>$4f^8$</td><td>$4f^9$</td><td>$4f^{10}$</td><td>$4f^{11}$</td><td>$4f^{12}$</td><td>$4f^{13}$</td><td>$4f^{14}$</td><td>$5d^1$</td> </tr> <tr> <td>$5f^1$</td><td>$5f^2$</td><td>$5f^3$</td><td>$5f^4$</td><td>$5f^5$</td><td>$5f^6$</td><td>$5f^7$</td><td>$5f^8$</td><td>$5f^9$</td><td>$5f^{10}$</td><td>$5f^{11}$</td><td>$5f^{12}$</td><td>$5f^{13}$</td><td>$5f^{14}$</td><td>$6d^1$</td> </tr> </table>																$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$	$5d^1$	$5f^1$	$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$	$5f^5$	$5f^6$	$5f^7$	$5f^8$	$5f^9$	$5f^{10}$	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}$	$5f^{14}$	$6d^1$
$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$	$5d^1$																																	
$5f^1$	$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$	$5f^5$	$5f^6$	$5f^7$	$5f^8$	$5f^9$	$5f^{10}$	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}$	$5f^{14}$	$6d^1$																																	

FONTE: Disponível em: <<http://saberemquimicaefisica.com.br/wp/propriedades-periodicas-eletronegatividade/>>. Acesso em: 2 fev. 2018.

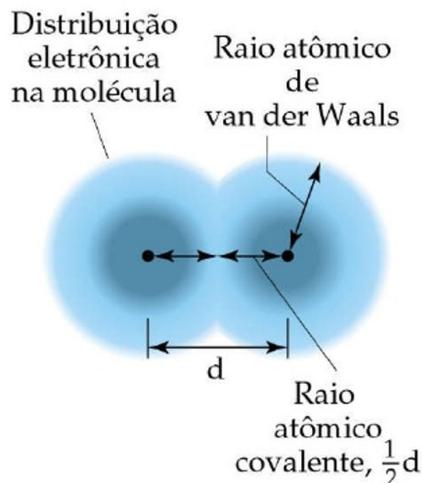
4 PROPRIEDADES ATÔMICAS

As propriedades dos átomos variam de acordo com as posições na tabela periódica e chamamos esta capacidade de periodicidade. Podemos acompanhar a variação do raio atômico, energia de ionização e afinidade eletrônica dentro da tabela periódica. Para que esta variação nos ajuda? Ao conhecer estas propriedades e como elas variam dentro da tabela periódica, somos capazes de prever o comportamento de elementos conhecidos ou próximos ao do conhecido e prever o perfil químico em reações. Vamos conhecer mais profundamente essas propriedades? Vamos lá!

4.1 RAIOS ATÔMICO E IÔNICO

O raio de uma forma geométrica é definido como a distância do centro da forma até a sua extremidade. Mas como aplicar este conceito a átomos isolados, se eles não possuem extremidades bem definidas (também conhecido como raio atômico de Van der Waals ou raio atômico não ligante)? Solucionamos esse dilema avaliando o diâmetro dos átomos em uma ligação química. Quando ocorre uma ligação química entre dois átomos iguais (ligações homonucleares) temos a distância estável (ligação química) e bem definida entre os dois raios atômicos (raios ligantes). Para saber o raio aproximado, dividimos por dois o valor da distância internuclear (BROWN, 2005). Veja mais claramente na figura a seguir:

FIGURA 10 - ILUSTRAÇÃO SOBRE A DIFERENÇA ENTRE O RAIOS NÃO LIGANTE (RAIO DE VAN DER WAALS) E O RAIOS ATÔMICO LIGANTE



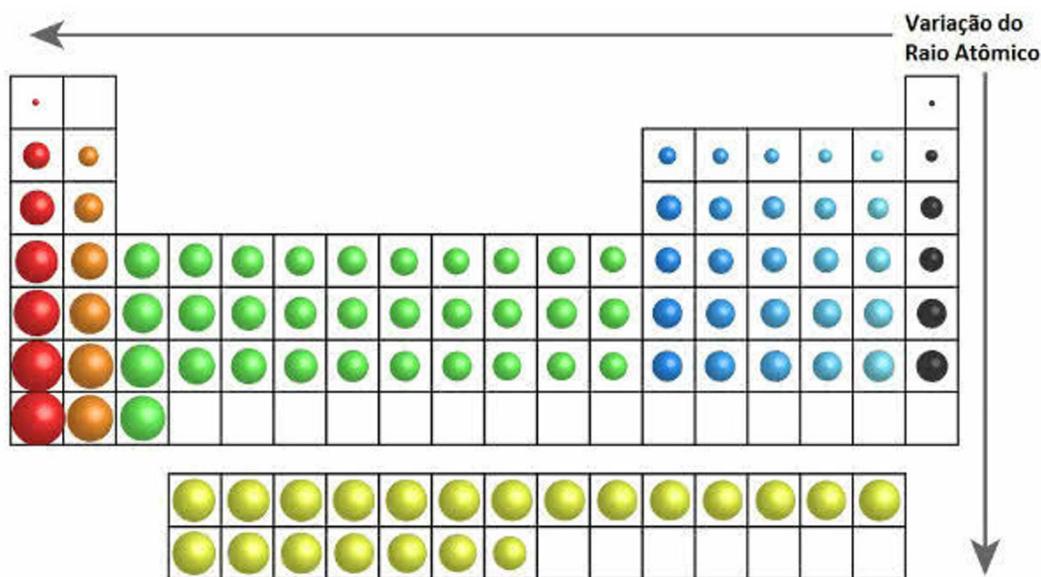
FONTE: Brown (2005, p. 222)

Considere, por exemplo, a molécula de I_2 , em que a medida experimental do comprimento de ligação (distância entre dois núcleos) é de $2,66 \text{ \AA}$ (Angstrom é uma unidade de comprimento no nível atômico e está relacionada ao metro da seguinte maneira: $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Portanto, podemos inferir que o raio atômico do

iodo (raio de Van der Waals) é de 1,33 Å. Experimentalmente podemos ver que a distância de ligação entre moléculas de carbono na forma de diamante é de 1,54 Å e, portanto, o raio atômico do carbono é de 0,77 Å. A distância de ligação da molécula de H₂ é de 0,74 Å e, portanto, o raio atômico do hidrogênio é de 0,37 Å. E agora um composto heteronuclear como CH₄, podemos calcular sua distância de ligação (ou comprimento de ligação)? Sim, através da soma dos raios do carbono e hidrogênio, ou seja, 0,77 Å + 0,37 Å = 0,114 Å. A medida experimental do comprimento de ligação é de 0,110 Å. Os valores podem parecer próximos, mas como a escala é bastante reduzida, essa diferença é considerável. Essa discrepância de valores está relacionada com o tipo de ligação, que dependerá das propriedades atômicas de cada átomo pertencente à ligação. Apesar dessa discrepância, os valores teóricos nos ajudam a ter uma noção sobre raios atômicos e comprimentos de ligação (RUSSEL,1994; ATKINS, 2012).

Mas como o raio atômico varia dentro da tabela periódica? A figura a seguir nos ajudará a entender isso:

FIGURA 11 – VARIAÇÃO DO RAIOS ATÔMICO DENTRO DA TABELA PERIÓDICA



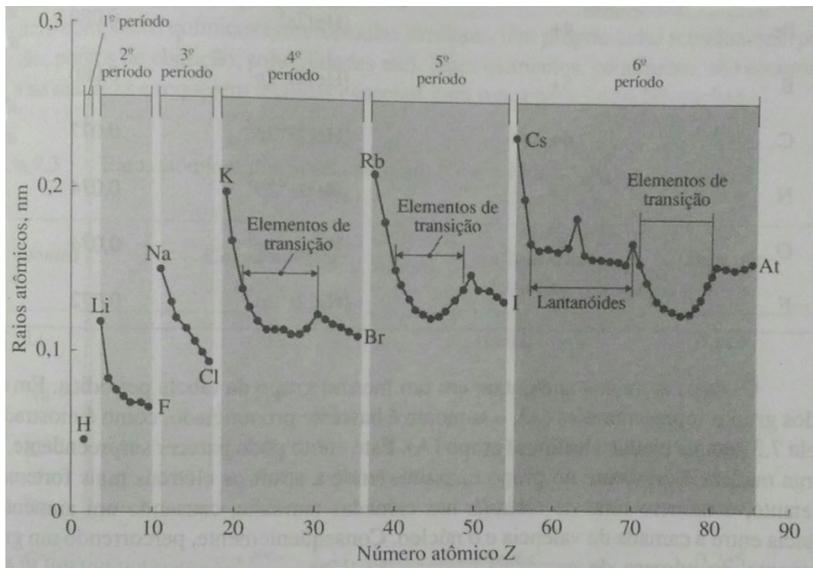
FONTE: Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/raio-atômico/>>. Acesso em: 6 fev. 2018.

O que podemos interpretar da Figura 11? Vamos analisar individualmente os grupos e períodos para entender essa variação.

Iniciemos pelos grupos (linhas verticais). O que é possível observar? Podemos ver que há um aumento no raio dos elementos. Mas por quê? Isso acontece, porque sabemos que à medida que descemos um grupo, estamos aumentando o número de camadas do átomo e, portanto, os elétrons mais externos se distanciam no núcleo, aumentando seu raio.

E os períodos? É possível observar que dentro de um mesmo período (linha horizontal) há uma diminuição do raio atômico. Mas por quê? Sabemos que dentro de um mesmo período ocorre o acréscimo de elétrons na camada de valência dentro de um mesmo número de camadas, fazendo com que mais cargas negativas (elétrons) sejam atraídas pelo núcleo (positivo), diminuindo o raio atômico. Porém, essa definição é uma forma geral de comportamento dos átomos (BROWN, 2005). Vejamos a figura a seguir, que nos mostra a variação do raio de forma individual e mais clara numericamente:

FIGURA 12 – RELAÇÃO NUMÉRICA DE ELEMENTOS INDIVIDUAIS COM SEU RAIÃO ATÔMICO POR PERÍODO DA TABELA PERIÓDICA



FONTE: Russel (1994, p. 309)

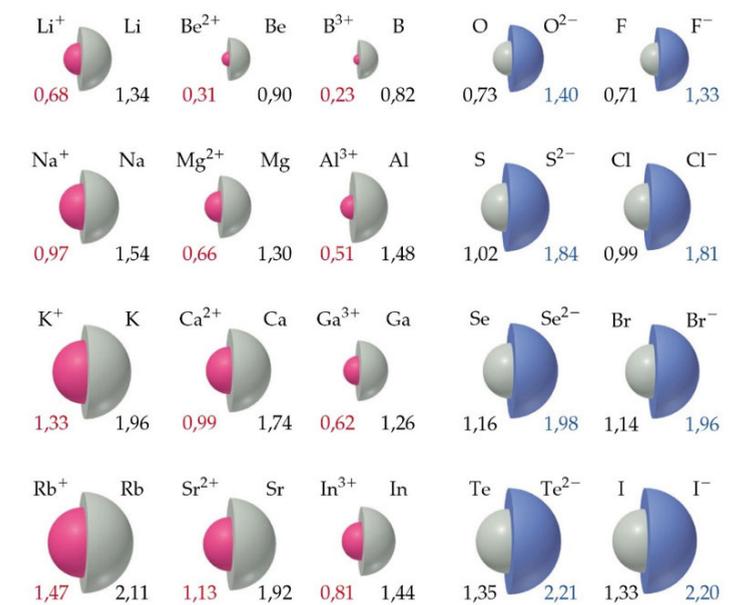
Vamos interpretar a figura acima? O primeiro período é composto somente pelo átomo de hidrogênio, que por possuir apenas um próton e um elétron, possui o menor raio de todos os elementos. Para o segundo e terceiro período, em que somente elementos representativos estão presentes (possuem subnível s e p), o comportamento dos elementos, conforme descrevemos anteriormente, ou seja, há um decréscimo de raio por conta da inserção de elétrons de valência (maior atração do núcleo pela eletrosfera). Como podemos ver na figura acima, nos períodos 4, 5 e 6 o mesmo comportamento não é observado pela inserção dos elementos de transição (elementos com subnível d na camada de valência), mas por quê?

Isso acontece porque os elétrons acrescentados nos elementos de transição não são colocados na camada externa s ou p, e sim entre o núcleo e a camada de valência. Isso faz com que esses elétrons protejam os elétrons de valência da atração pelo núcleo (efeito blindagem), fazendo com que o raio não decresça tão rapidamente quanto nos elementos representativos. Somente após completar a camada d, após o término dos elementos de transição do período, os elétrons são adicionados na camada de valência. A partir daí uma maior contração é observada.

Os lantanídeos apresentam um efeito de blindagem maior que os elementos de transição porque os elétrons são adicionados no subnível f enquanto há um aumento no número atômico (carga positiva), resultando em uma menor contração atômica (ou seja, menor diminuição do raio). Esta contração é chamada de contração lantanídica (RUSSEL, 1994).

Até agora avaliamos os átomos na sua forma isolada e neutra. Mas quando estão na forma de íons? A perda ou ganho de elétrons irá modificar o raio atômico. Veja a figura a seguir, que nos mostra como acontece esta variação.

FIGURA 13 – VARIACÃO DO RAIO ATÔMICO COM A PERDA OU GANHO DE ELÉTRONS PARA ALGUNS ELEMENTOS



FONTE: Brown (2005, p. 224)

Quando um átomo ganha um ou mais elétrons ele se transforma em um ânion e está com excesso de carga negativa, representado pelo sinal negativo como expoente no símbolo do elemento. Se o elemento perde elétrons, ele se transforma em cátions e está com deficiência de carga negativa, e representamos o símbolo do elemento com o expoente com sinal positivo. Na figura acima é possível ver, à esquerda, exemplo de cátions (+) e mais à direita, ânions (-). Em cada representação temos duas esferas, uma representando o raio do elemento na sua forma neutra (sem carga no expoente) e logo ao seu lado o raio do mesmo elemento na sua de cátion ou ânion para que possamos comparar os dois raios.

O que acontece quando o átomo ganha elétrons na camada de valência? Ocorre um aumento do raio por conta da repulsão elétron-elétron da eletrosfera, e de forma geral, um mesmo elemento aumenta o raio quando passa para sua forma aniônica.

O comportamento inverso é observado para os cátions, que são a forma positiva dos elementos onde ocorre a perda de um ou mais elétrons da camada de valência. Essa retirada de elétrons diminui a repulsão elétron-elétron e aumenta a atração do núcleo (positivo) pela eletrosfera. Quando comparamos a forma neutra com a forma catiônica de quaisquer cátions representados na Figura 12 é possível observar a diminuição do raio.

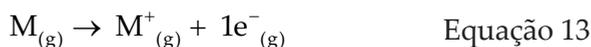


O tamanho iônico faz uma GRANDE diferença!

Afinal, qual é a importância de conhecer o raio atômico e iônico dos elementos? Uma pequena mudança do tamanho iônico de um determinado elemento faz que com ele perca ou ganhe atividade biológica, ou seja, atue ou deixe de atuar no nosso organismo. Para que fique mais claro, vamos comparar dois cátions: o Zn^{2+} e o Cd^{2+} . O zinco na sua forma catiônica e em pouca quantidade é muito importante para o funcionamento de algumas enzimas que estão relacionadas à respiração celular, processo imprescindível à vida. Já o cádmio, seu vizinho de grupo, é extremamente tóxico ao organismo, sendo acumulativo, mesmo em pequenas quantidades. O raio iônico de Zn^{2+} é de $0,74 \text{ \AA}$ e o do Cd^{2+} é de $0,95 \text{ \AA}$. Embora o tamanho não seja o único fator, ele é uma das principais causas da diferença de atuação entre os dois elementos (BROWN, 2005, p. 225).

4.2 ENERGIA DE IONIZAÇÃO

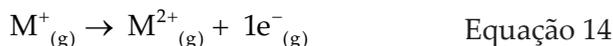
A energia de ionização pode ser definida como a energia mínima que devemos aplicar sobre um determinado átomo na sua forma isolada (gasosa) e no seu estado fundamental para que um elétron seja retirado da sua eletrosfera. Este processo pode ser representado pela seguinte equação:



Podemos ver na Equação 13 que o elemento metálico (M) no seu estado gasoso é fundamental, ao receber uma determinada energia, perde um elétron e se transforma em um cátion.

Como podemos remover mais de um elétron da camada de valência, a primeira quantidade de energia responsável pela retirada do primeiro elétron é chamada de **primeira energia de ionização**. Quando aplicamos mais energia para

retirar um segundo elétron, esta quantidade de energia é chamada de **segunda energia de ionização**, e assim por diante. Veja a equação 14 a seguir:



Quando ocorre a retirada de um elétron da eletrosfera, ocorre a contração do raio (como visto no conteúdo de raio iônico) por conta da diminuição da repulsão dos elétrons da eletrosfera e maior atração pelo núcleo. Quando isso acontece, mais energia é necessária para a retirada do segundo elétron, para vencer esta atração (eletrosfera-núcleo), e, portanto, o valor da segunda energia de ionização será maior que a primeira, bem como a terceira energia de ionização será maior que a segunda e maior ainda que a primeira, e assim por diante.

A unidade da energia de ionização normalmente encontrada no sistema internacional (S.I.) é de Kj.mol^{-1} , porém em alguns livros pode ser expressa em Kcal.mol^{-1} . Veja o quadro a seguir, que apresenta alguns valores das energias de ionização (em kJ.mol^{-1}) para alguns elementos.

QUADRO 5 – VALORES DE ENERGIA DE IONIZAÇÃO (EM KJ.MOL^{-1}) SUCESSIVAS PARA ALGUNS ELEMENTOS

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	496	4.560					
Mg	738	1.450	7.730				
Al	578	1.820	2.750	11.600			
Si	786	1.580	3.230	4.360	16.100		
P	1.012	1.900	2.910	4.960	6.270	22.200	
S	1.000	2.250	3.360	4.560	7.010	8.500	27.100

FONTE: Brown (2005, p. 277)

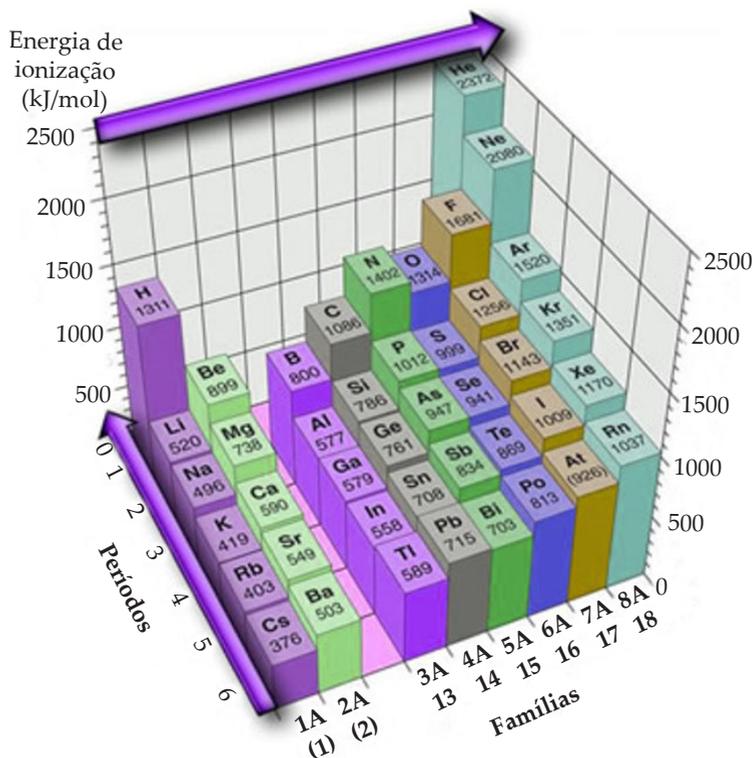
Observe os valores do quadro acima e veja como os valores aumentam bruscamente a cada elétron retirado. Vamos olhar com mais atenção o elemento silício, cuja distribuição eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, sendo a camada de valência $3s^2 3p^2$. As quatro primeiras energias de ionização se referem à retirada desses 4 elétrons, variando de 786 a 4.360 kJ.mol^{-1} . Quando o quinto elétron é retirado, ele se encontra na camada mais interna 2p, requerendo uma quantidade muito maior de energia (16.100 kJ.mol^{-1}), pois é necessário vencer a atração do elétron pelo núcleo para conseguir retirá-lo.

Isso nos ajuda a prever a tendência de um determinado elemento em perder um elétron para outro em uma ligação química. Olhando novamente o quadro, é possível ver que o sódio tem uma primeira energia de ionização (496

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bem menor que o enxofre ($1.000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), e, portanto, o sódio perde mais facilmente um elétron que o enxofre.

Mas como essas propriedades variam dentro da tabela periódica? Veja a figura a seguir:

FIGURA 14 – VARIAÇÃO DA ENERGIA DE IONIZAÇÃO NA TABELA PERIÓDICA



FONTE: Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/energia-ionizacao.htm>>. Acesso em: 7 fev. 2018.

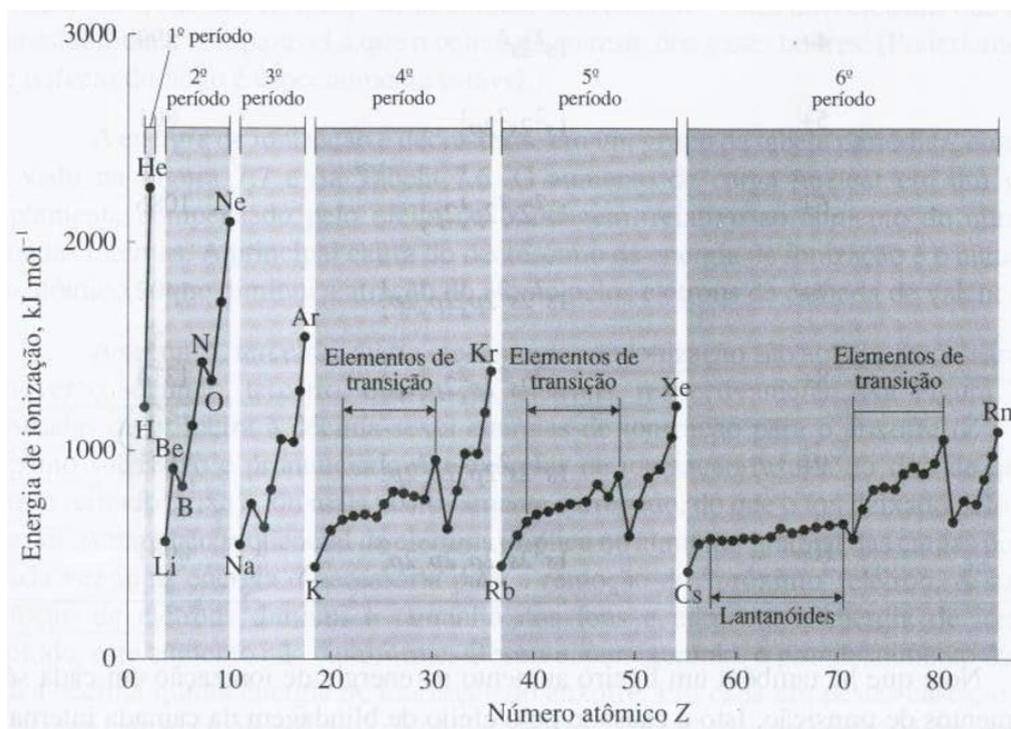
Vamos olhar de maneira geral para os períodos e grupos de maneira individual. Ao longo dos **períodos** (linhas horizontais) a energia de ionização tende a aumentar da esquerda para a direita (em direção aos gases nobres), ou seja, com o aumento do número atômico. Como podemos explicar esse comportamento? Esta variação pode ser explicada se avaliarmos o raio atômico dos elementos. Vimos anteriormente que, com o aumento do número atômico, ocorre a diminuição do raio. Com esta diminuição, a eletrosfera está mais atraída pelo núcleo, sendo necessária uma maior quantidade de energia para remover os elétrons.

Ao longo dos **grupos** (linhas verticais) ocorre um aumento da energia de ionização de baixo para cima da tabela periódica. Como podemos explicar esse comportamento? Ao descermos um grupo na tabela periódica, estamos acrescentando uma camada externa no átomo. Logicamente, o átomo com maior

número de camadas (mais abaixo da tabela) possui maior distanciamento entre núcleo e eletrosfera e, portanto, menor energia será necessária para a retirada do elétron de valência.

Agora que consideramos o comportamento geral dos elementos na tabela periódica, vamos observar mais atentamente o comportamento mais individual dos elementos, comparando sua energia de ionização com seu número atômico (Z), como mostra a figura a seguir.

FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO DA ENERGIA DE IONIZAÇÃO DOS ELEMENTOS EM RELAÇÃO AO SEU NÚMERO ATÔMICO



FONTE: Russel (1994, p. 313)

Observe atentamente a figura acima e veja os dois elementos (H e He) do **primeiro período**. Obviamente, o hélio possui uma maior energia de ionização, pois é um gás nobre, sendo estabilizado com dois elétrons.

Já no **segundo e terceiro período** é possível observar que este comportamento possui algumas exceções, mesmo não possuindo elementos de transição. Elementos como boro e oxigênio diminuem o seu valor de energia de ionização com o decorrer do período. Como podemos explicar esse comportamento? Olhemos mais atentamente a distribuição eletrônica dos dois elementos, para a localização dos elétrons de valência, bem como elementos vizinhos a estes na tabela periódica.

Berílio (Z=4): $1s^2 2s^2$

Boro (Z=5): $1s^2 2s^2 2p^1$

Nitrogênio (Z=7): $1s^2 2s^2 2p^3$

Oxigênio (Z=8): $1s^2 2s^2 2p^4$

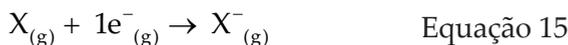
Comparando berílio e boro, o berílio possui seu elétron de valência no orbital 2s enquanto o boro possui seu elétron de valência no orbital 2p. Um elétron dentro do orbital 2s está mais firmemente atraído pelo núcleo do que um 2p, o que explica a diminuição da energia de ionização do boro.

Olhando para a distribuição eletrônica do nitrogênio e oxigênio, vemos que a situação muda um pouco. Ambos os elementos possuem o elétron de valência no orbital 2p. Como explicar a diminuição da energia de ionização do oxigênio, então? Sabemos que quando dois elétrons ocupam um mesmo orbital, ocorre a repulsão entre eles. Quando um elétron do oxigênio é retirado, esta repulsão é diminuída, e, portanto, necessitando de uma menor energia para retirada de um elétron, uma vez que o mesmo se estabiliza mais facilmente nesta situação. O mesmo não ocorre para o nitrogênio, pois esta repulsão não está acontecendo.

Observando agora o **quarto, quinto e sexto período** e os elementos de transição, é possível observar que há um pequeno aumento da energia de ionização. Isto ocorre pelo efeito de blindagem, previamente visto neste livro de estudos (RUSSEL, 1994).

4.3 AFINIDADE ELETRÔNICA

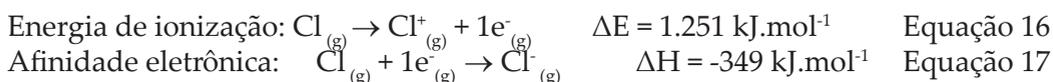
A afinidade eletrônica pode ser definida como a energia **liberada** por um elemento em sua forma isolada e fundamental para ser capaz de receber um elétron, como mostra a Equação 15:



Ao contrário da energia de ionização, a afinidade eletrônica, ou seja, a energia do recebimento de um elétron, é uma energia **liberada**, e esta quantidade de energia está relacionada ao quão fortemente este elétron está preso ao átomo.

A energia liberada é expressa em valores de variação de entalpia (ΔH) e que expressa que quanto maior e mais negativo é o valor da afinidade eletrônica, maior será a tendência em receber elétrons de outro elemento.

Vamos comparar os valores de energia de ionização e afinidade eletrônica para o elemento cloro. Observe as equações 16 e 17:

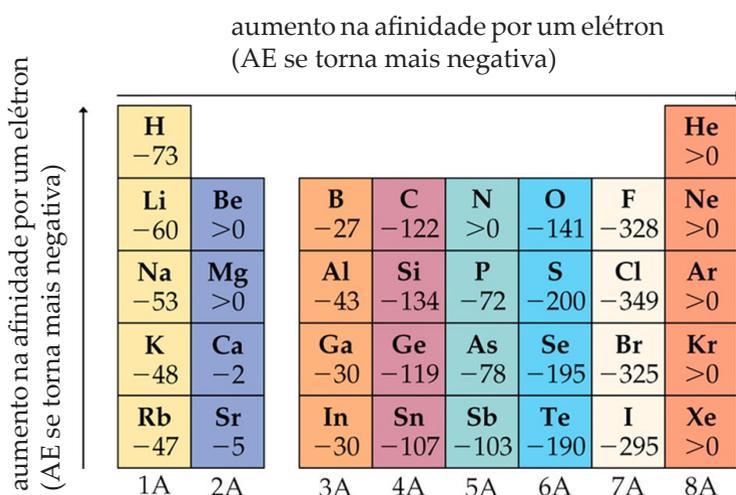


É importante salientar que a energia de ionização nos informará a tendência do elemento em **perder** elétrons e a afinidade eletrônica nos informará a tendência em **receber** elétrons. O cloro possui uma alta energia de ionização, indicando que é necessária uma alta energia para o elemento perder um elétron da camada de valência. Já a afinidade eletrônica nos indica que é liberada uma grande quantidade de energia ao receber um elétron, indicando que a tendência do cloro é de RECEBER elétrons.

Como esta propriedade varia dentro da tabela periódica?

Observe a figura a seguir, que mostra a variação da afinidade eletrônica dos elementos representativos:

FIGURA 16 – AFINIDADES ELETRÔNICAS EXPRESSAS EM KJ.MOL^{-1} PARA ELEMENTOS REPRESENTATIVOS



FONTE: Disponível em: <http://zeus.qui.ufmg.br/~qgeral/?attachment_id=465>. Acesso em: 7 fev. 2018.

Vamos avaliar a figura acima em função dos períodos e grupos. Analisando os **períodos** (linhas horizontais), ocorre um aumento do valor numérico e negativo da esquerda para a direita, em direção aos gases nobres. Isso não é novidade, uma vez que ao acrescentar elétrons na camada de valência (andar da esquerda para a direita dentro de um mesmo período), a proximidade de completar o octeto na camada de valência se aproxima, e, portanto, maior a tendência em receber elétrons.

Ao observarmos dentro de um mesmo **grupo** (linhas verticais), podemos ver que o mesmo comportamento é observado, ou seja, ocorre um aumento do valor numérico e negativo dos valores de energia de baixo para cima, mas não tão intensamente como nos períodos. Como podemos explicar esse comportamento? Conforme descemos em um grupo, aumentamos uma camada energética, e diminuimos a distância do núcleo (carga positiva) e da eletrosfera (carga negativa). Dessa maneira, o núcleo atrai com menos efetividade mais um elétron para a camada de valência, resultando em uma baixa afinidade eletrônica.

5 PERIODICIDADE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS: DENSIDADE E PONTO DE FUSÃO

Vimos até agora as propriedades químicas dos elementos e como elas se apresentam dentro da tabela periódica. Porém, as propriedades físicas também apresentam periodicidade, tais como a densidade e ponto de fusão.

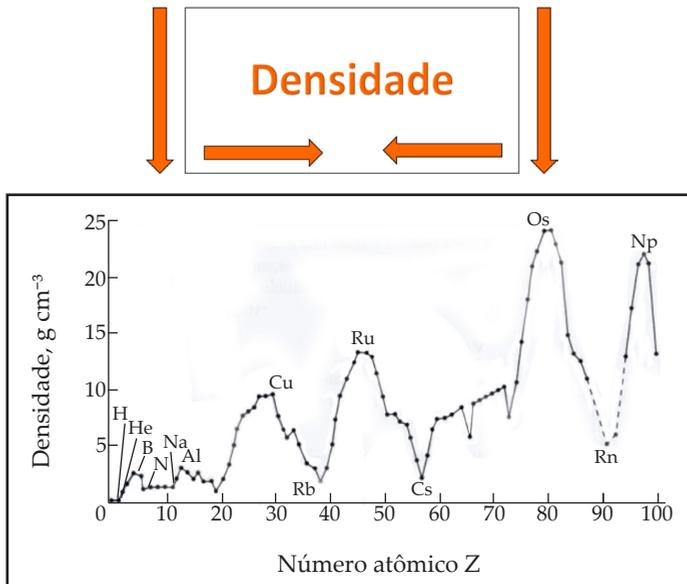
A densidade é considerada a relação entre a massa e o volume de uma determinada substância:

$$\text{Densidade (d)} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}}$$

Dessa forma, ao conhecermos a massa e o volume que uma determinada substância ocupa, somos capazes de determinar sua densidade.

Como a densidade varia dentro da tabela periódica? Observe a figura a seguir, que nos guiará nos estudos sobre densidade.

FIGURA 17 – RELAÇÃO DO VALOR DE DENSIDADE PARA OS ELEMENTOS NA TABELA PERIÓDICA



FONTE: Disponível em: <https://www.emaze.com/@AWFWIICF/*Arrumar---Classifica%C3%A7%C3%A3o-peri%C3%B3dica-dos-elementos-Parte-4>. Acesso em: 7 fev. 2018.

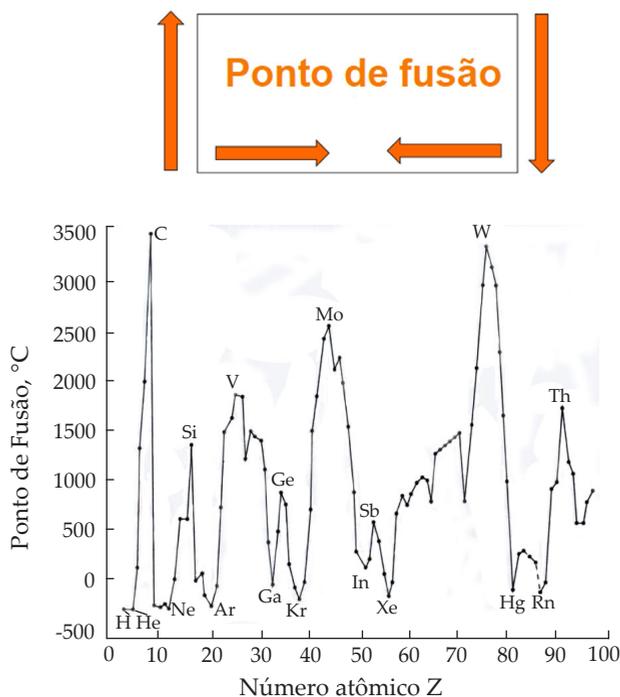
Observando a figura acima, podemos ver que dentro de um período (linha horizontal), a densidade tende a aumentar das extremidades para o centro da tabela periódica. Já dentro de um mesmo grupo (linha vertical), o aumento da densidade ocorre de cima para baixo, acompanhando o aumento do número

atômico. Esse comportamento um pouco diferenciado das propriedades químicas é visualizado, pois a densidade é uma relação entre massa e volume ocupado, ou seja, para um determinado elemento possuir maior densidade, além de maior massa (prótons + nêutrons), deve possuir maior volume atômico.

Já o ponto de fusão pode ser definido como a temperatura em que o sólido começa a se transformar em líquido (fusão) até a sua passagem completa à fase líquida. Se a substância é pura, esta variação na temperatura não ocorre, ou seja, permanece constante até todo sólido se transformar em líquido. Mas para onde vai o calor fornecido, se não há aumento de temperatura? O calor não é utilizado para aumentar a energia cinética (velocidade) das moléculas e conseqüente aumento da temperatura do sistema como em outros patamares de temperatura, e sim é utilizado para vencer a energia entre as moléculas (intermolecular). As moléculas passam de um estado sólido (mais agregado) para um estado líquido (menos agregado). Quando nós temos uma mistura de substâncias, ocorre uma variação de temperatura durante a passagem do estado sólido para o líquido. O ponto de fusão é uma boa ferramenta para identificar se uma substância sólida é pura ou se é uma mistura.

Mas como o ponto de fusão varia dentro da tabela periódica? Veja a figura a seguir, que mostra esta variação.

FIGURA 18 - VARIAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO PARA OS ELEMENTOS DA TABELA PERIÓDICA



FONTE: Disponível em: <<https://quimicagabrielpelotas.webnode.com/conteudo-de-quimica/propriedades-da-tabela/>>. Acesso em: 7 fev. 2018.

Como podemos observar, existem vários máximos e mínimos valores de temperatura do ponto de fusão dentro de períodos e grupos da tabela periódica. Esse comportamento está relacionado com a configuração eletrônica dos elementos. Essa comprovação se mostra mais visível quando observamos os gases nobres, que apresentam valores mínimos de temperatura no ponto de fusão, devido à sua alta estabilidade e baixa reatividade.

6 EXPERIMENTO: CAMADA DE LÍQUIDOS

Com este experimento você será capaz de visualizar diferentes fases formadas por substâncias diferentes, bem como a densidade de alguns materiais do seu cotidiano. Veja a seguir os materiais necessários e bom experimento!

MATERIAIS E REAGENTES

- Tubo cilíndrico alto e transparente
- Xarope de milho ou mel
- Água com corante de diferentes cores
- Óleo vegetal
- Objetos como: bolinha de metal ou de gude, pedaço de madeira e isopor, uva, moeda, naftalina, entre outros.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Coloque um pouco de xarope de milho no frasco alto e transparente. Adicione a mesma quantidade de água com corante cuidadosamente, escorrendo-a pelas paredes do frasco. Coloque a mesma quantidade de óleo por cima da água. Despeje pelas paredes do frasco o álcool com corante, em mesma quantidade que o óleo.
2. Coloque os pequenos objetos no frasco e observe em que nível do recipiente cada material flutua. Evite tocar com as mãos na naftalina, utilize uma pinça.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste experimento, podemos perceber as propriedades como a solubilidade e densidade de algumas substâncias. A água e o óleo não se misturam (imiscíveis), possibilitando a formação de diferentes fases visualizadas no experimento. Os objetos ao serem adicionados sobre os líquidos irão flutuar na fase que possuir uma maior densidade que a do próprio objeto, possibilitando assim uma excelente investigação de densidade de objetos e soluções do cotidiano.

FONTE: Disponível em: <<http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/bitstream/handle/mec/22116/Camadas%20e%20liquidos.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 7 fev. 2018;

RESUMO DO TÓPICO 2

Neste segundo tópico você aprendeu:

- Histórico do desenvolvimento da tabela periódica.
- Tabela periódica atual: ordem crescente de número atômico; dividida em linhas verticais (chamadas de **grupos ou famílias**) e linhas horizontais (chamadas de **períodos**).
- **Grupos**: são 18 grupos e podem receber nomes especiais: O grupo 1 - grupos dos metais alcalinos, o grupo 2 - grupo dos metais alcalinos terrosos. Os grupos 3 a 15 são chamados de grupo dos elementos que o iniciam, por exemplo: grupo 3 é chamado de grupo do escândio, o grupo 4 é chamado de grupo do titânio, grupo 5 é chamado de grupo do vanádio, e assim por diante. O grupo 16 - calcogênios, o grupo 17 - halogênios e, por fim, o grupo 18 - gases nobres.
- Os grupos que possuem elementos com camada de valência s ou p são chamados elementos **representativos (grupos 1, 2, 13, 14, 15, 16, 17 e 18)**. Já os elementos que possuem em sua camada de valência o subnível d são chamados de elementos de **transição (grupos 3 a 12)**.
- **Períodos**: as linhas horizontais da tabela periódica, numeradas de 1 a 7. O sexto grupo possui uma quantidade maior de elementos, pois estão incluídos nele os **lantanídeos**, que se encontram descritos mais abaixo da tabela, que inicia por lantânio até o itérbio. O sétimo período também possui 32 elementos, pois também estão incluídos 14 elementos que fazem parte dos elementos **actnídeos**, que iniciam com actíneo e terminam com nobélio. Os lantanídeos e os actnídeos podem ser classificados de acordo com a sua camada de valência f e podem ser chamados de **elementos de transição interna**.
- A cada **período** (ou seja, a cada linha horizontal) os átomos ganham uma **camada externa** preenchida.
- O número do **grupo** nos informa o **número de elétrons na camada de valência** dos elementos.
- Um elemento químico que tenha como camada de valência o número $2p^4$ → O número na FRENTE da letra indica o número de camadas que o elemento possui, ou seja, está posicionado no período 2. A letra p significa que o elétron de valência está posicionado no orbital p e o expoente indica que o elemento possui 4 elétrons de valência dentro deste orbital e, portanto, está posicionado no quarto grupo da tabela periódica. Esta regrinha só é válida para elementos representativos.

- **Raio atômico:** aumento de raio no decorrer de um grupo e diminuição do raio atômico em um período.
- **Raio iônico:** ganho de elétrons (aumento de raio) e perda de elétrons (diminuição de raio).
- **Energia de ionização:** a energia de ionização pode ser definida como a energia mínima que devemos aplicar sobre um determinado átomo na sua forma isolada (gasosa) e no seu estado fundamental para que um elétron seja retirado da sua eletrosfera. Aumenta no decorrer do período (esquerda para direita) e diminui no grupo (de cima para baixo).
- **Afinidade eletrônica:** a afinidade eletrônica pode ser definida como a energia **liberada** por um elemento em sua forma isolada e fundamental para ser capaz de receber um elétron; aumenta no decorrer do período (mais negativa da esquerda para a direita) e diminui ao longo do grupo (de cima para baixo);
- **Densidade:** relação entre a massa e o volume de uma determinada substância; a densidade tende a aumentar das extremidades para o centro da tabela periódica. Já dentro de um mesmo grupo (linha vertical), o aumento da densidade ocorre de cima para baixo, acompanhando o aumento do número atômico.
- **Ponto de fusão:** temperatura em que o sólido começa a se transformar em líquido (fusão) até a sua passagem completa a fase líquida.



1 (UEMA-MA)

Elemento	Camada de valência
A	$4s^24p^2$
B	$4s^24p^5$
C	$1s^1$
D	$2s^2$

Relativamente aos elementos A, B, C e D da tabela, é correto afirmar que:

- A e B pertencem à mesma família da tabela periódica.
- C é metal alcalino-terroso.
- A pertence à família dos calcogênios.
- D possui a maior afinidade eletrônica.
- A é mais denso que B, C e D.

2 Os elementos representados pelas configurações eletrônicas I, II, III e IV pertencem, respectivamente, aos grupos da tabela periódica:

I- $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$.

II- $1s^22s^22p^63s^23p^64s^13d^{10}$.

III- $1s^22s^22p^5$.

IV- $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^1$.

- 1A, 1B, 7A, 3B.
- 1A, 1A, 7A, 5A.
- 1A, 1B, 5A, 3B.
- 1A, 1B, 5A, 2A.
- 1A, 1A, 7A, 3A.

3 (ITA) Qual das opções apresenta a comparação ERRADA relativa aos raios de átomos e de íons?

- raio do Na^+ < raio do Na
- raio do Na^+ < raio do F^-
- raio do Mg^{2+} < raio do O^{2-}
- raio do F^- < raio do O^{2-}
- raio do F^- < raio do Mg^{2+}

4 (CEFET-MG) De acordo com a tabela periódica dos elementos químicos, afirma-se:

- I- O raio atômico cresce com o número atômico nos períodos.
II- A segunda energia de ionização de qualquer átomo é sempre menor do que a primeira.
III- Uma das causas da baixa reatividade dos gases nobres é a elevada energia de ionização de seus átomos.
IV- A camada de valência de um metal alcalino-terroso do 4º período possui configuração eletrônica $4s^2$.
V- Os átomos de elementos em um mesmo período têm configuração eletrônica semelhante para os elétrons de valência.

São INCORRETAS as afirmativas:

- a) I, II e IV.
- b) I, II e V.
- c) I, III e IV.
- d) II, III e V.
- e) III, IV e V.

5 Soluções aquosas de sais de sódio e de potássio são comumente empregadas nas análises químicas. Esses elementos fazem parte de um mesmo grupo (ou família) na tabela periódica. Um aluno fez as seguintes anotações enquanto estudava os conceitos sobre periodicidade.

- I- A energia de ionização do Na é menor que do K.
II- O raio atômico do K é maior que do Na.
III- Na e K pertencem ao grupo dos metais alcalinos.

Quanto a estas anotações, pode-se afirmar que:

- a) I está incorreta.
- b) II está incorreta.
- c) III está incorreta.
- d) Todas estão corretas.
- e) II e III são incorretas.



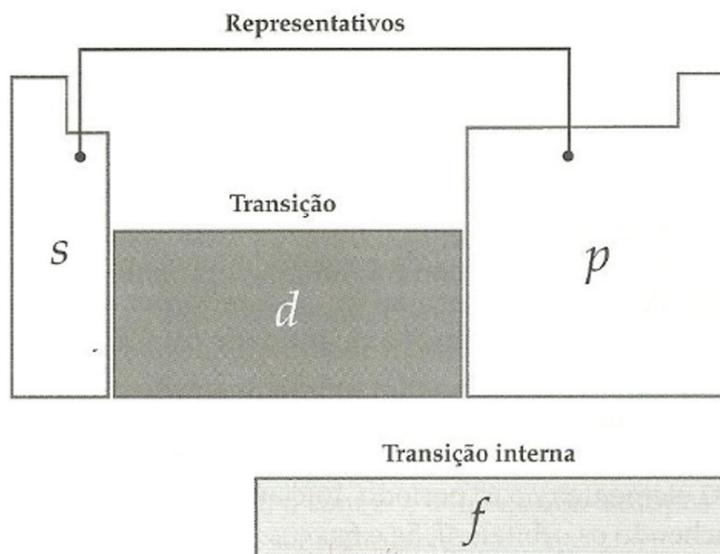
ELEMENTOS REPRESENTATIVOS E DE TRANSIÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Até o momento, conhecemos algumas características e tendências periódicas que estão presentes na tabela periódica moderna dos elementos. A partir deste último tópico, abordaremos mais profundamente características especiais de cada um dos grupos dos elementos representativos e de transição.

Você se lembra da diferença entre eles? Eles estão localizados em diferentes lugares na tabela periódica, e basicamente irão se diferenciar pelo orbital presente na camada de valência ou incompleta do átomo. Se a camada de valência terminar em s ou p , o elemento será representativo. Se a camada incompleta for d será de transição e f de transição interna. A posição espacial na tabela periódica é melhor ilustrada pela figura a seguir:

FIGURA 19 – ILUSTRAÇÃO DA POSIÇÃO ESPACIAL NA TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS REPRESENTATIVOS, DE TRANSIÇÃO E TRANSIÇÃO INTERNA



FONTE: Disponível em: <<http://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/tecnologia/LUCIANAMARIASARAN/classificacao-dos-elementos-quimicos-sem-1-2016.pdf>>. Acesso em: 8 fev. 2018.

Antes de conhecermos melhor as propriedades e características dos elementos representativos e de transição, devemos conhecer outra classificação dos elementos: metais, semimetais e não metais.

Metais, semimetais e não metais

Todas as propriedades periódicas que vimos até agora (raio atômico e iônico, energia de ionização, afinidade eletrônica) são definidas para átomos individuais, porém, com exceção dos gases nobres, essa não é uma condição comumente encontrada na natureza. Os elementos normalmente se encontram ligados a outros átomos para buscar a estabilidade. Dessa maneira, devemos também analisar as propriedades químicas que os elementos desenvolvem quando estão aglomerados em um grande número de átomos. Dessa maneira podemos classificar os elementos como metálicos, semimetálicos e não metálicos. No quadro a seguir são apresentadas as características dos elementos classificados como metálicos e não metálicos, sendo os semimetálicos apresentando características intermediárias a estes dois.

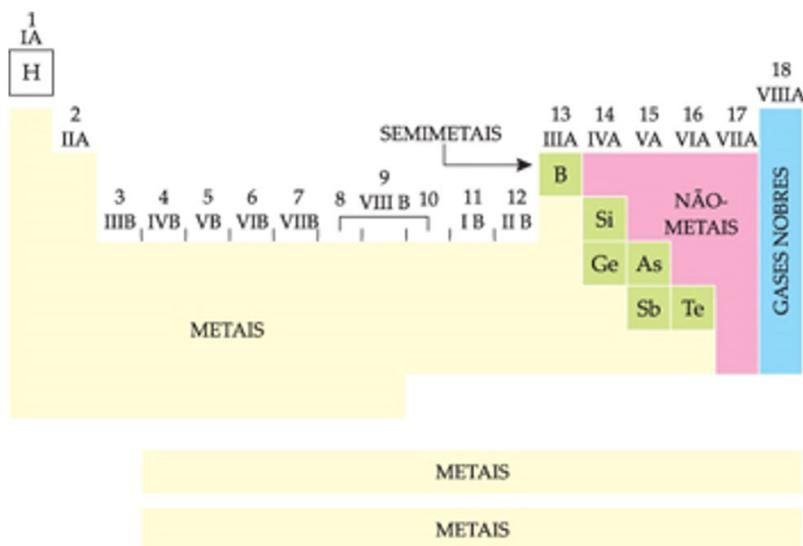
QUADRO 6 – CARACTERÍSTICAS DOS ELEMENTOS METÁLICOS E NÃO METÁLICOS

Metais	Não metais
São brilhosos, coloridos, sendo a maioria na coloração prateada.	Não têm brilho e são coloridos.
Sólidos são maleáveis e dúcteis.	Sólidos quebradiços; podendo ser duros ou macios.
Bons condutores de calor e eletricidade.	Pouco condutores de calor e eletricidade.
Muitos óxidos metálicos são sólidos iônicos básicos.	Muitos óxidos não metálicos são substâncias moleculares ácidas.
Tendem a formar cátions em solução aquosa.	Tendem a formar ânions em solução aquosa.

FONTE: Brown (2005, p. 232)

Como estão distribuídos estes elementos na tabela periódica? Cerca de $\frac{3}{4}$ dos elementos são metálicos, como mostra a figura a seguir:

FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO DOS ELEMENTOS METÁLICOS, SEMIMETÁLICOS E NÃO METÁLICOS DENTRO DA TABELA PERIÓDICA



FONTE: Disponível em: <<https://www.vestibulandoweb.com.br/quimica/teoria/historia-tabela-periodica.asp>>. Acesso em: 8 fev. 2018.

Note que o hidrogênio não entra nessas classificações, pois ele não apresenta propriedade alguma anteriormente descrita.

Quanto mais propriedades e características de um metal um elemento possuir, maior é seu caráter metálico. Bem como quanto mais propriedades e características de um não metal um elemento possuir, maior é seu caráter não metálico ou menor caráter metálico (BROWN, 2005).

Metais

Os elementos que estão posicionados mais à esquerda da tabela periódica possuem como características o brilho metálico, baixa energia de ionização e baixa afinidade eletrônica. O que isso quer dizer? Que formam facilmente cátions. A carga do íon será igual ao número de elétrons perdido por este elemento. Elementos posicionados no grupo 1 da tabela periódica, que possuem um elétron na camada de valência, irão formar cátions monovalentes, como o Na^+ . Elementos posicionados no grupo 2, conseqüentemente, formarão cátions bivalentes, como o Mg^{2+} e assim por diante (RUSSEL, 1994). Essa regra é observada para elementos representativos. Elementos de transição não seguem esta ordem lógica, devido ao preenchimento de camada d. Essa característica permite aos metais de transição a formação de mais de um íon, como o caso do Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Não metais

Elementos não metálicos variam muito em sua aparência, não possuem brilho e baixa condutividade de calor ou eletricidade. Essa característica lhes confere ser bons isolantes.

Por conta da sua alta afinidade eletrônica, elementos não metálicos tendem a receber elétrons e, portanto, formam ânions. Normalmente, um elemento não metálico ganhará tantos elétrons quanto forem suficientes para completar a configuração de um gás nobre.

Semimetais

Também podem ser chamados de metaloides e possuem características intermediárias aos elementos metálicos e não metálicos. Podem ter algumas características metálicas e não metálicas ao mesmo tempo, como é o caso do elemento silício. O silício tem a aparência de um metal, porém é quebradiço e pior condutor do que os elementos metálicos (BROW, 2005).

Agora que conhecemos melhor a classificação dos elementos em metais, semimetais e não metais, conheceremos mais profundamente a química dos elementos representativos e de transição.

2 QUÍMICA DOS ELEMENTOS REPRESENTATIVOS: PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DOS ELEMENTOS DOS GRUPOS: 1, 2, 13, 14, 15, 16, 17 E 18

2.1 GRUPO 1 – GRUPO DOS METAIS ALCALINOS

Os elementos deste grupo possuem as características metálicas apresentadas anteriormente. A palavra “alcalino” tem o significado de “cinzas”, pois muitos elementos deste grupo foram isolados a partir de cinza de madeira nos primórdios da ciência.

Algumas características dos elementos que compõem este grupo podem ser melhor visualizadas no quadro a seguir:

QUADRO 7 – CARACTERÍSTICAS DOS METAIS ALCALINOS

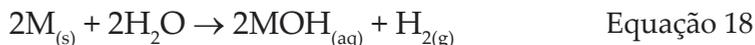
Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)	Raio atômico (Å)	Energia de ionização (kJ.mol ⁻¹)
Lítio	2s ¹	181	0,53	1,34	520
Sódio	3s ¹	98	0,97	0,97	496
Potássio	4s ¹	63	0,86	0,86	419
Rubídio	5s ¹	39	1,53	1,53	403
Césio	6s ¹	28	1,88	1,88	376

FONTE: Brown (2005, p. 237)

Podemos observar que os dados mostrados no quadro acima apresentam conexão com o conteúdo visto anteriormente. Vamos interpretar? Os dados de configuração eletrônica nos mostram que estes elementos possuem somente um elétron na camada de valência, pois o expoente do orbital s é 1. Bem como o número que vai na frente do orbital nos indica o período (linha horizontal) em que se encontra o elemento.

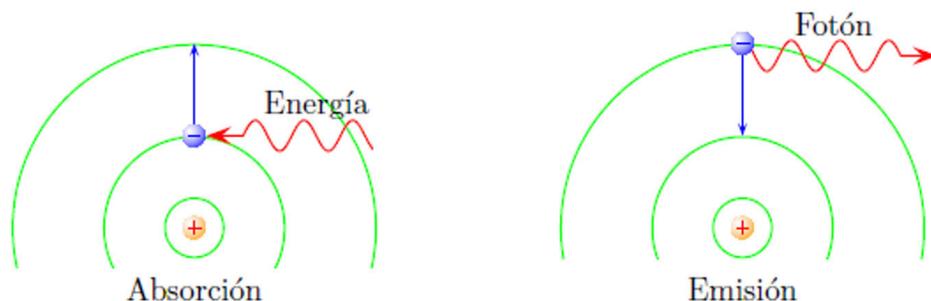
O ponto de fusão decresce conforme descemos pelo grupo e a densidade aumenta. O raio atômico aumenta conforme descemos o grupo e pode ser explicado pelo acréscimo de uma camada ao elemento a cada período. A energia de ionização decresce pelo mesmo motivo, pois como a camada de valência vai ficando mais distante do núcleo, sofre menos influência dela, necessitando menor energia para a remoção do elétron.

Todas essas características fornecem uma alta reatividade a estes elementos, proporcionando reações vigorosas, inclusive com a água, proporcionando uma reação muito exotérmica, com risco de explosão do gás hidrogênio produzido, como mostra a equação 18:



Sólidos metálicos destes elementos devem ser armazenados em solvente orgânico para evitar o contato com a água. Elementos metálicos, apesar de incolores em solução, quando na presença de uma chama produzem coloração característica. O elemento na sua forma isolada se encontra no seu mais baixo nível de energia, chamado de estado fundamental. Este elemento, ao receber energia proveniente da chama (absorção), leva seu elétron de valência a um nível maior de energia, chamado de estado excitado. Ao retornar deste estado excitado, o elétron perde a energia absorvida na forma de um comprimento de onda (fóton) visível aos nossos olhos (emissão), proporcionando cor à chama. A figura a seguir ilustra esse processo:

FIGURA 21 - PROCESSO DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DE RADIAÇÃO POR METAIS



FONTE: Disponível em: <<https://sites.google.com/site/jfmelero/1-Bachillerato-Fisica-y-quimica/modelos-atomicos?tmpl=%2Fsystem%2Fapp%2Ftemplates%2Fprint%2F&showPrintDialog=1>>. Acesso em: 8 fev. 2018.

Este fundamento explica a coloração amarela das antigas lâmpadas de filamento de sódio. (BROWN, 2005; HOUSECROFT, 2013). Os elementos como sódio e potássio são considerados uns dos elementos mais abundantes na face da Terra, e por conta disso estão presentes em sistemas aquáticos, terrestres e biológicos. Eles estão presentes em nosso organismo e são responsáveis por inúmeras funções vitais, porém em excesso podem elevar a pressão sanguínea (BROWN, 2005).

2.2 GRUPO 2 – GRUPO DOS METAIS ALCALINOS TERROSOS

Este grupo também possui características dos metais e algumas de suas propriedades também são descritas no quadro a seguir:

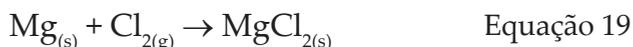
QUADRO 8 – CARACTERÍSTICAS DOS ELEMENTOS DO GRUPO DOS METAIS ALCALINOS TERROSOS

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)	Raio atômico (Å)	Energia de ionização (kJ.mol ⁻¹)
Berílio	2s ²	1.287	1,85	0,90	899
Magnésio	3s ²	650	1,74	1,30	738
Cálcio	4s ²	842	1,54	1,74	590
Estrôncio	5s ²	777	2,63	1,92	549
Bário	6s ²	727	3,51	2,15	503

FONTE: Brown (2005, p. 240)

Quando comparamos os valores do quadro acima com os do Quadro 7, pode-se perceber que os metais alcalinos terrosos são mais duros e densos, possuindo uma temperatura de fusão maior. Possuem dois elétrons de valência (expoente do subnível).

A energia de ionização dos elementos é baixa, e por conta disso possuem uma alta reatividade, mas não tão alta quando comparada aos metais alcalinos. Reações com estes tipos de metais proporcionam reações menos violentas. Estes elementos possuem tendência em perder os seus dois elétrons de valência, e, portanto, reagem com elementos que possam receber esses elétrons, como é o caso do magnésio e do cloro, como mostra a equação 19.



O elemento cloro é um halogênio (grupo 17) e, portanto, necessita receber somente um elétron para atingir sua configuração de gás nobre. Já o magnésio necessita perder dois elétrons para atingir a mesma estabilidade. Dessa forma, são necessários dois átomos de cloro (cada um recebe 1 elétron do magnésio) para a formação de uma molécula estável.

Os íons dos metais alcalinos terrosos também fornecem cor à chama, como a coloração de tijolo para o cálcio e verde para o bário.

Elementos como magnésio e cálcio são considerados essenciais à vida, presentes no desenvolvimento ósseo e dentário e também hormonal (BROWN, 2005; RUSSEL, 1994; LEE, 2000).

2.3 GRUPO 13 – GRUPO DO BORO

Os elementos que pertencem a este grupo apresentam o subnível p na camada de valência. Uma característica importante é que neste grupo o boro é considerado um não metal e os demais componentes do grupo são considerados metais. Demais características são expostas no quadro a seguir:

QUADRO 9 – CARACTERÍSTICAS DOS ELEMENTOS DO GRUPO DO BORO

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)	Raio atômico (Å)	Energia de ionização (kJ.mol ⁻¹)
Boro	2s ² 2p ¹	2.180	2,46	0,85	801
Alumínio	3s ² 3p ¹	660	2,69	1,43	577
Gálio	4s ² 4p ¹	30	5,90	2,10	579
Índio	5s ² 5p ¹	157	7,31	2,20	558
Tálio	6s ² 6p ¹	303	11,85	2,22	589

Fonte: Disponível em: <<http://www.ensinoadistancia.pro.br/EaD/tabelaperiodica/>>. Acesso em: 8 fev. 2018.

Podemos observar a configuração eletrônica característica do grupo, com três elétrons de valência (soma dos expoentes da camada de valência) e a inserção de um elétron no subnível p. Para o ponto de fusão há uma brusca alteração no seu valor para o elemento gálio, e isso está relacionado à estrutura do metal, que se assemelha a uma molécula diatômica, enquanto os outros elementos possuem uma estrutura mais complexa, necessitando de mais calor para rompê-la. A energia de ionização não decresce tão rapidamente a partir do alumínio devido à blindagem do subnível d. As demais características variam conforme raciocínio feito anteriormente para os demais grupos.

Os elementos como boro e alumínio podem ser encontrados na natureza associados a oxigênio como óxidos. Boro é utilizado na síntese de ácido bórico e também na indústria eletrônica como material que controla a condução de corrente elétrica. Já o alumínio é de extrema abundância e presente em diferentes sistemas biológicos, porém sua presença acima de uma determinada quantidade pode ser tóxica e letal. Este elemento pode ser encontrado na indústria alimentícia, principalmente nas embalagens, utensílios domésticos e também na construção civil. Os elementos gálio, índio e tálio normalmente são encontrados associados a enxofre na forma de sulfetos. Gálio é utilizado na fabricação de LED, ligas metálicas e fabricação de espelhos. Índio é utilizado como contraste em exames radiológicos, tálio é utilizado na detecção de radiação gama e como agente anti-inflamatório (LEE, 2000; HOUSECROFT, 2013; ATKINS, 2003).

2.4 GRUPO 14 – GRUPO DO CARBONO

Elementos pertencentes a este grupo possuem um caráter mais não metálico do que o grupo anterior, o 13. Elementos como o carbono, presente neste grupo, configura sua importância devido à grande abundância de compostos à base desse elemento, incluído o nosso corpo. Mais características sobre esses elementos são encontradas no Quadro 10, a seguir:

QUADRO 10 – CARACTERÍSTICAS DOS ELEMENTOS DO GRUPO DO CARBONO

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)	Raio atômico (Å)	Energia de ionização (kJ.mol ⁻¹)
Carbono	2s ² 2p ²	3.550	2,26	0,70	1.086
Silício	3s ² 3p ²	1.414	2,33	1,11	786
Germânio	4s ² 4p ²	938	5,32	2,11	762
Estanho	5s ² 5p ²	505	7,31	1,40	708
Chumbo	6s ² 6p ²	327	11,34	1,80	589

FONTE: Disponível em: <<http://www.ensinoadistancia.pro.br/EaD/tabelaperiodica/>>. Acesso em: 8 fev. 2018.

Analisando as características apresentadas, podemos perceber pela configuração eletrônica que todos os elementos possuem quatro elétrons na camada de valência (soma dos expoentes da camada de valência, dois elétrons no subnível s e mais dois no subnível p). O ponto de fusão para o carbono é o valor mais elevado do grupo, sendo os demais menores, porém substancialmente grandes. Isso é justificado pela formação de uma estrutura de retículo, que estabiliza os elementos, necessitando de uma grande quantidade de calor para romper essa estrutura.

Os pontos de fusão e densidade variam de acordo com a periodicidade química. Já o raio atômico apresenta uma irregularidade, onde o germânio aumenta seu valor de raio substancialmente. Isso se justifica pela completa camada d e o efeito de blindagem é menor quando comparado aos outros elementos.

Os valores de energia de ionização não seguem uma regularidade por conta do preenchimento dos subníveis d e f. Por conta dessas particularidades, é necessária uma quantidade de energia elevada para a formação de compostos iônicos, e por isso a raridade do aparecimento desses elementos nessa forma. O único elemento que consegue se apresentar nessa forma é o chumbo, normalmente na forma de Pb^{2+} .

O elemento carbono deve receber o maior destaque do grupo, pois o mesmo é presente em grande abundância na crosta terrestre, bem como nos seres vivos e no meio ambiente. Dentro do corpo humano é o segundo elemento mais abundante, perdendo somente para o oxigênio. Essa abundância está relacionada à capacidade de formar inúmeros compostos, possibilitando a diversidade de aplicação. A química do carbono é tão importante que existe uma área da química especial para o estudo deste elemento: a química orgânica.

Sua flexibilidade de formação de diferentes moléculas possibilita a formação de compostos de características bem distintas, como o diamante e o grafite.

Outro elemento muito abundante é o silício, principalmente na forma de silicatos. É utilizado na indústria do vidro e como material para a indústria eletrônica, entre outros.

O germânio, pela semelhança com o silício, também é utilizado na indústria eletrônica.

O estanho é consumido principalmente para a fabricação de ligas metálicas, como o bronze.

O chumbo, que reage fortemente com oxigênio, pode ser adicionado à gasolina para atrasar a detonação, presente na confecção de balas de caça, bem como em tubulações. Porém, devido à sua elevada toxicidade ele vem sendo substituído por outros metais (LEE, 2000; HOUSECROFT, 2013; ATKINS, 2003).

2.5 GRUPO 15 – GRUPO DO NITROGÊNIO

Este grupo é formado por nitrogênio, fósforo, arsênio, antimônio e bismuto. Como as propriedades químicas e físicas destes elementos variam bastante, como a reatividade, a classificação deste grupo se torna um pouco difícil. O nitrogênio é o único elemento gasoso do grupo, sendo os demais sólidos. Dentre todos os elementos do grupo, o único metal do grupo é o bismuto, arsênio e antimônio são considerados semimetais, e nitrogênio e fósforo são classificados como não metais. Demais características podem ser visualizadas no quadro a seguir.

QUADRO 11 – CARACTERÍSTICAS DOS ELEMENTOS DO GRUPO DO CARBONO

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)	Raio atômico (Å)	Energia de ionização (kJ.mol ⁻¹)
Nitrogênio	2s ² 2p ³	-210	0,80	0,55	1402
Fósforo	3s ² 3p ³	317	1,82	1,10	1012
Arsênio	4s ² 4p ³	614	5,72	1,24	946
Antimônio	5s ² 5p ³	630	6,69	1,45	834
Bismuto	6s ² 6p ³	271	9,74	1,54	703

FONTE: Disponível em: <<http://www.ensinoadistancia.pro.br/EaD/tabelaperiodica/>>. Acesso em: 8 fev. 2018.

Como podemos ver no quadro acima, no item configuração eletrônica, os elementos possuem cinco elétrons na camada de valência (soma dos expoentes da camada de valência). Por conta disso, tendem a compartilhar elétrons para atingir a estabilização (oito elétrons), normalmente através de ligações covalentes.

As demais características seguem o padrão da periodicidade, como a diminuição dos valores de densidade e energia de ionização e o aumento do raio atômico ao descermos pelo grupo (de cima para baixo).

O nitrogênio é um dos elementos principais da nossa atmosfera e está presente diretamente nos seres vivos. Nas plantas ele é bastante utilizado, pois está relacionado ao desenvolvimento e crescimento, na forma de amônia NH₃. O gás nitrogênio, por conta da sua elevada estabilidade, possui baixa reatividade. Outro composto extremamente importante dentro da química é o ácido nítrico HNO₃.

O fósforo também está presente em abundância na superfície terrestre, podendo ser encontrado como fósforo branco, vermelho e preto. O fósforo branco é bastante reativo e tóxico, já o vermelho é estável e não venenoso. O fósforo pode ser utilizado na indústria de fogos de artifício, ligas metálicas ou ainda na síntese de pesticidas, fertilizantes e produtos de limpeza.

O arsênio pode ser utilizado na indústria de couro e madeira como conservante, como componente de ligas metálicas para material de circuito, pode

também ser utilizado como pigmento, descolorante. A elevada toxicidade de alguns compostos de arsênio deve ser levada em consideração.

Antimônio é utilizado como componente em ligas metálicas, composição de vidros, fármacos, revestimentos, fogos de artifício, entre outros. Por fim, o bismuto é bastante utilizado em cosméticos e medicamentos. Presente também em ligas e soldas, como catalisador, entre outros (LEE, 2000; HOUSECROFT, 2013; ATKINS, 2003).

2.6 GRUPO 16 – GRUPO DO OXIGÊNIO OU CALCOGÊNIOS

Este grupo é constituído de oxigênio, enxofre, selênio, telúrio e polônio. Neste grupo, a variação do caráter metálico também pode ser observada. Oxigênio, enxofre e selênio são não metais, o telúrio apresenta algumas características metálicas e é considerado um semimetal, e o polônio é radioativo e metálico. Algumas características desses elementos são apresentadas no quadro a seguir.

QUADRO 12 – CARACTERÍSTICAS DOS ELEMENTOS DO GRUPO DOS CALCOGÊNIOS

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)	Raio atômico (Å)	Energia de ionização (kJ.mol ⁻¹)
Oxigênio	2s ² 2p ⁴	-218	1,43	0,73	1.314
Enxofre	3s ² 3p ⁴	115	1,96	1,02	1.000
Selênio	4s ² 4p ⁴	221	4,82	1,16	941
Telúrio	5s ² 5p ⁴	450	6,24	1,35	869
Polônio	6s ² 6p ⁴	254	9,20	1,90	812

FONTE: Brown (2005, p. 241)

Como podemos analisar, estes elementos possuem seis elétrons na sua camada de valência e o restante de suas características apresentadas no quadro acima segue os padrões de periodicidade anteriormente apresentados.

O primeiro elemento do grupo, o oxigênio, pode ser encontrado na forma de O₂ (oxigênio molecular) ou O₃ (ozônio). Quando um mesmo elemento forma diferentes moléculas, chamamos este fenômeno de alotropia. Como sabemos, este elemento é essencial à vida terrestre, pois está presente na respiração e proteção da atmosfera terrestre (camada de ozônio).

O enxofre também possui formas alotrópicas, sendo a mais comumente encontrada: S₈. É utilizado na fabricação da pólvora, no processo de vulcanização da borracha, fertilizantes, fármacos, entre outros.

O selênio pode ser encontrado na indústria eletrônica, em fotografia, inseticidas, indústria do vidro, fármacos, indústria da borracha, entre outros. Também é considerado um micronutriente.

O telúrio é considerado um elemento raro, que pode ser aplicado na indústria metalúrgica, cerâmicas, pesticidas, explosivos, entre outros.

O polônio, por conta da sua radioatividade, tem sua aplicação mais restrita. Porém pode ser encontrado na indústria do tabaco, papel, metalúrgica e de plásticos (BROWN, 2005; LEE, 2000; ATKINS, 2003).

2.7 GRUPO 17 – GRUPO DO FLÚOR OU HALOGÊNIOS

Os elementos que constituem esse grupo são o flúor, cloro, bromo e astato. Este último, por conta da sua elevada radioatividade e raridade, algumas de suas propriedades ainda não são conhecidas e, portanto, foram omitidas no quadro a seguir.

QUADRO 13 – CARACTERÍSTICAS DOS ELEMENTOS DO GRUPO DOS HALOGÊNIOS

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)	Raio atômico (Å)	Energia de ionização (kJ.mol ⁻¹)
Flúor	2s ² 2p ⁵	-220	1,69	0,71	1.681
Cloro	3s ² 3p ⁵	-102	3,21	0,99	1.251
Bromo	4s ² 4p ⁵	-7,3	3,12	1,14	1.140
Iodo	5s ² 5p ⁵	114	4,93	1,33	1.008

FONTE: Brown (2005, p. 242)

Como podemos observar no quadro acima, a configuração eletrônica nos informa que há sete elétrons na camada de valência, portanto, elementos do grupo dos halogênios necessitam somente de um elétron para completar o octeto, possuindo elevada afinidade eletrônica (energia relacionada à capacidade de atrair elétrons) e energia de ionização (energia relacionada à perda de elétrons). Dentre eles, o flúor e o cloro são mais reativos que bromo e iodo. O elemento flúor possui a maior afinidade eletrônica da tabela periódica. Por conta disso, suas reações são muito exotérmicas, sendo necessário o devido cuidado ao manusear a substância.

Os elementos deste grupo são todos não metais, e seu ponto de fusão, densidade e raio atômico aumentam com o aumento do número atômico. Os elementos deste grupo formam facilmente moléculas diatômicas como F₂, Cl₂, Br₂ e I₂.

O flúor pode ser encontrado na indústria de polímeros, produtos farmacêuticos e de higiene bucal, combustíveis, e na indústria química, principalmente como ácido fluorídrico (HF).

O cloro é um elemento que possui muitas aplicações, tais como agente desinfetante, descolorante, utilizado na indústria de papel e produtos de limpeza, bem como na síntese de inúmeros compostos clorados, que podem ser utilizados como fármacos, pesticidas, entre outros.

O bromo é utilizado na indústria de combustíveis, como corante e agente branqueador. Também pode ser encontrado na indústria farmacêutica e de agrotóxicos.

O iodo é bastante utilizado na medicina e medicina nuclear, também pode atuar como catalisador em algumas reações químicas. É utilizado, também, na revelação de fotografias, contrastes de exames radiológicos, entre outros (BROWN, 2005; LEE, 2000; HOUSECROFT, 2013; ATKINS, 2003).

2.8 GRUPO 18 – GRUPO DO HÉLIO OU GASES NOBRES

Todos os elementos deste grupo (hélio, neônio, argônio, criptônio, xenônio, radônio) são gases na temperatura ambiente e classificados como não metais. Algumas propriedades desses elementos estão apresentadas no quadro a seguir:

QUADRO 14 – CARACTERÍSTICAS DOS ELEMENTOS DO GRUPO DOS GASES NOBRES

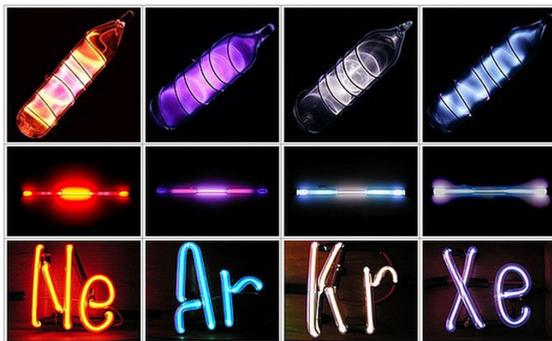
Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)	Raio atômico (Å)	Energia de ionização (kJ.mol ⁻¹)
Hélio	1s ²	-268	0,18	0,32	2.372
Neônio	2s ² 2p ⁶	-245	0,90	0,69	2.081
Argônio	3s ² 3p ⁶	-185	1,78	0,97	1.521
Criptônio	4s ² 4p ⁶	-153	3,75	1,10	1.351
Xenônio	5s ² 5p ⁶	-108	5,90	1,30	1.170
Radônio	6s ² 6p ⁶	-62	9,73	-	1.037

FONTE: Brown (2005, p. 243)

Como podemos observar no quadro acima, a camada de valência dos gases está completamente preenchida (oito elétrons na camada de valência, sendo oito a soma dos expoentes da camada de valência). Por conta disso, esses elementos são extremamente estáveis e não reativos, apresentando uma altíssima energia de ionização. Essa característica é lógica, pois uma vez que o elemento é estável, é necessário aplicar muita energia para retirar um elétron de sua camada de valência devidamente preenchida.

O hélio é utilizado para enchimento de balões e dirigíveis. O neônio, criptônio e xenônio são utilizados em lâmpadas. O argônio é utilizado em extintores de incêndio, soldas e como gás inerte para análises químicas. O radônio pode ser utilizado em terapias contra o câncer. Na figura a seguir, mostra-se a presença desses elementos em lâmpadas de diferentes cores:

FIGURA 22 – LÂMPADAS DE DIFERENTES TIPOS DE GASES NOBRES

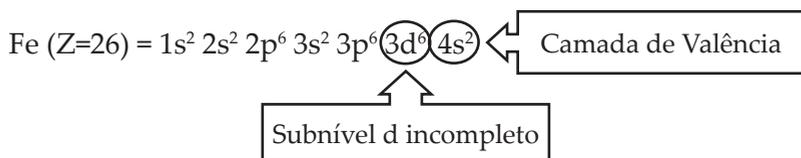


FONTE: Disponível em: <<http://www.quimicaencasa.com/grupo-18-la-tabla-periodica-gases-nobles/>>. Acesso em: 8 fev. 2018.

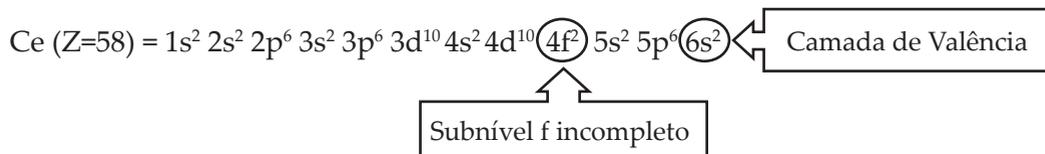
3 QUÍMICA DOS ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO: PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DOS ELEMENTOS DOS GRUPOS: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 E 12

Os elementos de transição podem ser subdivididos em elementos de transição (às vezes chamados de transição interna) e também os elementos de transição externa. Em ambos os casos os elementos apresentam caráter metálico.

No caso dos elementos de transição externa, apresentam o subnível d incompleto, enquanto os elementos de transição apresentam o subnível f incompleto. Vamos ver um exemplo?



Observe no exemplo acima que a distribuição eletrônica foi colocada de forma que a camada de valência (camada 4) ficasse por último. Quando o elemento possui o subnível d incompleto, como o caso do ferro, ele é classificado como elemento de transição externa. Agora observe o segundo exemplo:



Podemos ver que o subnível incompleto para o elemento cério é o f, caracterizando-o assim como um elemento de transição.

Os elementos de transição, por possuírem os subníveis d e f incompletos, são capazes de possuírem mais de um estado de oxidação facilmente, como mostra a figura a seguir.

FIGURA 23 – DIFERENTES ESTADOS DE OXIDAÇÃO PARA ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
		+1					+1		
+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5	+5	+5			
			+6	+6	+6				
				+7					

FONTE: Disponível em: <<http://sqbf.ufabc.edu.br/disciplinas/nh1302-2010/aula12.pdf>>. Acesso em: 8 fev. 2018.

Devido a esta propriedade em específico, os elementos de transição (principalmente os de transição externa) são capazes de realizar inúmeras ligações, caracterizando um grupo enorme de possíveis compostos (LEE, 2000; HOUSECROFT, 2013; ATKINS, 2003). Vamos conhecer alguns principais elementos e suas características?

Iniciando pelo **grupo 3**, o escândio (Sc) pode ser muitas vezes classificado como lantanídeos, pela semelhança com este grupo. Seu estado de oxidação mais comum é o +3 e seus sais são normalmente incolores. É utilizado na fabricação de lâmpadas à base de vapor de mercúrio (LEE, 2000; PEIXOTO, 2005).

No **grupo 4** podemos escolher como representante o elemento titânio (Ti). Possui coloração branca metálica, resistente à corrosão e sólido a temperatura ambiente. Sua presença no meio ambiente se dá através de minerais, onde ocorre a sua extração para posterior aplicação na indústria. É considerado um bom condutor de calor e eletricidade. Uma das suas grandes vantagens em relação a outros materiais é que ele é tão resistente quanto o aço, porém é muito mais leve, possibilitando ser encontrado na indústria de aviação terrestre e aeroespacial, implantes, pigmento branco e devido à elevada resistência à corrosão, está presente na armazenagem de lixo nuclear. (HOUSECROFT, 2013; ATKINS, 2003; PEIXOTO, 2006).

No **grupo 5** está presente o elemento vanádio (V). Em temperatura ambiente o vanádio é um metal sólido, mole, de cor acinzentada brilhante. Sua origem provém de minerais e do petróleo. Pode ser utilizado em ligas metálicas, materiais condutores, catalisador, entre outros (ATKINS, 2003; PEIXOTO, 2006).

No **grupo 6** podemos escolher o elemento cromo (Cr), que é um metal de transição duro, de coloração acinzentada. Seus estados de oxidação mais comuns são, 0, +3 e +6. Este elemento pode ser essencial à vida humana, bem como ser extremamente tóxico, com índices elevados de produzir câncer. Qual a diferença entre esses dois comportamentos tão distintos? O estado de oxidação! Cr^{3+} é benéfico ao metabolismo, enquanto Cr^{6+} apresenta consequências graves à saúde humana.

Suas principais aplicações são na metalurgia, em ligas metálicas, em processos de cromagem que protegem contra a corrosão, como corantes, catálises e processos de limpeza de laboratório (LEE, 2000).

No **grupo 7** podemos escolher o manganês (Mn), é sólido na temperatura ambiente, de coloração acinzentada, distribuído em diversos tipos de compostos na superfície terrestre. É considerado similar em algumas características com o ferro, como a dureza e a fragilidade. O manganês também é um metal essencial à vida em pequenas quantidades, atuando na correta regulação do metabolismo. Os estados de oxidação mais comuns são os +2, +3, +4, +6 e +7, sendo o Mn^{2+} atuante nos sistemas biológicos, e os demais, tóxicos. Um composto muito conhecido na área química e farmacêutica à base de manganês é o íon permanganato MnO_4^- , que é um poderoso oxidante. O manganês neste composto possui estado de oxidação +7, e proporciona a coloração púrpura, podendo atuar como corante em certos materiais (LEE, 2000; ROCHA, 2012).

No **grupo 8** podemos escolher o ferro (Fe), que é um elemento bastante conhecido do nosso cotidiano. Sua forma metálica possui a coloração branca acinzentada. Na natureza, normalmente, o ferro não se encontra na sua forma metálica e pura, e sim associada ao enxofre ou oxigênio. É um material utilizado desde a antiguidade, e suas funções e aplicações são as mais variadas. Os estados de oxidação mais comuns são o +2 e +3, sendo um agente redutor forte, se associando e formando complexos com outros elementos ou moléculas. A importância do ferro no nosso organismo está associada ao transporte de oxigênio pelas células do sangue (HOUSECROFT, 2013; ATKINS, 2003; MEDEIROS, 2010).

No **grupo 9** podemos escolher o cobalto (Co). Como os demais elementos, ele é sólido à temperatura ambiente. É um elemento também essencial à vida em pequenas quantidades. Está presente na vitamina B12 (cianocobalamina). Pode ser utilizado como contraste em exames radiológicos, presente em ligas metálicas, na catálise, indústria petrolífera, em secantes para tinturas, corantes, entre outros (LEE, 2000; ATKINS, 2003; MEDEIROS, 2013).

No **grupo 10** podemos escolher o elemento paládio (Pd) ou a platina (Pt), ambos de grande utilização e importância para o ser humano. O paládio tem a coloração branca, parecido com a platina. Não sofre oxidação frente ao oxigênio atmosférico. É macio e dúctil ao aquecimento, aumentando a dureza quando resfriado à temperatura ambiente. Seus estados de oxidação mais comumente encontrados são o +2 e +4. É encontrado na indústria química e farmacêutica, sendo mais utilizado como catalisador. Na odontologia também possui aplicação,

em fabricação de joias, principalmente na obtenção do ouro branco. A platina possui aplicações semelhantes ao paládio (LEE, 2000; HOUSECROFT, 2013; SILVA, 2010, 2011).

No **grupo 11** destacam-se o cobre (Cu) e os metais preciosos como a prata (Ag) e o ouro (Au). O cobre possui coloração avermelhada característica, sendo dúctil, maleável e bom condutor, como a maioria dos metais. Características semelhantes são encontradas para a prata e o ouro, com a exceção da coloração. O cobre é um elemento essencial à vida, atuando na fixação do ferro na hemoglobina. Esta importância biológica não é observada pela prata e pelo ouro. Como é esperado, esses elementos são utilizados em materiais condutores em eletrônica, bem como atuando como elemento principal ou secundário em ligas metálicas (HOUSECROFT, 2013; SOUZA, 2013; RODRIGUES, 2012).

No **grupo 12** podemos escolher o elemento zinco (Zn). Este elemento pode ser encontrado na natureza normalmente associado a enxofre, oxigênio, chumbo, prata e ferro. A maior aplicação deste metal é na produção do aço, onde o zinco atua na formação de uma camada protetora ao aço, dificultando a ação da corrosão. Pode ser encontrado em joias e bijuterias, em cartuchos de armas, na produção de pilhas e baterias, na indústria farmacêutica como fármacos ou constituintes de produtos de cuidado pessoal, entre outros. Possui uma grande importância biológica, atuando principalmente como catalisador enzimático e também atua nas células de defesa do nosso organismo. Sua deficiência no nosso organismo pode provocar alterações na taxa de crescimento, perda de cabelo e peso, problemas intestinais, depressão, impotência sexual, entre outros. Para uma correta ingestão desse nutriente, recomenda-se uma alimentação rica em carnes vermelhas, aves, gérmen de trigo, ovo, semente de abóbora, mostarda em pó e nozes (MEDEIROS, 2012; LEE, 2000).

LEITURA COMPLEMENTAR

CURIOSIDADE – QUÍMICA INORGÂNICA E CÂNCER

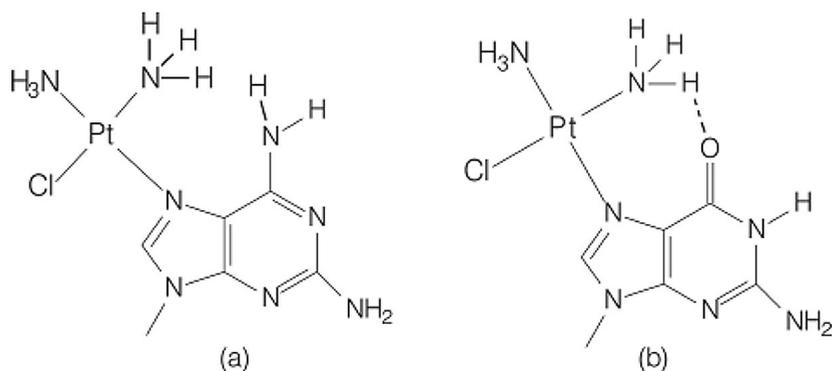
Sempre que estudamos alguma parte da ciência, devemos conhecer as aplicações diretas dos conhecimentos estudados no nosso cotidiano, inclusive no nosso corpo ou saúde. O artigo publicado por Ana Paula Soares Fontes (FONTES, 2005) apresenta algumas aplicações diretas da química inorgânica ao tratamento do câncer.

Drogas anticancerígenas

É de amplo conhecimento que a ciência avança cada vez mais em direção a uma cura de uma das doenças mais mortais para o ser humano: o câncer. Obviamente, a participação da química no desenvolvimento de novas drogas, que proporcionem mais eficiência contra a doença, com menos efeitos colaterais, é sem

dúvida crucial. Muitas destas drogas já desenvolvidas dependem de elementos inorgânicos para que sua atividade biológica seja concretizada. Uma das drogas mais conhecidas contra essa doença é a cisplatina, ou $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (FONTES, 2005). Esta molécula ataca a guanina presente no DNA da célula cancerígena, impedindo a sua duplicação, como mostra a figura a seguir:

ATUAÇÃO DO $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ SOBRE A ADENINA (A) E GUANINA (B) PRESENTE NO DNA DA CÉLULA CANCERÍGENA

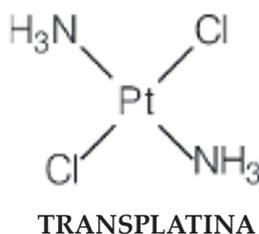
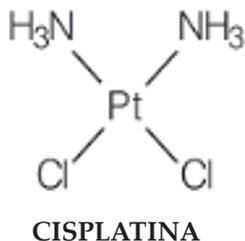


FONTE: FONTES (2005)

Outro fator importante é a geometria da molécula. Quando a molécula anticancerígena está na posição *cis* ela possui atividade biológica, ou seja, ela atuará sobre a guanina, e quando ela está na posição *trans* a mesma não possui atividade biológica. Sendo assim, é de grande importância ao desenvolvimento de fármacos o conhecimento da geometria do princípio ativo, pois além de não apresentar atividade, pode inclusive provocar toxicidade, dependendo da molécula.

Mas, afinal, o que é *cis* e *trans*? Na molécula *cis* os substituintes iguais estão do mesmo lado do plano, enquanto na geometria *trans* os substituintes estão em lados opostos. Para compreender melhor esta classificação, observe a figura a seguir.

REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DAS MOLÉCULAS CIS E TRANSPLATINA



FONTE: Fontes (2005)

EXPERIMENTO – FERROFLUIDO CASEIRO

Neste experimento podemos ver algumas características do elemento ferro. Este experimento é extremamente fácil de ser realizado e ótimo para relacionar com o conteúdo abordado anteriormente.

MATERIAIS E REAGENTES

- Esponja de aço
- Óleo vegetal
- Panela velha
- Peneira
- Ímã
- Isqueiro
- Lata ou vidro

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Em primeiro lugar, deve-se abrir a esponja de aço para que se aumente a área superficial do material e colocar dentro da panela velha.
2. (Recomenda-se fazer esta etapa fora de casa). Coloca-se fogo diretamente sobre a esponja de aço e espera-se a queima total e o resfriamento. Recomenda-se também não aspirar o gás que a esponja de aço produz durante a queima. Se afaste e deixe a queima terminar.
3. Após o resfriamento, a queima irá produzir uma espécie de pó dentro da panela. Esse pó deve ser passado pela peneira.
4. Coloca-se esse pó em cima de uma lata e adiciona-se lentamente o óleo, sempre misturando, até formar uma pasta dura.
5. Passa-se o ímã várias vezes sobre a superfície abaixo da pasta até que os espinhos de aço se formem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A esponja de aço contém ferro, que é um elemento que na presença de um campo magnético produzido pelo ímã é atraído pelos polos, que é basicamente o funcionamento do ímã de geladeira. Ao misturá-lo com óleo podemos perceber os caminhos de atração magnética, pela formação dos “espinhos” ao aplicar o ímã perto do frasco.

FONTE: Manual do Mundo. Disponível em: <<http://www.manualdomundo.com.br/2012/10/como-fazer-ferrofluido-caseiro/>>. Acesso em: 8 fev. 2018.

RESUMO DO TÓPICO 3

Neste terceiro tópico você aprendeu:

- Os elementos representativos terão em sua camada de valência o orbital s ou p; elementos de transição interna terão sua camada incompleta na terminação d para elementos de transição externa e f para interna.
- Metais: são brilhosos, na maioria prateados, maleáveis, dúcteis, bons condutores de calor e eletricidade, formam cátions em solução aquosa e seus sólidos são iônicos básicos.
- Não metais: não possuem brilho, coloridos, quebradiços, duros ou moles, baixa condutividade de calor ou eletricidade, formam ânions em solução aquosa e seus óxidos são moléculas ácidas.
- Elementos semimetálicos apresentam características intermediárias.
- Elementos representativos: metais alcalinos (grupo 1), metais alcalinos terrosos (grupo 2), grupo do boro (grupo 13), grupo do carbono (grupo 14), grupo do nitrogênio (grupo 15), grupo dos calcogênios (grupo 16), grupo dos halogênios (grupo 17) e grupo dos gases nobres (grupo 18).
- Elementos de transição: elementos de transição externa: grupos de 3 a 12 (camada incompleta no orbital d) e elementos de transição: lantanídeos e actinídeos (camada incompleta no orbital f).
- Cada um desses grupos apresenta características diferentes, como caráter metálico, distribuição eletrônica, raio atômico, densidade, energia de ionização, densidade e aplicações no cotidiano.



1 (UFMG) A configuração eletrônica de um átomo é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. Para este elemento podemos afirmar:

- I- É elemento representativo.
- II- É elemento de transição.
- III- Seu número atômico é 25.
- IV- Possui sete subníveis de energia.

- a) Somente I é correta.
- b) II e III são corretas.
- c) II, III e IV são corretas.
- d) Todas são corretas.
- e) Todas são falsas.

2 (Univali-SC) O bromato de potássio, produto de aplicação na fabricação de pães, tem como fórmula $KBrO_3$. Os elementos que constituem, na ordem indicada na fórmula, são das famílias dos:

- a) Alcalinos, halogênios e calcogênios.
- b) Halogênios, calcogênios e alcalinos.
- c) Calcogênios, halogênios e alcalinos.
- d) Alcalinos terrosos, calcogênios e halogênios.
- e) Alcalinos terrosos, halogênios e calcogênios.

3 (UFC-CE) Um átomo A tem um próton a mais que um átomo B. Com base nessa informação, qual é a alternativa correta?

- a) Se B for um gás nobre, A será um metal alcalino.
- b) Se B for um alcalino terroso, A será alcalino.
- c) Se B for um gás nobre, A será um halogênio.
- d) Se B for um metal de transição, A será um gás nobre.
- e) Se B for calcogênio, A será gás nobre.

4 (Unesp) Os elementos que formam óxidos que em água produzem soluções básicas; têm a primeira energia de ionização pequena e a segunda muito maior; em água liberam hidrogênio gasoso, são:

- a) halogênios.
- b) calcogênios.
- c) semimetais.
- d) metais de transição.
- e) metais alcalinos.

QUÍMICA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO, COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E TEORIAS DE LIGAÇÕES ENTRE METAL E LIGANTES (TEORIAS DE LIGAÇÃO DE VALÊNCIA, DO CAMPO CRISTALINO E DO ORBITAL MOLECULAR)

OBJETIVOS DE APRENDIZAGEM

O estudo desta segunda unidade da disciplina de Química Inorgânica proporcionará a você, acadêmico:

- conhecer a química dos metais de transição e suas classificações;
- entender a formação e a importância de compostos de coordenação;
- identificar a periodicidade nas propriedades químicas e físicas dos elementos;
- reconhecer os principais ligantes e quelatos, bem como a nomenclatura dos compostos de coordenação;
- conhecer as principais teorias de ligação (teorias de ligação de valência, do campo cristalino e do orbital molecular) entre metais e ligantes;

PLANO DE ESTUDOS

A Unidade 2 está subdividida em três tópicos. Ao longo de cada um deles, você encontrará figuras, curiosidades, experimentos, dicas, artigos científicos que ajudarão você a ver o conteúdo sempre de forma mais ampla e aplicada ao cotidiano. Sempre no final de cada tópico estará disponível o resumo, juntamente com autoatividades para exercitar o conteúdo aprendido

TÓPICO 1 – QUÍMICA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

TÓPICO 2 – COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

TÓPICO 3 – TEORIAS DE LIGAÇÃO ENTRE METAIS E LIGANTES



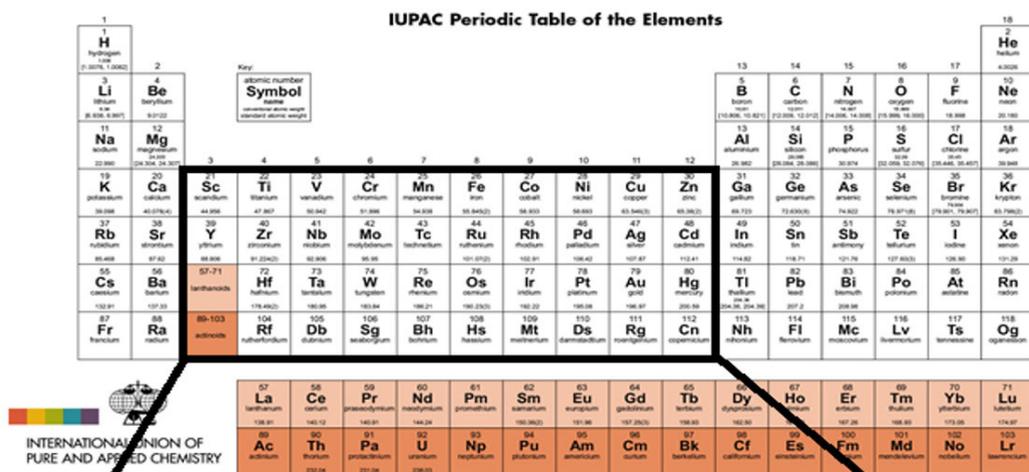
QUÍMICA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Na primeira unidade, estamos apresentando de forma geral as características dos metais de transição e sua periodicidade. Neste tópico da segunda unidade, abordaremos de forma mais profunda essas características, uma vez que estes elementos possuem papel fundamental para a formação de compostos de coordenação.

Sabemos que os metais denominados de transição podem ser definidos como um elemento capaz de formar um íon e que este tenha um orbital incompleto. Você lembra onde estes elementos estão localizados na tabela periódica? Veja a figura a seguir:

FIGURA 1 – ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO NA TABELA PERIÓDICA



For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

FONTE: Adaptado de: <www.iupac.org/cms/wp-content/uploads/2015/07/IUPAC_Periodic_Table-28Nov16.jpg> e <<http://saberemquimicaefisica.com.br/wp/propriedades-periodicas-eletronegatividade/>>.

Todos os elementos de transição são classificados como metais e, conseqüentemente, possuem as características de qualquer metal típico, como boa condução de calor e eletricidade, aparência brilhosa metálica, alguns são moles e outros duros, também são resistentes e dúcteis. Podem ser encontrados na forma isolada ou na forma de liga metálica (BROWN et al., 2005).

A seguir, veremos mais profundamente características desses elementos, bem como sua importância para o nosso cotidiano.

2 IMPORTÂNCIA

Todos os elementos de transição são metais e 13 deles estão entre os 30 elementos mais abundantes na superfície terrestre. Segue o quadro que mostra o grau de abundância destes elementos:

QUADRO 1 – METAIS DE TRANSIÇÃO E SUA ABUNDÂNCIA SOBRE A SUPERFÍCIE TERRESTRE

Posição	Elemento	Abundância (g/1000 Kg)
4	Ferro	41.000
9	Titânio	5.600
12	Manganês	950
18	Zircônio	190
19	Vanádio	160
21	Cromo	100
23	Níquel	80
24	Zinco	75
25	Cério	68
26	Cobre	50

FONTE: Kotz, Trichel e Weaver (2009)

Como podemos observar, o elemento ferro é o metal de transição mais abundante na superfície terrestre. O ferro, juntamente com o cobre, foi responsável pela saída da humanidade da Idade da Pedra e pelo surgimento de um mundo mais tecnológico. Esses dois metais podem ter seus usos associados a outros elementos, na formação de ligas metálicas. A formação de ligas metálicas surge na necessidade de alteração das características do metal, quando ele se encontra na forma isolada. Por exemplo, o ferro puro é maleável e indesejável para determinadas funções industriais. Agora, quando associamos cerca de 98% de ferro, 1% de carbono, juntamente com quantidades menores de silício, enxofre e oxigênio, temos a formação do aço. O aço é um material muito diferente do ferro metálico, pois possui elevada resistência a tração e ampla aplicação industrial (KOTZ; TRICHEL; WEAVER, 2009; ATKINS; JONES, 2012).

A maioria dos metais de transição ocorre naturalmente de maneira combinada com outros elementos, porém a prata (Ag), ouro (Au) e platina (Pt), por conta da sua baixa reatividade, podem ser encontrados na forma isolada.

Podemos encontrar aplicações industriais para praticamente todos os metais de transição, como materiais de construção (ferro, titânio, cromo e cobre), em tintas (titânio e cromo), em sistemas de catálise (platina, vanádio e ródio), moedas (cobre, níquel e zinco), baterias e pilhas (zinco, manganês, níquel, cádmio, mercúrio), fármacos anticancerígenos (platina), aparência (ouro, cobre e prata), respiração celular (ferro), vitaminas (cobalto, molibdênio e zinco), entre outros (KOTZ; TRICHEL; WEAVER, 2009; ATKINS; JONES, 2012; BROWN, et al., 2005).

3 CARACTERÍSTICAS E NÚMERO DE OXIDAÇÃO

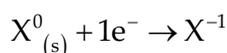
Alguns livros didáticos apresentam como elementos de transição os grupos de 3 a 11 da tabela periódica (e não de 3 a 12, como havíamos dito anteriormente). Isso se deve pelo fato do grupo 12 apresentar características bem distintas quando comparado ao restante dos metais de transição. Esse comportamento pode ser explicado pelos elementos do grupo 12 apresentarem a camada d completa.

O número de oxidação (NOX) de um elemento nos ajuda a entender quantos elétrons foram perdidos ou ganhos em uma reação química. Dessa forma, quando ocorre uma reação de **oxidação** (elemento PERDE elétrons) ocorre um AUMENTO no número de oxidação (o número fica mais POSITIVO). Quando ocorre uma reação de **redução** (elemento GANHA elétrons) ocorre uma DIMINUIÇÃO do número de oxidação (o número fica mais NEGATIVO) (SKOOG et al., 2006; RUSSEL, 1994).



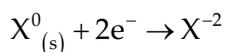
Reação de oxidação = PERDA de elétrons pelo elemento = AUMENTO do NOX.
Reação de redução = GANHO de elétrons pelo elemento = DIMINUIÇÃO do NOX.

Para entendermos melhor como isso funciona, veja a reação a seguir, representada pela equação 20:



O elemento X metálico (forma sólida) possui o NOX igual a zero (representado pelo expoente zero). Ao ganhar um elétron (reação de redução) o NOX, que era zero, diminui uma unidade e está representado também pelo expoente -1.

Agora imagine a mesma situação, onde o elemento X ganha agora dois elétrons. O resultado é apresentado pela equação 21:



O elemento X metálico (forma sólida) possui o NOX igual a zero (representado pelo expoente zero). Ao ganhar dois elétrons (reação de redução), o NOX que era zero, diminui duas unidades e está representado também pelo expoente -2.

Mas afinal, qual a importância de se conhecer o NOX dos metais de transição? Ao saber os possíveis estados de oxidação em que o metal pode ser encontrado, podemos prever a maneira em que ele pode realizar ligações e as diferentes propriedades associadas ao número de oxidação dos elementos químicos (ATKINS; JONES, 2012; BROWN, 2005).

Quais são os estados de oxidação dos metais de transição? Sabemos, dos conceitos aprendidos anteriormente, que todos os elementos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos possuem estados de oxidação +1 e +2, respectivamente, ou seja, são facilmente capazes de doar um e dois elétrons, onde esses elétrons se encontram no orbital s da camada de valência, gerando uma configuração de gás nobre.

Já os metais de transição não seguem um determinado padrão dentro de um grupo ou período e muitos deles possuem a capacidade de formar diferentes tipos de íons. Esse comportamento pode ser justificado pela presença de elétrons no orbital d, que pode acomodar até 10 elétrons (ATKINS; JONES, 2012). Mas quais são estes estados de oxidação?

Para nos ajudar a responder a essa pergunta, observe o quadro a seguir que mostra o primeiro período dos metais de transição:

QUADRO 2 – ESTADOS DE OXIDAÇÃO PARA O PRIMEIRO PERÍODO DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

8										
7										
6										
5										
4										
3										
2										
1										
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

FONTE: Adaptado de Atkins (2012, p. 671)

Observe agora o quadro 17, onde mostra o número de oxidação para os elementos do segundo período dos metais de transição:

QUADRO 3 – ESTADOS DE OXIDAÇÃO PARA O SEGUNDO PERÍODO DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

8										
7										
6										
5										
4										
3										
2										
1										
	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd

FONTE: Adaptado de Atkins e Jones (2012, p. 671)

E por fim, observe no quadro os estados de oxidação do terceiro período dos metais de transição:

QUADRO 4 – ESTADOS DE OXIDAÇÃO PARA O TERCEIRO PERÍODO DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

8										
7										
6										
5										
4										
3										
2										
1										
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

FONTE: Adaptado de Atkins e Jones (2012, p. 671)

Como podemos interpretar os dados dos quadros 16, 17 e 18? Primeiramente devemos perceber que para cada elemento (listado na parte inferior do quadro), possui quadros pintados de preto, remetendo a um determinado número, na coluna da esquerda. O número da coluna da esquerda corresponde ao possível número de oxidação que cada elemento pode apresentar. Retorne ao Quadro 16 e tente encontrar a seguinte informação: O elemento Escândio (Sc) possui apenas um estado de oxidação, o +3. Já o Titânio (Ti) possui três estados de oxidação possíveis: +2, +3 e +4.

Agora vamos olhar os três quadros (quadros 16, 17 e 18) de maneira geral. O que é possível observar visualmente? Se olharmos atentamente, podemos ver que os elementos centrais possuem mais estados de oxidação do que os elementos da extrema direita ou esquerda. Com a exceção do mercúrio, que apresenta três estados de oxidação, os restantes dos elementos localizados na extrema direita

ou esquerda dos metais de transição possuem apenas UM estado de oxidação, enquanto os elementos centrais, como Rutênio (Ru) e Manganês (Mn), possuem OITO e SETE estados de oxidação, respectivamente (ATKINS; JONES, 2012; RUSSEL, 1994).

Podemos observar também mais um aspecto, onde os elementos do segundo e terceiro período (quadros 17 e 18) podem atingir estados de oxidação mais altos quando comparamos aos elementos pertencentes ao primeiro período.

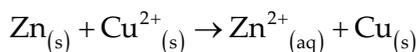
Vamos aprender como calculamos o NOX para átomos e moléculas? Veja atentamente as explicações descritas no quadro a seguir e bons estudos!

Vimos até agora que átomos isolados e pertencentes a uma molécula possuem um número de oxidação (NOX) que nos ajudará a entender a forma como o elemento se encontra, bem como acontecem as reações de troca de elétrons.

Vimos anteriormente que quando um composto PERDE elétrons ele se OXIDA, e quando ele RECEBE elétrons ele se reduz. A classificação da reação química que possui troca de elétrons entre seus reagentes é chamada de reação de oxirredução (BROWN, 2005).

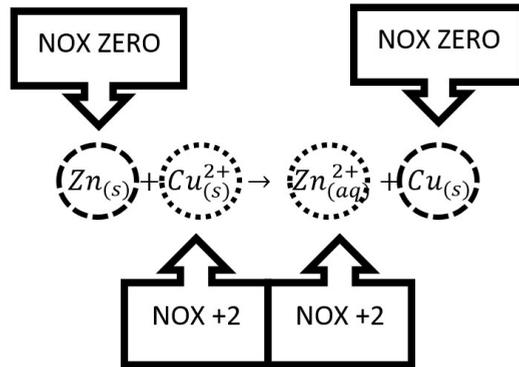
A troca de elétrons, ou seja, o recebimento e a doação de elétrons, ocorre simultaneamente. Isso quer dizer que para que haja a doação de elétrons deve haver sempre uma espécie para recebê-los, bem como para que haja recebimento de elétrons deve haver sempre uma espécie doadora de elétrons.

Vamos observar a equação 22, que mostra a reação de oxirredução entre zinco e cobre:



Como avaliamos a troca de elétrons entre espécies atômicas como o zinco e o cobre? Íons metálicos na forma de substância simples, neutra e sólida (como o $\text{Zn}_{(s)}$ e $\text{Cu}_{(s)}$) são atribuídos a estes elementos o NOX igual a ZERO.

Os demais elementos não estão em sua forma neutra, ou seja, possuem carga, que é representada pelo expoente +2 para o zinco e cobre. Quando isso acontece, dizemos que o valor de NOX para substâncias simples e com carga é igual ao valor da carga, ou seja, para os dois elementos o NOX é igual a DOIS. Acompanhe a equação 23, que mostra em detalhes o que acabamos de explicar:



Como, a partir do NOX, descobrimos quem recebeu ou doou elétrons? Simples! Avaliamos a variação do valor numérico do NOX antes e após a reação química para cada elemento (BROWN, T. L., 2005). Vamos reanalisar desta forma a equação anterior?

NOX DOS REAGENTES	NOX DOS PRODUTOS
Zinco = zero	Zinco = +2
Cobre = +2	Cobre = ZERO

O zinco passa de NOX zero para NOX +2, isso quer dizer que houve aumento no valor do NOX e, portanto, PERDA de dois elétrons.

O cobre passa de NOX +2 para NOX ZERO, isso quer dizer que houve diminuição no valor numérico do NOX e, portanto, GANHO de dois elétrons.

O que descrevemos até agora serve para quando analisamos substâncias simples, ou seja, átomos isolados. Mas quando a reação ocorre entre moléculas? Nesse caso, não ocorre o recebimento e a doação de elétrons, pois o átomo estará ligado covalentemente a outros átomos. Porém podemos calcular o NOX teórico dos elementos constituintes da molécula, caso a molécula fosse quebrada. Como fazemos isso?

Alguns elementos da tabela periódica possuem NOX já previamente definidos e normalmente são os elementos do grupo dos alcalinos (NOX +1), pois só têm um elétron na camada de valência, os alcalinos terrosos (NOX +2) possuem dois elétrons na camada de valência e ambos tendem a doá-los, ou seja, NOX positivo. Já os halogênios (NOX -1) tendem a receber um elétron para completar a camada de valência. Metais de transição, somente o zinco, prata e alumínio possuem NOX fixo, que são +2, +1 e +3, respectivamente (BROWN, T. L., 2005; ATKINS, JONES, 2012).

O NOX do hidrogênio normalmente é +1, porém quando está ligado a um composto metálico na forma de hidretos, como o hidreto de sódio (NaH), seu NOX é -1.

O NOX do oxigênio na maioria dos seus compostos é -2, mas em compostos com flúor (que é mais eletronegativo que o oxigênio) seu NOX é de +2 e em peróxidos (O_2^{2-}) o NOX do oxigênio é -1.

Não é preciso saber todos os NOX de todos os elementos. Sabendo esses acima relatados, os outros NOX dos integrantes da molécula descobrimos por raciocínio lógico. Devemos saber também que:

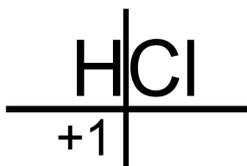
Uma molécula neutra = A soma dos NOX dos átomos deve ser igual a ZERO.

Uma molécula carregada = A soma dos NOX dos átomos deve ser igual à carga da molécula.

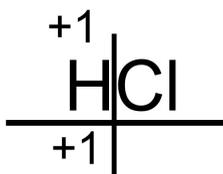
Vamos aprender como realizamos a identificação do NOX dos átomos de uma molécula? Iniciemos pela molécula de ácido clorídrico (HCl). Para melhor compreensão, isolemos os átomos da molécula da seguinte maneira:



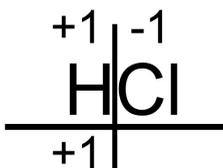
Agora que isolamos os átomos das moléculas, sabemos de antemão que o NOX do hidrogênio é igual a +1. Colocamos esse valor na parte de baixo da representação:



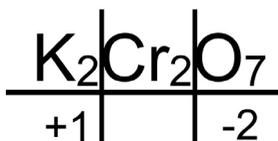
Agora, multiplica-se pelo número de átomos de hidrogênio presentes na molécula. Nesse caso esse valor é 1, e mantém-se o valor de NOX +1, escrevendo-o na parte superior da representação:



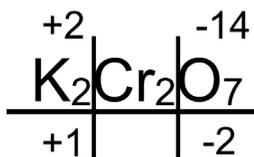
Como HCl é uma molécula neutra (não há carga na sua representação), a soma dos NOX dos átomos individuais deve ser igual a zero, ou seja, NOX do H (+1) + NOX do Cl (desconhecido) = ZERO. Isso quer dizer que o NOX do cloro deve ser igual a -1 para manter a neutralidade da molécula:



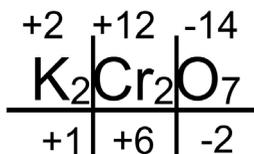
Agora vamos para um exemplo mais complexo: qual o NOX dos elementos da molécula de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$? Devemos escrever a representação isolando os átomos e inserindo os NOX previamente conhecidos, que são +1 para o potássio (metal alcalino) e -2 para oxigênio:



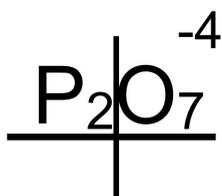
Multiplicando os valores de NOX previamente conhecidos pelo número de átomos presente na molécula, temos:



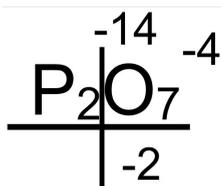
Como a molécula é neutra, a soma dos NOX dos elementos deve ser igual a zero. Para tal, o valor do NOX para o cromo deve ser +12, que quando dividido pelos dois átomos presentes na molécula, fica igual a +6:



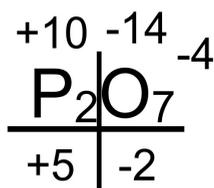
Até agora, vimos como calcular o NOX para elementos dentro de uma molécula neutra. Porém, como proceder quando a molécula tem carga? Da mesma maneira, porém no lugar do somatório dos NOX ser igual a ZERO, agora será igual à carga total da molécula. Vamos ver um exemplo, com a molécula de $P_2O_7^{4-}$.



Sabemos que o nox do oxigênio é -2 e multiplicando pelo número de átomos de oxigênio presentes na fórmula (7), temos que:



Para que o total do somatório dos valores de NOX seja igual a -4, o NOX do fósforo deve ser igual a +10, dividindo pelo número de átomos de fósforo presentes na molécula temos:



Vimos até agora como calcular o NOX para moléculas neutras e carregadas. Agora vamos aprender como interpretar o valor do NOX para moléculas ligadas à água, ou também chamados de aquacomplexos. Vimos anteriormente que o elemento escândio pode se ligar com 6 moléculas de água, formando $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. A molécula da água é neutra (ou seja, não possui carga), então de quem é a carga +3 que aparece fora dos colchetes da fórmula? Do elemento escândio! Aquacomplexos com metais de transição sempre levam a carga fora dos colchetes, sendo a mesma carga encontrada no metal.

Agora que aprendemos como calcular o NOX dos átomos individuais e também presentes em moléculas ou aquacomplexos, vamos conhecer algumas propriedades mais profundas dos metais de transição.

Apesar das propriedades físicas dos metais de transição serem muito parecidas, suas características químicas são tão diferentes que seria bem complicado listar todas elas. Porém, ao selecionarmos alguns parâmetros e analisarmos o primeiro período dos metais de transição, podemos observar informações bem interessantes. Vamos lá?

3.1 ESCÂNDIO AO NÍQUEL

Selecionamos o primeiro período dos elementos de transição, e retiramos o elemento cobre e zinco por conta de sua similaridade de comportamento dos elementos representativos.

Observe o quadro onde são apresentadas algumas propriedades físicas dos elementos do escândio ao níquel.

QUADRO 5 – ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PRIMEIRO PERÍODO DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

Z	Nome	Símbolo	Configuração eletrônica de valência	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g cm ⁻³)
21	Escândio	Sc	3d ¹ 4s ²	1540	2800	2,99
22	Titânio	Ti	3d ² 4s ²	1660	3300	4,55
23	Vanádio	V	3d ³ 4s ²	1920	3400	6,11
24	Cromo	Cr	3d ⁵ 4s ¹	1860	2600	7,19
25	Manganês	Mn	3d ⁵ 4s ²	1250	2120	7,47
26	Ferro	Fe	3d ⁶ 4s ²	1540	2760	7,87
27	Cobalto	Co	3d ⁷ 4s ²	1494	2900	8,80
28	Níquel	Ni	3d ⁸ 4s ²	1455	2150	8,91

FONTE: Adaptado de Atkins e Jones (2012, p. 672)

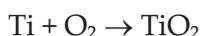
A reatividade do **escândio** pode ser comparada ao cálcio, quando em contato com água. Porém não há indícios de que o mesmo seja essencial à vida. Normalmente ele é encontrado na forma iônica Sc³⁺, que é um cátion de raio pequeno e elevada carga. Também é encontrado associado à água na forma de [Sc(H₂O)₆]³⁺ e se comporta como um ácido de Bronsted-Lowry. Veja a equação 24 que ilustra a perda do íon H⁺ (ATKINS; JONES, 2012; PEIXOTO, 2005):





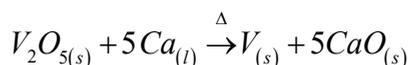
Normalmente usamos os colchetes para representar a ligação de um metal de transição com outros átomos ou moléculas.

O elemento **titânio**, cujas propriedades especiais como alta resistência e leveza fazem com que possua uma grande aplicação industrial. Ele é menos reativo que o escândio e é considerado resistente à corrosão, pois forma uma camada de óxido de titânio (TiO_2) em contato com o oxigênio sobre a sua superfície metálica, protegendo-o da corrosão, conforme mostra a equação 25 a seguir:



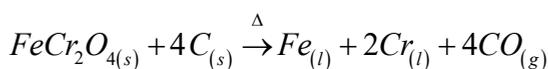
O estado de oxidação mais comumente encontrado para o titânio é o +4, no qual ocorre a perda de dois elétrons da camada 4s e dois da 3d (observar configuração eletrônica de valência do Quadro 19). O TiO_2 (dióxido de titânio) é um óxido de coloração branca, baixa reatividade, não tóxico, e por conta destas características é amplamente utilizado como pigmentos em tintas e medicamentos (ATKINS; JONES, 2012; RUSSEL, 1994; PEIXOTO, 2006):

O **vanádio** é um metal de coloração acinzentada, produzido pela reação de redução do óxido ou do cloreto de vanádio, como mostra a equação 26 a seguir:

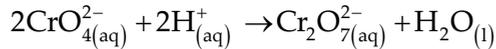


O óxido de vanádio (V), V_2O_5 , é conhecido como pentóxido de vanádio e é o composto mais importante formado pelo metal. É utilizado como catalisador (reagente que acelera a velocidade de uma reação química) durante a síntese de ácido sulfúrico. Apesar do papel do vanádio não ser detalhadamente conhecido no corpo humano, ele é utilizado em diversas aplicações clínicas. O que se sabe é que o elemento tem papel importante no metabolismo de moléculas no sistema nervoso e sua ausência pode estar relacionada a casos de psicose, depressão e bipolarismo (ATKINS; JONES 2012; PEIXOTO, 2006b).

O **cromo**, assim como todo metal, é brilhoso e resistente à corrosão e possui a capacidade de formar compostos com diferentes e bonitas colorações. O cromo pode ser obtido a partir do mineral chamado de cromita (FeCr_2O_4), que por uma reação de redução com o carbono forma o metal, conforme ilustra a equação 27:



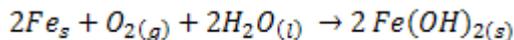
A importância do metal cromo é elevada no setor de metalurgia, pois o mesmo é usado na fabricação do aço inoxidável e também do processo de cromagem. Já o cromato de sódio (Na_2CrO_4) é um sólido de coloração amarela, e é utilizado em fungicidas, corantes e pigmentos. Quando este íon (CrO_4^{2-}) entra em contato com uma solução ácida, ocorre a formação do íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de coloração laranja, como mostra a equação 28 (ATKINS; JONES, 2012; ATKINS; SHRIVER, 2003):



O **manganês** é um metal aparentemente semelhante ao ferro, porém muito menos resistente à corrosão quando comparado ao cromo, e assim como o titânio, cria uma camada protetora de óxido sobre o metal. Normalmente, não é utilizado sozinho e sim na composição de ligas metálicas. Como o manganês fica próximo ao centro do período dos metais de transição, a ocorrência do metal em diversos estados de oxidação é verificada, onde o estado mais estável é o +2, mas ainda podem ser encontrados com certa frequência os estados +4, +7 e +3, ainda que possuam menor estabilidade. O óxido mais importante de manganês é o dióxido de manganês (MnO_2), que possui coloração marrom e é bastante utilizado na fabricação de pilhas secas. Outro composto bastante importante é o permanganato de potássio (KMnO_4), que é um oxidante forte e é bastante utilizado na química, bem como na medicina (ATKINS; JONES, 2012).

O **ferro**, sem dúvida, é o metal de transição com a maior aplicabilidade entre os metais de transição, principalmente como componente majoritário do aço. A seguir, nas curiosidades você verá mais detalhes sobre a fabricação do aço.

O ferro possui elevada reatividade e corrosão quando exposto ao ar, que é a formação da ferrugem, onde este processo está representado pela equação 29 a seguir:

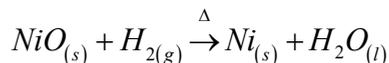


Além de sua importância no nosso cotidiano, o nosso corpo contém cerca de 3g de ferro, principalmente ligado a moléculas de hemoglobina. Este elemento é perdido diariamente pelo suor, fezes e menstruação e por isso deve ser ingerido através dos alimentos diariamente. Sua deficiência no organismo pode causar anemia, que prejudica o transporte de oxigênio aos tecidos do corpo (ATKINS; JONES, 2012; MEDEIROS, 2010).

O **cobalto** é encontrado na natureza, normalmente associado com os sulfetos de cobre (II). Este metal tem coloração acinzentada, e é utilizado em ligas com o ferro. O cobalto também está presente na vitamina B12 (MEDEIROS, 2013).

O **níquel** também é utilizado em ligas, principalmente no aço inoxidável. O níquel também é utilizado na fabricação de baterias níquel-cádmio e como

catalisador de reações orgânicas. Sua formação vem de um minério (óxido de níquel (II), NiO) que reage com o gás hidrogênio, como mostra a equação 30 a seguir:



O estado de oxidação mais comum do níquel é o +2, e sua coloração verde quando em contato com a água deve-se à formação do composto $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (ATKINS; JONES, 2012).



Os elementos do período 4 da tabela periódica (primeiro período dos metais de transição), do titânio ao níquel, normalmente são obtidos a partir de seus minérios, podendo formar diferentes compostos, possuindo diversas aplicações industriais, principalmente em ligas metálicas.

4 CURIOSIDADE

Você sabe como é fabricado o aço? Quais os elementos químicos que o compõem? Sabemos que este material faz parte de um grande número de materiais à nossa volta, seja nos materiais de construção, automóveis, utensílios de cozinha, transmissão de energia elétrica, na medicina, itens de decoração, entre outros. Mas afinal, do que é feito o aço?

O aço é uma liga metálica, ou seja, é a mistura de diferentes materiais metálicos, que proporcionam as características desejadas desse material, como maior dureza e tenacidade, baixo custo e baixa corrosão. Esta liga é composta prioritariamente por ferro e carbono, este último podendo variar entre 0,1 a 2% da constituição total da liga. A fonte de carbono normalmente utilizada é o coque, que é um material resultante do processo de obtenção do carvão.

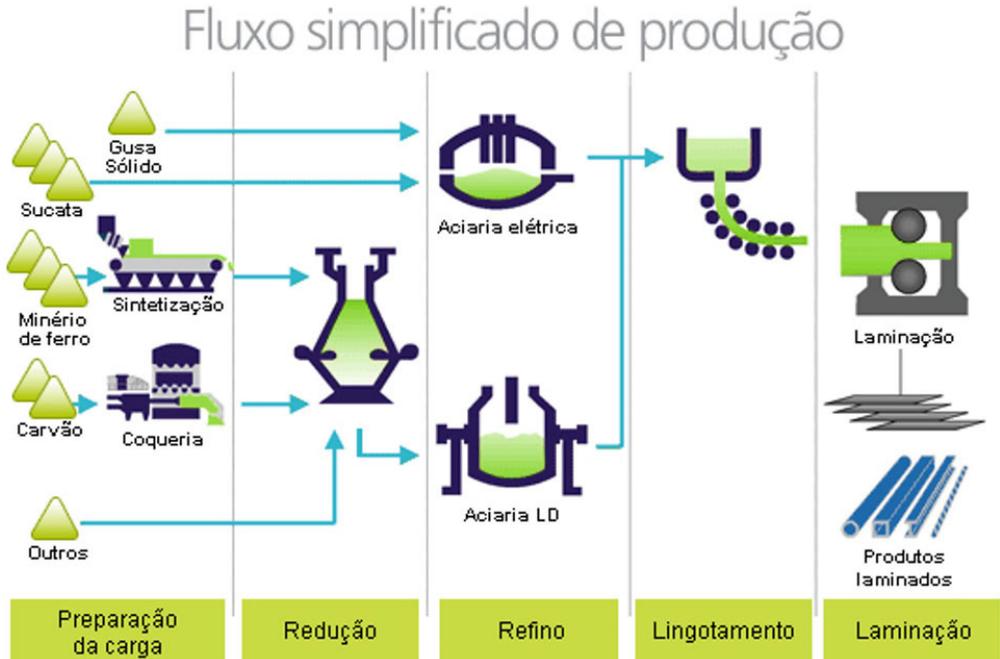
Podemos classificar o aço de acordo com sua composição química, sendo eles: aço carbono, aço de baixa liga e aços de alta liga.

Os aços do tipo carbono são indiscutivelmente os mais produzidos mundialmente, e normalmente possuem carbono na sua constituição e também Mn, Si e Cu. Outros elementos podem ser encontrados, porém não podem passar de 2% da constituição total. A necessidade de adicionar elementos diferentes (e mais caros) ao aço carbono vem do desejo de agregar propriedades que somente o aço carbono não atingiria.

Aços de baixa liga possuem os elementos Cr, Ni, Mn, V e Mo, e outros elementos não excedendo o total de 5%. Aços que possuem teores maiores desses elementos e de outros elementos (Mn, Si, Al, Ni, Cr, Co, Mo, V, W, Nb, Ti, Pb, entre outros) são classificados como de alta liga e possuem propriedades diferenciadas.

Na figura a seguir, você encontra alguns detalhes e aplicações deste processo de fabricação do aço:

FIGURA 2 – ETAPAS DA PRODUÇÃO DO AÇO



FONTE: Disponível em: <<http://betaeq.blogspot.com.br/2014/06/processos-quimicos-na-industria.html>>. Acesso em: 5 mar. 2018.

É possível observar no primeiro quadro da figura acima a inserção de ferro e carbono ou no processo de redução ou diretamente no processo de refino. A redução ocorre quando se usa minério de ferro e carvão, e se dá através da equação 31:



Aplicando os conhecimentos obtidos anteriormente de NOX, o reagente Fe_2O_3 , o elemento ferro possui o NOX +3 e quando comparamos o valor do NOX do mesmo elemento nos produtos, como ele é uma substância simples, seu NOX é zero. Como o ferro passa de NOX +3 para ZERO, houve uma diminuição no valor numérico do NOX e, portanto, uma REDUÇÃO.

O processo de refino ilustrado na figura acima se refere ao aquecimento e mistura de outras substâncias. Já o lingotamento se refere ao resfriamento do produto para posterior molde em lâminas.

FONTE: GERDAU. Mundo dos aços especiais: Módulo I – Processos de fabricação. Disponível em: <<http://www.pmt.usp.br/ACADEMIC/antschip/Modulo-1.pdf>>. Acesso em: 5 mar. 2017.

5 EXPERIMENTO: CAMALEÃO QUÍMICO

Com este experimento, você será capaz de identificar reações de oxirredução com materiais e reagentes facilmente encontrados no seu cotidiano. Veja a seguir os materiais necessários e bom experimento!

MATERIAIS E REAGENTES

- 1 béquer de 1000 mL ou recipiente transparente de igual volume.
- 2 béqueres de 250 mL ou recipientes transparentes de igual volume.
- 2 colheres grandes.
- Colheres descartáveis.
- Água.
- Permanganato de potássio, facilmente vendido em farmácias.
- Hidróxido de sódio ou soda cáustica (cerca de 80 gramas).
- Açúcar (cerca de 40 gramas).
- Pincel atômico.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Preparo da solução de número 1

1. Adicionar um comprimido de permanganato de potássio a um béquer de 250 mL. De preferência que este comprimido esteja macerado.
2. Adicionar 150 mL de água.
3. Agitação até a dissolução completa.

Preparo da solução de número 2

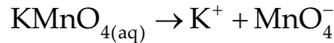
4. Adicionar 150 mL a um segundo béquer de 250 mL.
5. Adicionar devagar uma colher de hidróxido de sódio.
6. Misturar até a dissolução completa.
7. Após a homogeneização, adicionar duas colheres de açúcar.
8. Misturar novamente até a dissolução completa.

Adicione a primeira solução no béquer de 1000 mL. Em seguida, adicione a segunda solução sobre a solução número 1 e observe as mudanças de colorações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Você será capaz de observar que a solução 1, de coloração violeta, mudará para uma cor esverdeada e, com o passar do tempo, irá ficar da coloração marrom. Mas por que isso acontece?

Quando adicionamos o permanganato de potássio (KMnO_4) na água (solução 1), ocorre a simples dissociação, liberando íons permanganato (MnO_4^-) no meio, como mostra a equação 32 a seguir:



OBS.: O permanganato (MnO_4^-) apresenta o manganês (Mn) com um NOX igual a +7.

O mesmo processo de dissociação ocorre com o hidróxido de sódio (soda cáustica, NaOH) em contato com a água na solução 2, representado pela equação 33:



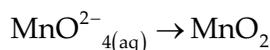
Já o açúcar, como ele não é iônico ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), não sofre dissociação em água, porém sua presença em contato com os íons OH^- faz com que a molécula libere elétrons para a solução.

Quando misturamos as soluções 1 e 2, os íons permanganato encontram uma solução rica em elétrons, fazendo com que o manganês receba elétrons (processo de redução) e passe de íons permanganato (MnO_4^-) para íon manganato (MnO_4^{2-}), de coloração esverdeada, como mostra a equação 34:



OBS.: O manganato (MnO_4^{2-}) apresenta o manganês (Mn) com um NOX igual a +6.

Com o passar do tempo, o íon manganato transforma-se em dióxido de manganês (MnO_2), que apresenta coloração marrom, conforme mostra a equação 35 a seguir:



OBS.: No dióxido de manganês, o manganês apresenta um NOX igual a +4.

FONTE: Manual do Mundo. Disponível em: <<http://www.manualdomundo.com.br/2012/09/camaleao-quimico/>>.

RESUMO DO TÓPICO 1

Caro acadêmico, neste tópico você viu que:

- A importância dos metais de transição e sua abundância sobre a crosta terrestre.
- Algumas características mais aprofundadas sobre os metais de transição, incluindo os números de oxidação dos metais.
- Diferença entre reação de redução (GANHO DE ELÉTRONS) e oxidação (PERDA DE ELÉTRONS).
- Ambos os processos (redução e oxidação) ocorrem simultaneamente;
- Aprendemos a calcular os NOX para elementos individuais, em moléculas e em aquacomplexos.
- Elementos individuais: elementos simples e na forma sólida apresentam NOX igual a ZERO e elementos individuais com carga apresentam NOX igual ao valor da sua carga.
- Elementos presentes em moléculas neutras: alguns elementos possuem NOX previamente conhecidos e condizem com o grupo da tabela periódica, sendo eles: grupo dos alcalinos (NOX +1), pois só têm um elétron na camada de valência, os alcalinos terrosos (NOX +2) possuem dois elétrons na camada de valência e ambos tendem a doá-los, ou seja, NOX positivo. Já os halogênios (NOX -1) tendem a receber um elétron para completar a camada de valência. Metais de transição, somente o zinco, prata e alumínio possuem NOX fixo, que são +2, +1 e +3, respectivamente. O NOX do hidrogênio normalmente é +1, porém quando está ligado a um composto metálico na forma de hidretos, como o hidreto de sódio (NaH), seu NOX é -1. O NOX do oxigênio na maioria dos seus compostos é -2, mas em compostos com flúor (que é mais eletronegativo que o oxigênio) seu NOX é de +2 e em peróxidos (O_2^{2-}) o NOX do oxigênio é -1. **Lembrando que para uma molécula neutra, a soma dos NOX dos átomos individuais deve ser igual a ZERO.**
- Elementos presentes em moléculas carregadas: da mesma forma que para a molécula neutra, **porém a soma dos NOX dos átomos individuais deve ser igual à carga total da molécula.**
- Para aquacomplexos: como a água é uma molécula neutra, a carga total do aquacomplexo deverá ser igual à carga do metal.
- Aprendemos características especiais e aplicações dos elementos do primeiro período dos metais de transição, que são os elementos do escândio ao níquel.

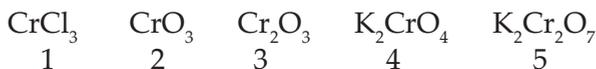
AUTOATIVIDADE



1 (UFSCAR-SP) Os números de oxidação do enxofre em H_2S , S_8 e Na_2SO_3 são, respectivamente:

- a) +2, -8 e -4.
- b) -2, zero, e +4.
- c) zero, -4 e +3.
- d) +1, -2 e -3.
- e) -6, +8 e -5.

2 (VUNESP) O filme Erin Brockovich é baseado num fato, em que o emprego do crômio hexavalente numa usina termoeletrica provocou um número elevado de casos de câncer entre os habitantes de uma cidade vizinha. Com base somente nesta informação, dentre os compostos de fórmulas:



pode-se afirmar que não seriam potencialmente cancerígenos

- a) o composto 1, apenas.
- b) o composto 2, apenas.
- c) os compostos 1 e 3, apenas.
- d) os compostos 1, 2 e 3, apenas.
- e) os compostos 2, 4 e 5, apenas

3 (FUVEST-SP) Na reação de oxirredução $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{HI}$, as variações dos números de oxidação do enxofre e do iodo são, respectivamente:



- a) +2 para zero e zero para +1.
- b) zero para +2 e +1 para zero.
- c) zero para -2 e -1 para zero.
- d) zero para -1 e -1 para zero.
- e) -2 para zero e zero para -1.

4 (VUNESP-SP) No mineral perovskita, de fórmula CaTiO_3 , o número de oxidação do titânio é:

- a) +4.
- b) +2.
- c) +1.
- d) -1.
- e) -2.

5 (UFMS-MS) Considerando os íons: nitrato, NO_3^- , periodato, IO_4^- , dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, pirofosfato, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, e peroxodissulfato, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, é correto afirmar que os números de oxidação dos respectivos elementos ligados ao oxigênio são:

- a) +5; +7; +6; +5; +7.
- b) +7; +5; +6; +5; +7.
- c) +6; +7; +5; +5; +7.
- d) +7; +7; +5; +5; +6.
- e) +5; +5; +7; +6; +7.

6 (UFJF-PISM) Os metais de transição constituem o grande bloco da parte central da Tabela Periódica. Os óxidos formados por metais de transição são muito importantes na indústria de pigmentos de tintas. Assinale a alternativa que contém apenas óxidos de metais de transição do bloco d da Tabela Periódica.

- a) CdS e Fe_2O_3
- b) Al_2O_3 e Na_2O
- c) Cr_2O_3 e Co_2O_3
- d) ZnO e $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$
- e) Ti_2O e Al_2O_3

7 (UFC) Consulte a tabela periódica e identifique, dentre os elementos da 1ª série de transição, aqueles que, ao se ionizarem segundo o processo: $\text{M} \rightarrow \text{M}^{3+} + 3 \text{elétrons}$, assumem configurações eletrônicas dos íons livres, no estado fundamental, contendo quatro elétrons desemparelhados.



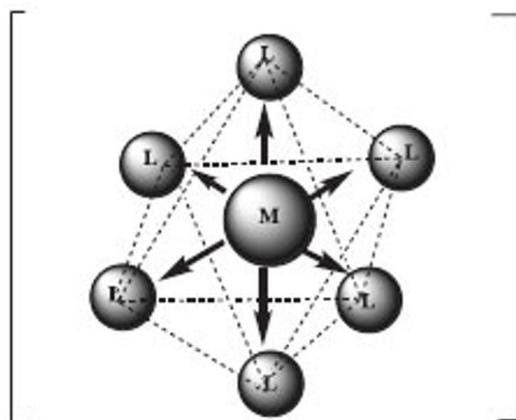
COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Os compostos chamados de coordenação são formados por um **metal ou íon** e **ligantes** (moléculas, átomos ou íons) e sua ligação está baseada no modelo ácido-base de Lewis. O que isso quer dizer? Significa que os metais atuam como ácidos de Lewis, ou seja, o metal ACEITA pares de elétrons do ligante, e o ligante atua como uma base de Lewis, ou seja, DOA pares de elétrons para o metal (ATKINS; SHRIVER, 2003; LEE, 2000).

Os compostos de coordenação podem, de uma maneira geral, ser ilustrados pela Figura 26 a seguir:

FIGURA 3 – MODELO DE UM COMPOSTO DE COORDENAÇÃO: ÍON METÁLICO (M) CENTRAL ATRAI OS LIGANTES (L) AO SEU REDOR



FONTE: TOMA, 2014

Os primeiros relatos científicos deste tipo de composto foram feitos por Alfred Werner (1883), onde a aplicação principal dessas moléculas se dava através dos corantes, como o azul da Prússia ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) e a aureolina ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (TOMA, 2014).

Atualmente, a importância do estudo dos compostos de coordenação está relacionada com a manutenção da vida, como na molécula de hemoglobina, clorofila, vitamina B12, na indústria metalúrgica, no desenvolvimento de novos medicamentos, na conservação de alimentos, na análise química, produtos de limpeza, em sistemas luminescentes, na fotografia, entre outros.

Na época de Werner, usava-se o conhecimento que havia para tentar explicar as ligações entre os metais e seus ligantes, com base nos conhecimentos prévios de química orgânica. Como vimos anteriormente, alguns metais possuem apenas um estado de oxidação, enquanto outros podem apresentar muito mais que um. Porém, os elementos que possuíam mais de um número de oxidação, mesmo quando já neutralizados por outros elementos, de alguma forma ainda reagem com outras moléculas. Por exemplo, o cromo, que possui a valência +3 e reage com o cloro para formar CrCl_3 neutro. Porém, na presença de amônia, esse composto reage novamente para formar $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Como isso é possível? (LEE, 2000; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Para entender melhor esse comportamento, Werner escolhe os compostos de coordenação à base de cobalto, que possuem velocidades lentas de reação, e vai adicionando cautelosa e quantitativamente amônia sobre o composto CoCl_3 . Conforme ele ia adicionando amônia, titulava a solução com AgNO_3 para saber quanto de cloreto estava livre ou não na solução. Seguem as colorações das soluções obtidas, juntamente com as reações com a titulação no quadro a seguir:

QUADRO 6– COMPOSTOS, COLORAÇÕES E REAÇÕES DE TITULAÇÃO PARA COMPOSTOS DE COBALTO DE WERNER

Composto	Coloração	Reação de titulação
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	Laranja	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{AgNO}_3} 3\text{AgCl} \downarrow$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	Púrpura	$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{AgNO}_3} 2\text{AgCl} \downarrow$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Verde	$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{AgNO}_3} 1\text{AgCl} \downarrow$
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	Violeta	$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{AgNO}_3} \text{Não reage}$

FONTE: Disponível em: <<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779580395911/t020.pdf>>. Acesso em: 5 mar. 2018.

Com o número de íons cloretos livres pela reação de titulação com AgNO_3 foi possível identificar quem estava ligado diretamente ao íon cobalto. Para isso reescrevemos o quadro acima:

Composto	Coloração	Reação de titulação
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Laranja	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{AgNO}_3} 3 \text{AgCl} \downarrow$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Púrpura	$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{AgNO}_3} 2 \text{AgCl} \downarrow$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	Verde	$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{AgNO}_3} 1 \text{AgCl} \downarrow$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	Violeta	$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{AgNO}_3} \text{Não reage}$

FONTE: Disponível em: <<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779580395911/t020.pdf>>. Acesso em: 5 mar. 2018.

Dessa forma, Werner consegue identificar que existem íons ligados diretamente ao íon central (não livres) e outros fora desta ligação (livres). A seguir estudaremos com mais detalhes este tipo de ligação e geometria (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

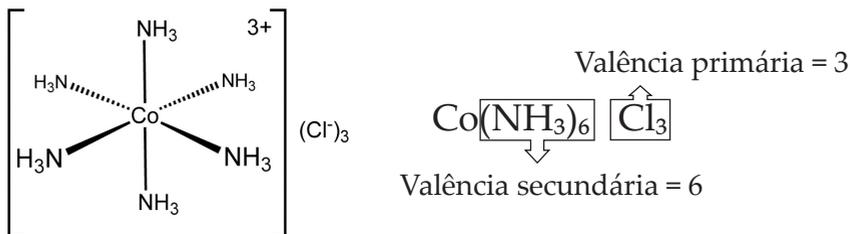
2 TEORIA DE WERNER

A explicação de como estes compostos estavam organizados espacialmente foi chamada de teoria de Werner. Esta teoria apresenta alguns postulados:

Primeiro postulado: a maioria dos metais possui dois tipos de valência: a valência primária (relacionada ao NOX) e a valência secundária (relacionada ao número de coordenação).

Número de coordenação é o número de átomos que está ligado covalentemente ao átomo central. Então, para ilustrar esse primeiro postulado, segue a representação.

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DA VALÊNCIA PRIMÁRIA E SECUNDÁRIA DE UM COMPOSTO DE COORDENAÇÃO

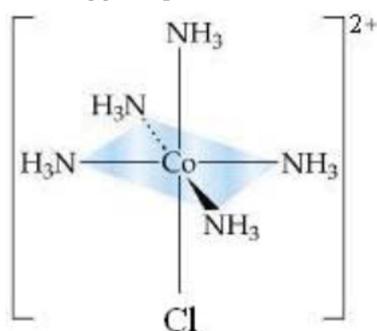


FONTE: A autora

Segundo postulado: todos os elementos tendem a satisfazer tanto às valências primárias quanto às secundárias.

Ao estudar uma série de compostos de cobalto (expostos no Quadro 20) é possível perceber que o número de coordenação é sempre uma constante: igual a 6. Por exemplo, no caso da molécula de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ uma molécula de amônia dá lugar a um átomo de cloro, mantendo o valor do número de coordenação. Ou seja, um átomo de amônia passa à valência primária, enquanto um átomo de cloro passa para a valência secundária (ATKINS; SHRIVER, 2003; HOUSECROFT; SHARPE, 2013). Veja a representação desta estrutura pela figura a seguir:

FIGURA 5 – ESTRUTURA DO COMPOSTO DE COORDENAÇÃO $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$



FONTE: Disponível em: <http://www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalago/14260307062016Quimica_de_Coordenacao_Aula_3.pdf>. Acesso em: 5 mar. 2018.

Terceiro postulado: as valências secundárias estão dirigidas para posições fixas no espaço.

O terceiro postulado está relacionado com a estrutura espacial dos compostos de coordenação, que está diretamente relacionada ao número de coordenação dos compostos. Este diz que as posições espaciais são fixas e variam de acordo com o número de coordenação. Agora vamos conhecer alguns números de coordenação, exemplos e as geometrias das moléculas nessas configurações (LEE, 2000; ATKINS; SHRIVER, 2003).

3 NÚMERO DE COORDENAÇÃO E GEOMETRIA

A estrutura final de um composto de coordenação é a soma de vários fatores interagindo e sua versão final normalmente é comprovada experimentalmente. As interações mais comuns obedecem a regra de repulsão dos elétrons da camada de valência e o impedimento estérico (impedimento espacial) (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014; HOUSECROFT; SHARPE, 2013).

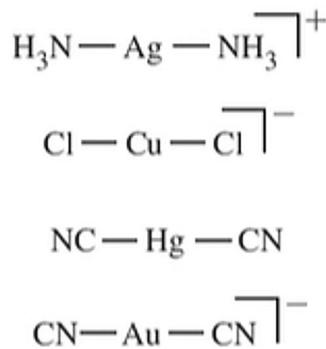
Vamos conhecer agora alguns números de coordenação, bem como a geometria associada a estes números de coordenação.

3.1 NÚMERO DE COORDENAÇÃO 1, 2 E 3

Número de coordenação igual a 1 é considerado raro e pode ser usado como exemplo as moléculas: Tl(I) e In(I).

Já o número de coordenação igual a 2 possui um exemplo muito conhecido, que é: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Como a Ag^+ possui a configuração eletrônica d^{10} a geometria que obedece a repulsão dos elétrons da camada de valência é a linear (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014; HOUSECROFT; SHARPE, 2013). Veja na figura a seguir outras configurações espaciais para número de coordenação igual a 2:

FIGURA 6 – ESTRUTURA ESPACIAL DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE NÚMERO DE COORDENAÇÃO IGUAL A DOIS



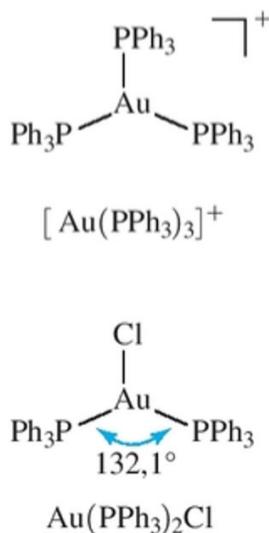
FONTES: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

A ampla utilização deste tipo de compostos normalmente está relacionada ao seu tamanho e ao acesso biológico que lhe permite.

Compostos de coordenação com número de coordenação igual a 3 podem ser ilustrados com os metais Au e Cu ligados ao ligante trifenilfosfina (PPh): $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$ e $[\text{Cu}(\text{SPPH}_3)_3]^+$. Ligantes volumosos como a trifenilfosfina podem favorecer o número de coordenação igual a 3, uma vez que mais ligantes provocaria o impedimento estérico da estrutura (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014; HOUSECROFT; SHARPE, 2013).

A maioria das estruturas nessa configuração tem a geometria trigonal planar e sua estrutura pode ser visualizada na Figura 30, a seguir:

FIGURA 7 - ESTRUTURA ESPACIAL DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE NÚMERO DE COORDENAÇÃO IGUAL A TRÊS

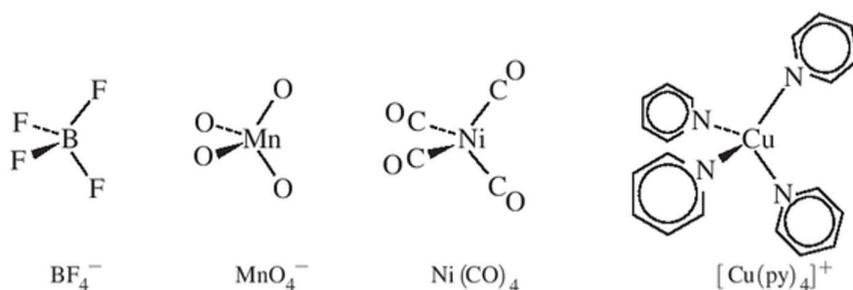


FONTE: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

3.2 NÚMERO DE COORDENAÇÃO 4

Compostos com esta configuração normalmente assumem geometria tetraédrica ou quadrado planar. Exemplos de complexos e sua geometria estão na figura a seguir.

FIGURA 8 - ESTRUTURA ESPACIAL DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE NÚMERO DE COORDENAÇÃO IGUAL A QUATRO

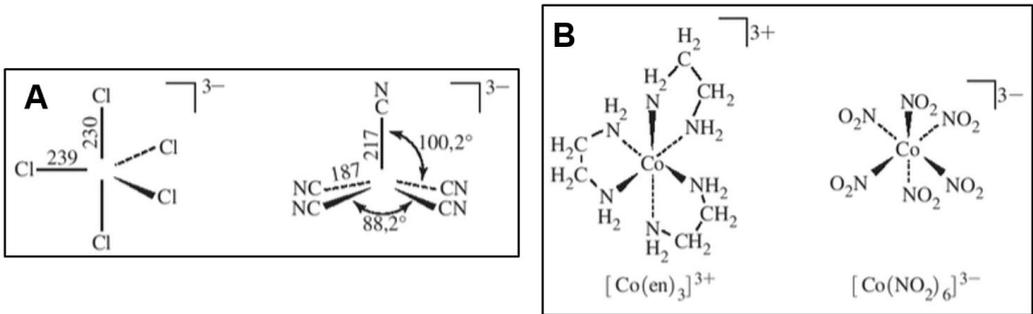


FONTE: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

3.3 NÚMEROS DE COORDENAÇÃO 5 E 6

O número de coordenação igual a 5 possibilita a geometria trigonal bipiramidal e pirâmida quadrada. Já o número de coordenação igual a 6 é o mais comum, e a estrutura geométrica mais comum é a octaédrica (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014; HOUSECROFT; SHARP; 2013). A figura a seguir ilustra a geometria para os dois números de coordenação.

FIGURA 9 – ESTRUTURA ESPACIAL DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE NÚMERO DE COORDENAÇÃO IGUAL A CINCO (A) E SEIS (B)

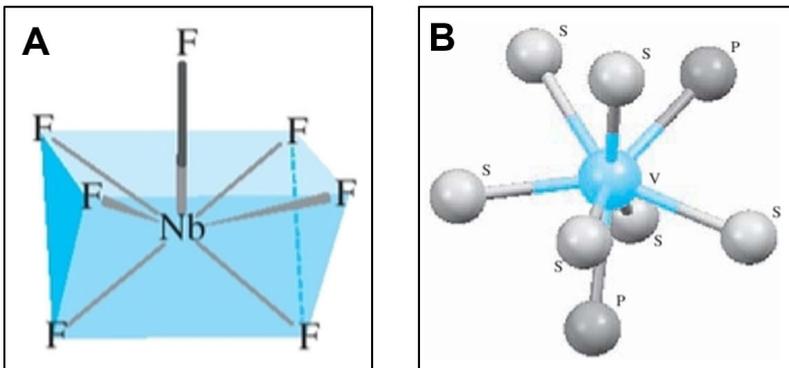


FONTE: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

3.4 NÚMEROS DE COORDENAÇÃO 7 e 8

No número de coordenação igual a 7 a geometria mais comum é a bipiramidal pentagonal. Já o número de coordenação igual a 8, sua forma geométrica mais comum é dodecaédrica. Veja a Figura 33 para conhecer mais detalhes destas duas formas geométricas (MIESSLER, FISCHER, TARR, 2014; HOUSECROFT, SHARPE, 2013).

FIGURA 10 – ESTRUTURA ESPACIAL DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE NÚMERO DE COORDENAÇÃO IGUAL A SETE (A) E OITO (B)



FONTE: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

São conhecidos números de coordenação até o 16. A maioria deles pertence aos metais dos lantanídeos e actinídeos. Mais informações você pode encontrar em Miessler, Fischer, Tarr (2014).

4 DETERMINAÇÃO DO NOX DO ÁTOMO CENTRAL

Os compostos de coordenação, em sua grande maioria, possuem elementos metálicos como átomos centrais em sua estrutura na sua forma catiônica, que atuam como ácidos de Lewis, ou seja, RECEBEM elétrons dos ligantes. Considere o seguinte exemplo: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Sabemos que o elemento cloro (NOX -1) está na valência primária e atua como neutralizador das cargas. Então poderíamos reescrever o composto assim: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$. Essa forma escrita (sem o contração da valência primária) é chamada de íon complexo. Como sabemos que o ligante (água) é neutro, podemos inferir que o NOX do titânio é igual a +3 (LEE, 2000; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Vamos analisar mais exemplos? Veja o quadro a seguir:

QUADRO 7 – INFORMAÇÃO SOBRE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Composto de coordenação	Íon complexo	Número de coordenação	NOX do íon central
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{+2}$	6	+4
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$	4	+2
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	2	+1
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	6	+2

FONTE: Adaptado de: <http://www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalogo/14260307062016Quimica_de_Coordenacao_Aula_3.pdf>. Acesso em: 5 mar.2018.

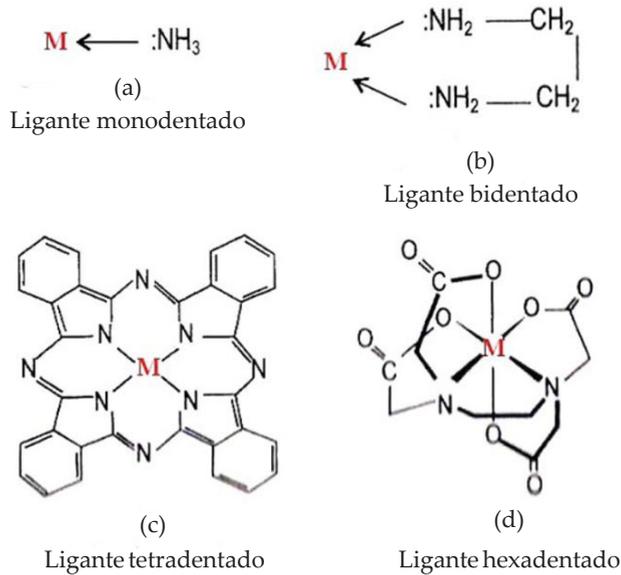
5 PRINCIPAIS LIGANTES

Ligantes podem ser espécies aniônicas, moleculares e muito raramente catiônicos, pois devem atuar como bases de Lewis, DOANDO pares de elétrons para o metal. O ligante pode se ligar ao átomo central a partir de um ou mais átomos de sua estrutura. Se o ligante se liga através de um átomo de sua estrutura ele é chamado de monodentado (como o Cl^- , NH_3 , piridina, entre outros). Se a ligação se der por dois átomos, o ligante é classificado como bidentado (exemplo: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, dipiridina, entre outros), e assim por diante (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014; ATKINS; SHRIVER, 2003).

Resumidamente, os ligantes podem ser monodentados, bidentados, tetradentados, pentadentados, hexadentados ou polidentados.

Veja a explicação visual do que acabamos de comentar na figura a seguir:

FIGURA 11 – TIPOS DE LIGAÇÃO ENTRE METAIS E LIGANTES

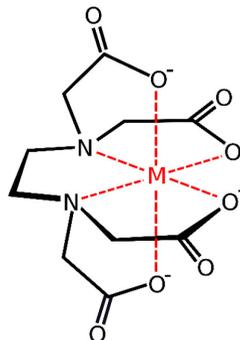


FONTE: Disponível em: <http://www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalago/14260307062016Quimica_de_Coordenacao_Aula_3.pdf>. Acesso em: 5 mar. 2018.

Alguns ligantes podem ter dois ou mais átomos doadores, coordenando-se simultaneamente ao metal central, sendo chamados de ligantes polidentados ou agentes quelantes. Às vezes, o composto de coordenação (também chamado de complexo) formado por um metal e um ligante polidentado é chamado de **quelatos** (SKOOG, A. D. et al., 2006).

O ligante polidentado mais conhecido, sem dúvida, é o etilendiaminotetracético, mais conhecido como EDTA. Este ligante possui seis átomos doadores e por conta disso seu quelato é mais estável. Veja a figura que mostra a estrutura do EDTA com um metal genérico M:

FIGURA 12 – ESTRUTURA DO EDTA COM UM METAL TÍPICO

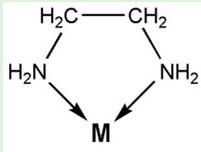
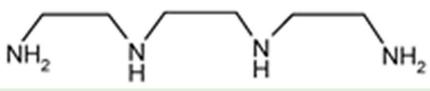
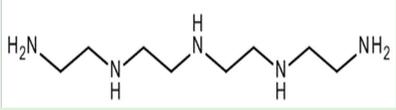
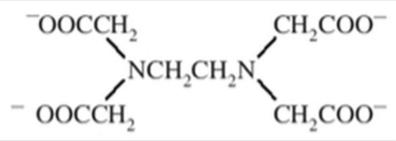


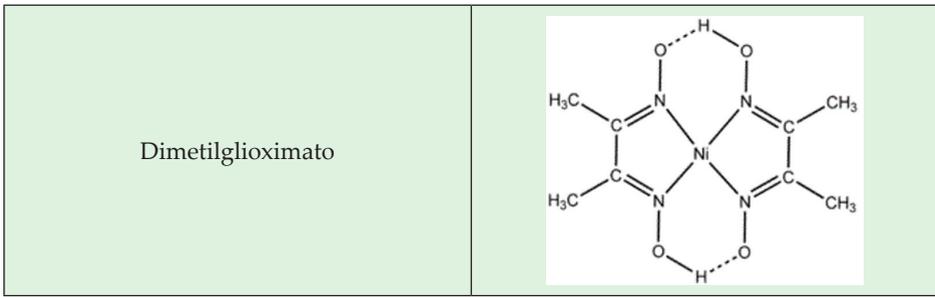
FONTE: Disponível em: <http://www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalago/14260307062016Quimica_de_Coordenacao_Aula_3.pdf>. Acesso em: 5 mar. 2018.

É possível perceber que o metal M está envolto de uma única molécula de EDTA, a qual está ligada por cinco pontos de sua estrutura, configurando maior estabilidade do complexo formado (SKOOG et al., 2006).

Conheça agora uma lista dos ligantes mais comuns encontrados em compostos de coordenação, listados no quadro a seguir:

QUADRO 8 – INFORMAÇÕES SOBRE LIGANTES MAIS COMUNS

Nome comum	Estrutura
Ligantes monodentados	
Flúor	F ⁻
Cloro	Cl ⁻
Bromo	Br ⁻
Iodo	I ⁻
Ciano	CN ⁻
Água	H ₂ O
Carbonila	CO
Fosfina	PR ₃
Piridina	C ₅ H ₅ N (abrev. pi)
Amina	NH ₃
Ligante bidentado	
Etilenodiamina	
Ligante tetradentado	
Trietilenotetraamina	
Ligante pentadentado	
Tetraetilenopentamina	
Ligante Hexadentado ou polidentado	
Etilenodiaminatetracético	



FONTE: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

6 NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Nesta parte do tópico iremos aprender como dar o nome correto para compostos de coordenação. Pela correta nomenclatura iremos descobrir quem é o átomo central, qual estado de oxidação em que ele se encontra e quem são os ligantes. Vamos aprender as regras dessa importante nomenclatura?

REGRA 1: Representação da fórmula molecular: o cátion deve ser escrito em primeiro lugar e os ligantes, quando formados por grupos de átomos, entre parênteses. Átomo central e ligantes devem ser colocados entre colchetes. Exemplos:



REGRA 2: Representação da nomenclatura: apesar de representarmos a fórmula molecular da maneira anterior, na hora de escrevermos o nome por extenso devemos escrever primeiro os ligantes e depois o metal. Exemplo:



REGRA 3: Representação da nomenclatura: a quantidade de ligantes é definida pelo prefixo antes do nome do ligante, seguindo a ordem ilustrada no quadro a seguir:

QUADRO 9 – NÚMERO E PREFIXO DE LIGANTES

Número de ligantes	Prefixo
2	Di
3	Tri
4	Tetra
5	Penta
6	Hexa

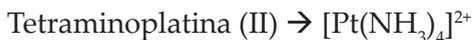
7	Hepta
8	Octa
9	Nona
10	Deca

FONTE: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

REGRA 4: Representação da nomenclatura: ligantes são geralmente escritos em ordem alfabética, de acordo com o nome do ligante e não do prefixo. Exemplo:



REGRA 5: Representação da nomenclatura: precisamos indicar o número de oxidação do átomo central. Normalmente, isso é realizado colocando o número em romanos dentro de um parêntese ao final da nomenclatura. Exemplos:

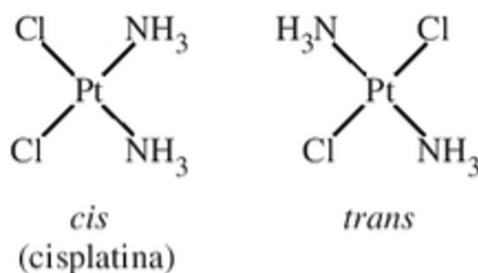


REGRA 6: Representação da nomenclatura: quando há a presença de isômeros é necessário indicar a nomeação do mesmo no início da nomenclatura. Exemplo:



Para compreender como ocorre esta diferença de estrutura entre compostos *cis* e *trans*, observe a figura a seguir:

FIGURA 13 – DIFERENÇA ESTRUTURAL ENTRE ISÔMEROS *CIS* E *TRANS*



FONTE: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

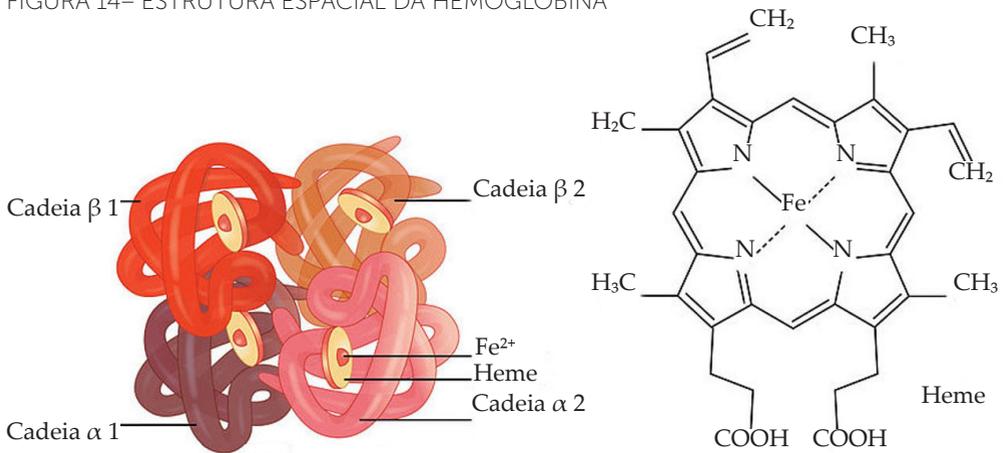
Compostos denominados *cis* possuem os ligantes iguais em um mesmo lado do plano espacial, enquanto ligantes *trans* apresentam ligantes iguais em lados opostos do plano espacial (ATKINS; SHRIVER, 2003; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

7 CURIOSIDADE

Você sabe me dizer como ocorre o transporte de oxigênio do seu pulmão até todo o restante das células que compõem o seu corpo?

A molécula de hemoglobina é uma macromolécula, que possui quatro grupos heme ligados a polipeptídios. O grupo heme nada mais é do que o átomo central de ferro rodeado de estruturas chamadas porfirinas, como você pode observar na figura a seguir:

FIGURA 14– ESTRUTURA ESPACIAL DA HEMOGLOBINA

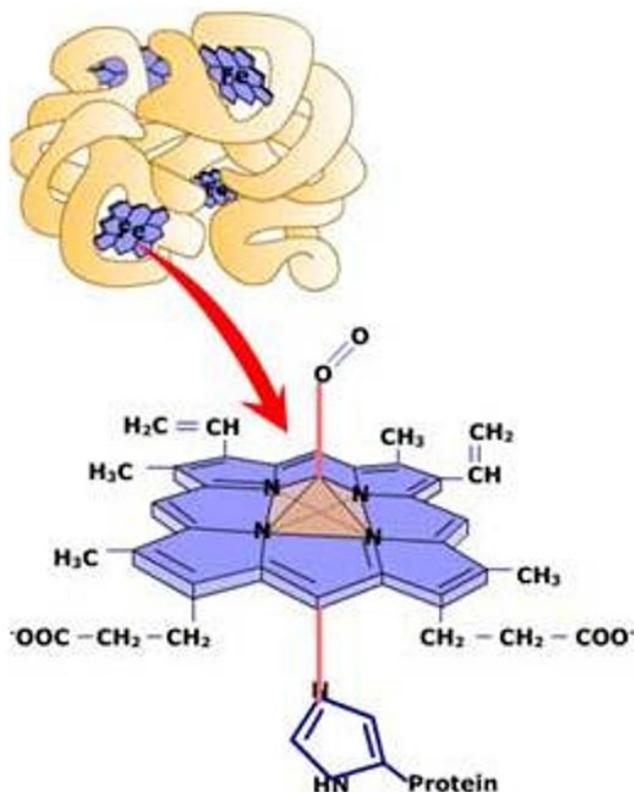


FONTE: Disponível em: <<https://www.infoescola.com/sangue/hemoglobina/>>. Acesso em: 5 mar. 2018.

Podemos observar que a estrutura que contém ferro (heme) nada mais é do que um composto de coordenação. Como ela é um composto de coordenação, também é responsável pela coloração vermelha do nosso sangue.

A síntese de hemoglobina ocorre na medula óssea e atua no transporte de oxigênio para todas as células do corpo. Mas como elas fazem isso? No nosso pulmão, as moléculas de hemoglobina se ligam a moléculas de oxigênio formando o complexo oxiemoglobina, como pode ser visto na figura a seguir.

FIGURA 15 – ESTRUTURA ESPACIAL DA OXIEMOGLOBINA



FONTE: Disponível em: <<https://www.infoescola.com/sangue/hemoglobina/>>. Acesso em: 5 mar. 2018.

Cada molécula de hemoglobina pode se ligar a quatro moléculas de gás oxigênio (O_2). Quando a molécula de oxiemoglobina chega a um tecido onde a concentração de O_2 dissolvido seja baixa, a diferença de concentração faz com que a oxiemoglobina se dissocie e deixe o oxigênio no tecido com baixa concentração do gás e volte a ser a molécula de hemoglobina. Essa dissociação e associação da hemoglobina e do oxigênio é a base da respiração celular e manutenção da vida (NELSON; COX, 2014).

8 EXPERIMENTO – COMPLEXOS DE COBRE

Com este experimento você será capaz de identificar a formação de complexos de cobre e nos permitirá colocar em prática o conteúdo visto até aqui! Vamos lá?

MATERIAIS E REAGENTES

- 1 béquer de 150 mL
- 5 béqueres de 50 mL

- 1 pipeta
- 1 pera de sucção
- 1 conta-gotas
- Água
- 30 mL de vinagre
- 50 mL de ácido clorídrico
- g de bicarbonato de amônio
- 2 g de ureia
- 2 g de hidróxido de sódio
- 1g Glutamato (Aji-no-moto)

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Preparo da solução de número 1 – solução de cobre

1. Pesar cerca de 10 gramas de sulfato de cobre na balança e adicionar 100 mL de água e agitar até a dissolução completa.
2. Esta solução será chamada de solução de cobre e terá coloração azul.

Preparo da solução de número 2 – complexação de cobre com amônia

3. Pesar 1 g de bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3) na balança e adicionar sobre o sólido 30 mL de água. Agitar até a dissolução completa.
4. Acrescentar 2,5 mL da solução de cobre no béquer contendo a mistura bicarbonato e água.
5. Gotejar ácido clorídrico até que haja uma mudança de coloração (azul mais escuro).

Preparo da solução de número 3 – complexação de cobre com glutamato

6. Pesar 1 g de Aji-no-moto na balança e adicionar sobre o sólido 20 mL de água e agitar até a dissolução completa.
7. Acrescentar 2,5 mL da solução de cobre no béquer contendo a mistura Aji-no-moto e água.

Preparo da solução de número 4 – complexação de cobre com cloro

8. Medir 2,5 mL da solução de sulfato de cobre em um béquer.
9. Medir 10 mL de água em um béquer, e em seguida misturar as duas soluções.
10. Gotejar ácido clorídrico até que haja uma mudança de cor permanente da solução.

Preparo da solução de número 5 – complexação de cobre com ureia

11. Pesar 2 gramas de ureia, e adicionar sobre o sólido 20 mL de água e agitar até a dissolução completa.
12. Adicionar 3 gotas da solução de cobre no béquer.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Veremos a comprovação de que há formação de complexos de cobre através da mudança de coloração das soluções. Vamos analisar agora individualmente as soluções.

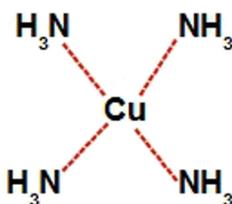
Solução 1

Nesta solução, temos apenas a dissociação do sulfato de cobre em água formando:



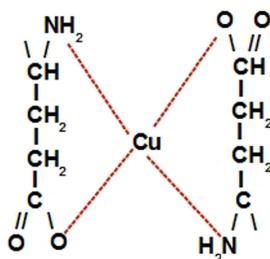
Solução 2

Nesta solução, quando dissolvemos o bicarbonato de amônio em água, o mesmo se decompõe para formar gás amônia (NH_3), que irá interagir com o cobre para formar o complexo.



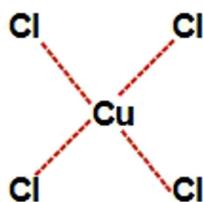
Solução 3

O glutamato ao ser dissolvido em água também se dissocia, liberando o cátion sódio (Na^+) e o ânion glutamato. Este ânion é que vai interagir com o cobre para formar um novo complexo;



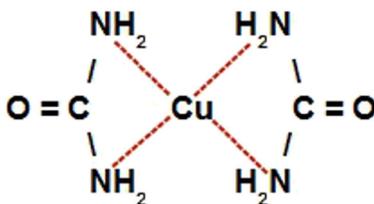
Solução 4

Ao misturarmos ácido clorídrico em água ele se dissocia, formando H^+ e Cl^- . Os íons cloreto interagem com o cobre para formar o complexo.



Solução 5

Quando misturamos o cobre em uma solução de ureia, temos a formação de um complexo



FONTE: Disponível em: <<https://manualdaquimica.uol.com.br/experimentos-quimica/experimento-quimica-sobre-complexos-cobre.htm>>. Acesso em: 6 mar. 2018.

RESUMO DO TÓPICO 2

Neste segundo tópico, você aprendeu:

- A definição de um composto de coordenação: são compostos formados por um **metal ou íon** e **ligantes** (moléculas, átomos ou íons) e sua ligação está baseada no modelo ácido-base de Lewis.
- Os metais atuam como ácidos de Lewis, ou seja, o metal ACEITA pares de elétrons do ligante, e o ligante atua como uma base de Lewis, ou seja, DOA pares de elétrons para o metal.
- Os compostos de coordenação possuem uma grande importância no nosso cotidiano, estando presentes desde o pigmento até a hemoglobina do sangue.
- O primeiro postulado de Werner nos diz que a maioria dos metais possui dois tipos de valência: a valência primária (relacionada ao NOX) e a valência secundária (relacionada ao número de coordenação).
- Já o segundo postulado diz que todos os elementos tendem a satisfazer tanto às valências primárias quanto às secundárias.
- Conhecemos o número de coordenação de alguns compostos e sua geometria, onde resumidamente o número de coordenação igual a 2 é linear, o número 3 é trigonal planar, o número 4 pode ser quadrado planar ou tetraédrica, o número 5 possui a geometria trigonal bipiramidal e piramidais quadrados, o número 6 octaédrica, o número 7 a bipiramidal pentagonal e 8 dodecaédrica.
- Podemos calcular o NOX do elemento centrado do composto de coordenação a partir do NOX dos ligantes.
- Resumidamente, os ligantes podem ser monodentados, bidentados, tetradentados, pentadentados, hexadentados ou polidentados.
- O composto de coordenação (também chamado de complexo) formado por um metal e um ligante polidentado é às vezes chamado de **quelato**.
- Oligantepolidentadomaisconhecido, sem dúvida, é o etilenodiaminotetracético, mais conhecido como EDTA. Este ligante possui seis átomos doadores e por conta disso seu quelato é mais estável.
- Sobre nomenclatura: na representação da fórmula molecular o cátion deve ser escrito em primeiro lugar e os ligantes entre parênteses. Átomo central e ligantes devem estar entre colchetes.

- Apesar de representarmos a fórmula molecular da maneira anterior, na hora de escrevermos o nome por extenso devemos escrever primeiro os ligantes e depois o metal.
- A quantidade de ligantes é definida pelo prefixo antes do nome do ligante (di, tri, tetra...)
- Ligantes são geralmente escritos em ordem alfabética, de acordo com o nome do ligante e não do prefixo.
- Precisamos indicar o número de oxidação do átomo central. Normalmente isso é realizado colocando o número em romanos dentro de um parêntese ao final da nomenclatura.
- Quando há a presença de isômeros é necessário indicar a nomeação do mesmo no início da nomenclatura.



1 (IFF-RN) Os fundamentos da teoria eletrônica de acidez foram originalmente estabelecidos pelo americano G. N. Lewis, em 1916, e aceitos a partir de 1923. Com relação a essa teoria, pode-se afirmar que:

- Um ácido é um doador de par de elétrons.
- Uma molécula com um octeto incompleto pode completar seu octeto aceitando um par de elétrons.
- Os óxidos e os haletos dos elementos mais pesados do Grupo 15 atuam como base de Lewis.
- Um cátion metálico não pode receber um par de elétrons fornecido por uma base em um composto de coordenação.

2 Na nomenclatura dos compostos de coordenação, o cátion e o ânion de um complexo são nomeados de acordo com um conjunto de regras: os cátions são nomeados por último e os ligantes são nomeados em ordem alfabética. De acordo com as regras, as nomenclaturas dos cátions complexos: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ e $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ são, respectivamente:

- Cloreto de amina, íon pentaminclorocobalto (II) e Cloreto de hexamincobalto (III).
- Cloreto de hexaamincobalto (III), cloreto de pentaminclorocobalto (III) e Triamintrinitrocobalto (III).
- Tricloroamida de cobalto, Pentaminclorocobalto e Triaminocobalto.
- Cloreto de hexaamincobalto (III), Cloreto de pentaminclorocobalto (II) e Triamintrinitrocobalto (III).

3 Quais são os números de oxidação dos metais em $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ e $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3]$?

4 Para os íons complexos a seguir identifique os ligantes e suas cargas, a carga e NC do íon central e o contra-íon. Desenhe as estruturas dos complexos.



- $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ - quadrado plano
- $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$



TEORIAS DE LIGAÇÃO ENTRE METAIS E LIGANTES

1 INTRODUÇÃO

Nesta parte do tópico estudaremos como se estabelecem as ligações químicas entre os metais e seus ligantes. Devemos ter sempre em mente que este tipo de ligação (entre metal de transição e seus ligantes) não difere em seus fundamentos básicos de qualquer outro tipo de ligação, porém algumas características peculiares novas podem ser destacadas:

- Os orbitais do metal de transição (central) estão envolvidos na ligação com os ligantes.
- Deve-se levar em consideração os elétrons não ligantes.
- As propriedades magnéticas dos complexos são muito importantes e devem ser explicadas pelas teorias de ligação.

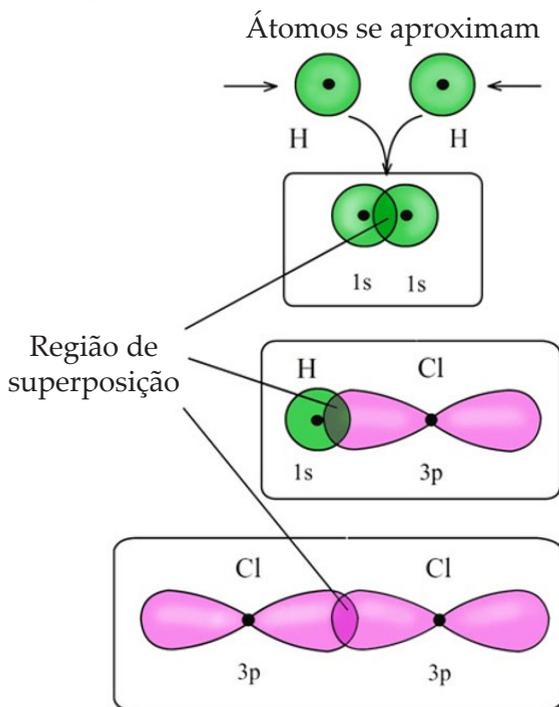
A seguir, estudaremos três teorias que explicam a ligação química: a teoria da ligação de valência, a teoria do campo cristalino e a teoria do orbital molecular.

2 TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

De acordo com esta teoria, as ligações químicas entre dois átomos acontecem com a sobreposição dos orbitais de valência, onde cada par de elétrons ocupa um orbital de um átomo simultaneamente. Vamos entender melhor o que isso significa?

Vimos anteriormente que na teoria de Lewis, a ligação covalente ocorre quando átomos compartilham elétrons. Na teoria de ligação de valência esse compartilhamento ocorre quando os orbitais contendo os elétrons se superpõem (compartilham uma região no espaço) e a densidade eletrônica (os elétrons dos átomos) se concentra entre os núcleos (ATKINS; SHRIVER, 2003; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014). Vamos ver esse comportamento melhor na figura a seguir:

FIGURA 16 - SUPERPOSIÇÃO DOS ORBITAIS PARA FORMAR LIGAÇÕES COVALENTES



FONTE: Disponível em: <<http://zeus.qui.ufmg.br/~qgeral/?p=565>>. Acesso em: 6 mar. 2018.

Vamos interpretar a figura acima? Observe atentamente e veja dois átomos de hidrogênio, separados, sendo atraídos na parte superior da figura. Sabemos que cada átomo de hidrogênio possui um orbital s contendo um elétron cada um. À medida que se atraem, seus orbitais s são superpostos e a densidade eletrônica aumenta entre os núcleos, ou seja, a quantidade de elétrons entre os núcleos aumenta. Uma vez que esses elétrons são atraídos simultaneamente pelos dois núcleos, os átomos permanecem unidos, formando uma ligação do tipo covalente.

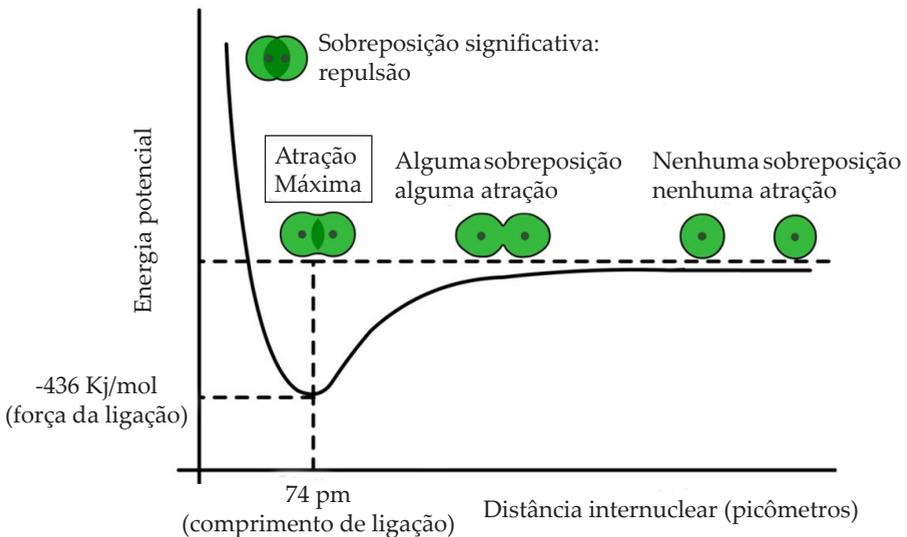
Podemos aplicar o mesmo raciocínio para outras moléculas que possuam outros tipos de orbitais, como a molécula do ácido clorídrico, que também está representada na Figura 38. Sabemos que o hidrogênio possui somente 1 elétron e sua configuração eletrônica é $1s^1$. Já o cloro, sua configuração de valência é de $3s^23p^5$. Dessa forma, na intenção de preencher o orbital p do cloro, o orbital s do H e o orbital p do cloro se superpõem para formar uma ligação covalente (BROWN, T. L. et al., 2005).

O mesmo comportamento pode ser visto ainda na Figura 38 para a molécula de cloro (Cl_2), onde ocorre a superposição dos dois orbitais p de cada átomo para formar a ligação covalente.

Mas como ocorre essa aproximação de átomos e como eles se mantêm unidos? Imagine dois átomos de hidrogênio distantes um do outro. À medida que a aproximação ocorre, os núcleos (positivos) atraem a eletrosfera (negativa) do átomo vizinho, ao mesmo tempo em que as duas eletrosferas (negativas) se repelem. Mas como a força de atração núcleo-eletrosfera é maior que a repulsão eletrosfera-eletrosfera, a atração ocorre e os átomos se aproximam.

À medida que os átomos se aproximam, a repulsão entre eletrosfera-eletrosfera aumenta e a energia potencial do sistema começa a diminuir. Isso ocorre até um certo ponto de distância entre os átomos, onde a energia de atração entre núcleos e eletrosferas é igual à força de repulsão entre as eletrosferas. Essa distância entre os núcleos é chamada de **comprimento de ligação** (BROW; et al., 2005; ATKINS; JONES, 2012). Essa descrição pode ser visualizada na figura a seguir:

FIGURA 17 – RELAÇÃO ENTRE ENERGIA POTENCIAL E DISTÂNCIA INTERNUCLEAR PARA A MOLÉCULA DE H_2



FONTE: Disponível em: <<http://zeus.qui.ufmg.br/~qgeral/?p=565>>. Acesso em: 6 mar. 2018.

2.1 ORBITAIS HÍBRIDOS

A noção de superposição de orbitais para compreender as ligações químicas covalentes é muito útil, mas nem sempre é fácil, principalmente para moléculas poliatômicas. Quando utilizamos a teoria de ligação de valência, devemos explicar tanto a formação da ligação quanto a geometria da molécula.

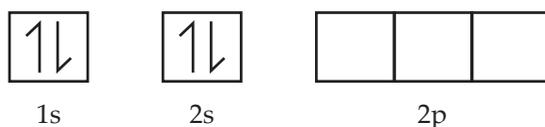
Para entendermos a geometria, usamos a superposição de orbitais atômicos para formar o que chamamos de **orbitais híbridos**. Estes possuem a forma diferente dos orbitais originais e esse processo de mudança de forma é chamado de **hibridização** (BROWN et al., 2005).

No entanto, devemos sempre lembrar: O número de orbitais não é alterado! O que muda é somente o formato após a superposição. Vamos examinar cada tipo de superposição para entender como esse fenômeno ocorre?

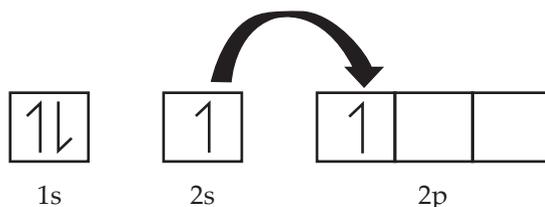
Orbitais híbridos sp

Para entendermos como esse processo ocorre, consideremos a molécula de BeF_2 . A distribuição eletrônica para Be é de $1s^2 2s^2$ e o flúor é de $1s^2 2s^2 2p^5$.

Analisemos o átomo central, berílio e sua configuração eletrônica na sua forma fundamental:



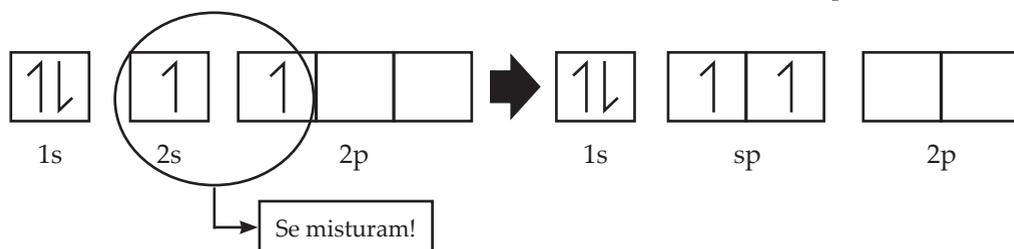
Uma vez que não há elétrons desemparelhados, o berílio seria incapaz de formar ligações com o flúor (BROWN et al., 2005). No entanto, isso é possível porque o elemento promove um dos seus elétrons à camada p mais externa:

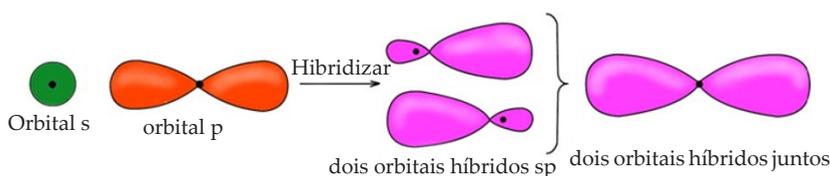


Agora o berílio é capaz de aceitar dois elétrons (um de cada flúor) para formar duas ligações covalentes. Porém, apesar desta “promoção” ocorrer, ainda não explica a geometria da molécula.

Para resolver este dilema, o orbital 2s e o orbital 2p do berílio se “misturam” para gerar dois novos orbitais, chamados de orbitais híbridos sp.

FIGURA 18 – HIDRIDIZAÇÃO DOS ORBITAIS s E p PARA A MOLÉCULA DE BeF_2





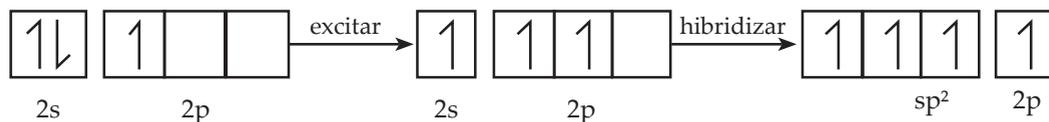
FONTES: Disponível em: <<http://zeus.qui.ufmg.br/~qgeral/?p=565>>. Acesso em: 6 mar. 2018.

Vamos analisar mais cuidadosamente a figura acima. Na primeira parte da figura é possível ver a superposição de orbitais gerando um novo orbital, hibridizado, chamado de sp .

Esses dois novos orbitais possuem lóbulos de proporções diferentes (um lóbulo é maior que o outro) e idênticos no formato. Os dois apontam para sentidos diferentes no plano, e quando juntos, justificam a geometria linear da molécula de BeF_2 (BROWN et al., 2005; ATKINS; JONES, 2012).

Orbitais híbridos sp^2 e sp^3

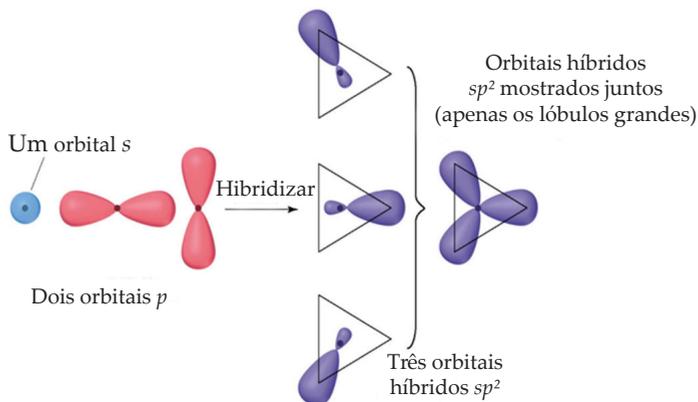
Quando hibridizamos um certo número de orbitais, cada um deles irá apontar para uma posição no plano e isso nos ajudará a prever a geometria da molécula. Consideremos agora a molécula de BF_3 como exemplo. A distribuição eletrônica do boro é $1s^2 2s^2 2p^1$ e a do flúor é $1s^2 2s^2 2p^5$. Representamos a hibridização do átomo de boro da seguinte maneira:



Vamos entender agora o que a representação acima quer dizer. A representação da camada de valência mais à esquerda é do átomo de boro no seu estado fundamental. Ao receber energia, o elétron do orbital s se excita e se desloca para o orbital p . Agora, quando misturamos (hibridizamos) um orbital s com dois orbitais p , temos o orbital hibridizado sp^2 .

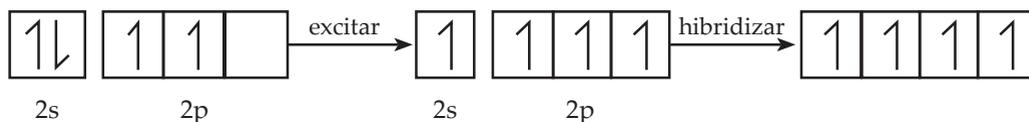
Os três orbitais sp^2 localizam-se no mesmo plano, afastados 120° , como mostra a figura a seguir:

FIGURA 19 – FORMAÇÃO DO ORBITAL sp^2 E SUA GEOMETRIA



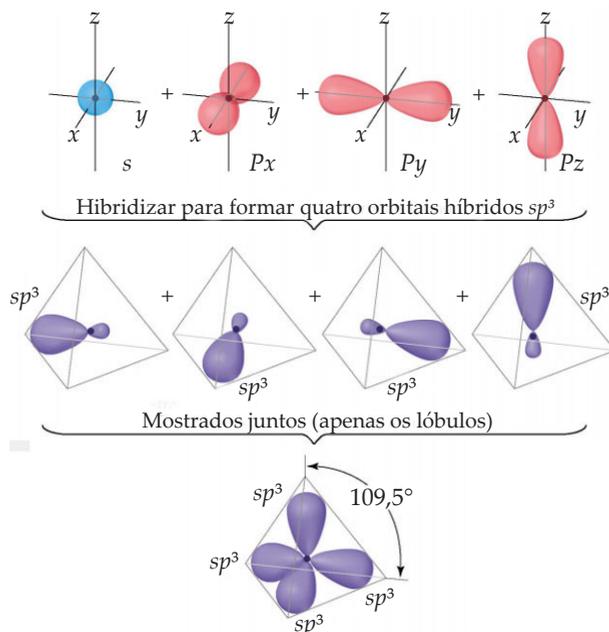
FONTE: Brown et al. (2005, p. 307)

O mesmo raciocínio podemos realizar para a molécula de CH_4 . Sabemos que a distribuição eletrônica do hidrogênio é $1s^1$ e a do carbono é de $1s^2 2s^2 2p^2$. Vamos fazer o mesmo esquema feito anteriormente:



Cada um dos orbitais sp^3 formados aponta para uma direção do plano, fornecendo a geometria tetraédrica, conforme mostra a Figura 42, a seguir:

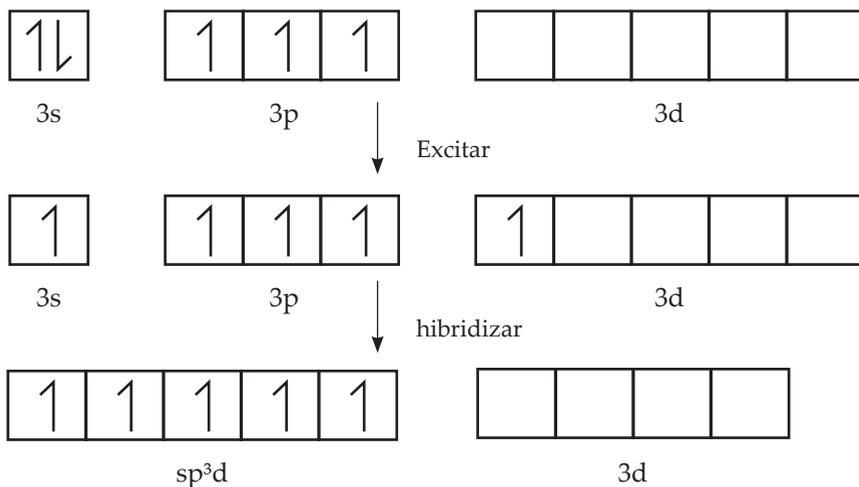
FIGURA 20 – FORMAÇÃO DO ORBITAL sp^3 E SUA GEOMETRIA



FONTE: Brown et al. (2005, p. 307)

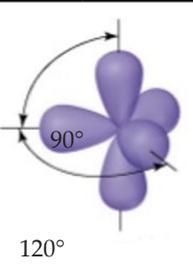
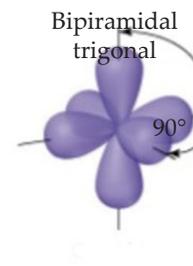
Orbitais híbridos d

Como vimos neste tópico, elementos do terceiro período podem possuir o orbital d, e o utilizam para formar ligações. O orbital d também pode ser hibridizado, como no caso da molécula de PF_5 . A distribuição eletrônica para o fósforo é de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ e a do flúor é de $1s^2 2s^2 2p^5$. Considere a distribuição eletrônica do fósforo:



A configuração espacial desta molécula fica de acordo com a figura a seguir:

FIGURA 21 – FORMAÇÃO DO ORBITAL sp^3d E SUA GEOMETRIA

Conjunto de orbitais atômicos	Conjunto de orbitais híbridos	Geometria	Exemplos
s, p, p, p, d	Cinco sp^3d		$\text{PF}_5, \text{SF}_4, \text{BrF}_3$
s, p, p, p, d, d	Seis sp^3d^2		$\text{SF}_6, \text{ClF}_5, \text{XeF}_4, \text{PF}_6$
		Octaédrica	

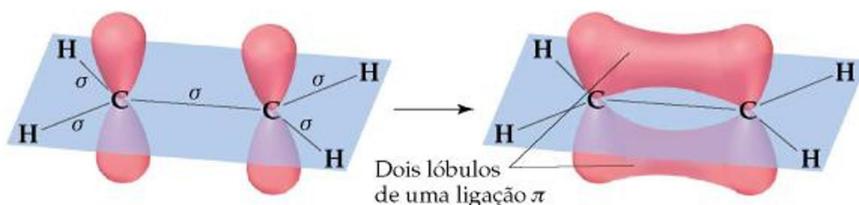
FONTE: Brown et al. (2005, p. 309)

Ligações múltiplas

Até agora, vimos ligações covalentes simetricamente em cima de um eixo dos núcleos. Esse tipo de ligação é chamado de ligação sigma (σ). A superposição de orbitais fora desse eixo (superposição lateral) dá origem à ligação chamada de pi (π). Como a ligação pi se dá na região fora do eixo dos núcleos, a ligação é menor e mais fraca que a ligação sigma.

A maioria das ligações simples é de origem sigma, ligações duplas consistem em uma ligação sigma e uma pi e, por fim, uma ligação tripla consiste em uma ligação sigma e duas pi (BROWN et al. (2005). Considere o etileno, $C=C$, e a representação espacial das ligações sigma e pi da estrutura na Figura 44, a seguir:

FIGURA 22 – LIGAÇÃO DOS ORBITAIS PARA LIGAÇÕES MÚLTIPLAS

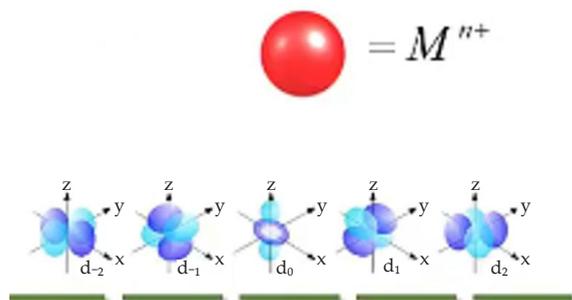


FONTE: Brown et al. (2005, p. 311)

3 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

A teoria do campo cristalino (também chamada de TCC) nos diz que a única interação existente entre o íon central e os seus ligantes é puramente eletrostática, pois os ligantes considerados bases de Lewis possuem carga negativa que irá repelir os elétrons do orbital d do metal. Vamos entender essa afirmação: Imagine um metal M, com orbital d semipreenchido. Ao se aproximar os ligantes desse metal (que são ácidos de Lewis e contêm elétrons), ocorre uma repulsão entre os elétrons do ligante e os elétrons do metal (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2015; LEE, 2000). Veja a seguir a representação de um metal M livre e seus orbitais d de mesma energia na figura a seguir:

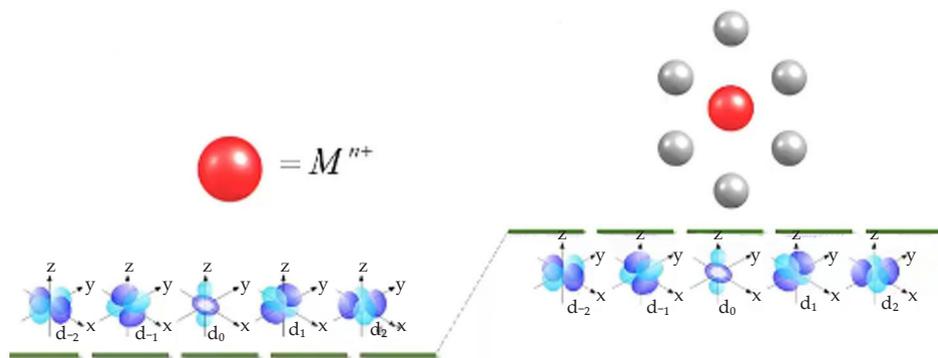
FIGURA 23 – REPRESENTAÇÃO DO METAL M LIVRE E SEUS ORBITAIS d DE MESMA ENERGIA



FONTE: Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=RNY1vLrHtaU&t=1655s>>. Acesso em: 6 mar. 2018.

Quando ocorre a aproximação dos ligantes, acontece a repulsão entre os elétrons e a energia dos orbitais aumenta (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014), como ilustrado na figura a seguir:

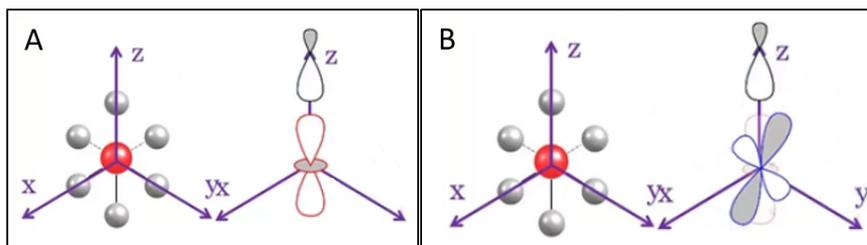
FIGURA 24 – APROXIMAÇÃO DOS LIGANTES E CONSEQUÊNCIA ENERGÉTICA PARA OS ORBITAIS d



FONTE: Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=RNY1vLrHtaU&t=1655s>>. Acesso em: 6 mar. 2018.

Porém, essa aproximação dos ligantes pode se dar de duas maneiras: de maneira frontal dos orbitais d (aproximação de maior repulsão) e de maneira entre os lóbulos dos orbitais d (aproximação de menor repulsão). Veja a figura a seguir, que mostra esses dois tipos de aproximação:

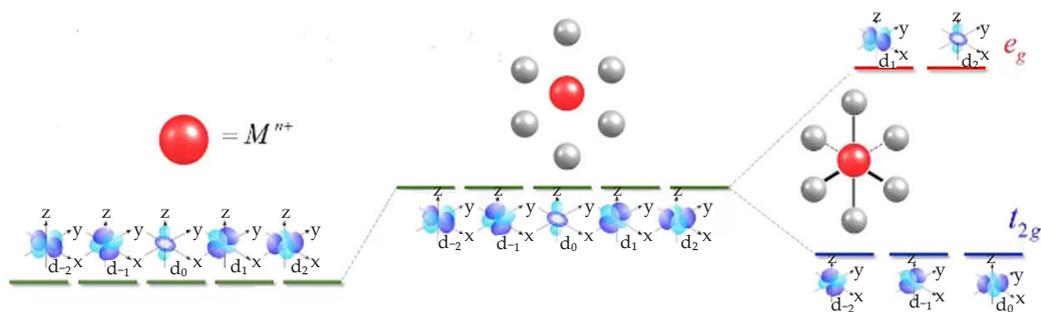
FIGURA 25 – APROXIMAÇÃO FRONTAL (A) E LATERAL (B) DOS LIGANTES SOBRE O ORBITAL d DO METAL



FONTE: Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=RNY1vLrHtaU&t=1655s>>. Acesso em: 6 mar. 2018.

Com isso, alteramos a energia dos orbitais quando a ligação propriamente dita se forma, ficando a representação dos orbitais da seguinte maneira, como mostra a figura a seguir.

FIGURA 26 – ENERGIA DOS ORBITAIS APÓS A APROXIMAÇÃO DOS LIGANTES SOBRE O METAL M



FONTE: Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=RNY1vLrHtaU&t=1655s>>. Acesso em: 6 mar. 2018.

Como podemos ver na figura acima, os orbitais que possuem alinhamento frontal com os ligantes irão possuir mais energia, e são chamados de orbitais e_g . Já os orbitais que não estão sobre o eixo e possuem alinhamento não frontal, possuem menor repulsão dos elétrons e seus orbitais possuem menor energia e são chamados de t_{2g} (LEE, 2000).

Essa representação é válida para compostos do tipo octaédricos.

Essa diferença de energia entre os orbitais e_g e t_{2g} é chamada de desdobramento do campo cristalino e pode ser representada por (Δ_0) e seu valor para espécies octaédricas é de $\Delta_0 = 10 Dq$.

A teoria do campo cristalino é bastante útil para que possamos entender como acontecem as ligações químicas entre o metal e seu ligante, porém ainda apresenta falhas no quesito força dos ligantes. A teoria mais completa neste quesito é a teoria do orbital molecular, que será discutida a seguir (LEE, 2000).

4 TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

Nesta teoria mais completa sobre ligações químicas entre metais e seus ligantes, veremos com mais precisão como acontecem as ligações químicas e suas geometrias.

Sabemos, de conhecimentos prévios da disciplina, que os elétrons dos átomos podem ser descritos como funções de onda, que chamamos de orbitais atômicos. Da mesma maneira, a descrição dos elétrons em uma ligação química usando funções de onda específicas é chamada de orbital molecular (OM).

O orbital molecular tem muitas características semelhantes aos OM atômicos, por exemplo: cada orbital suporta no máximo dois elétrons de spins opostos e possui energia definida. Mas diferentemente dos atômicos, eles estão relacionados à molécula como um todo, ou seja, leva em consideração todos os

átomos presentes nas moléculas e seus elétrons de valência (BROWN et al., 2005; ATKINS; SHRIVER, 2003).

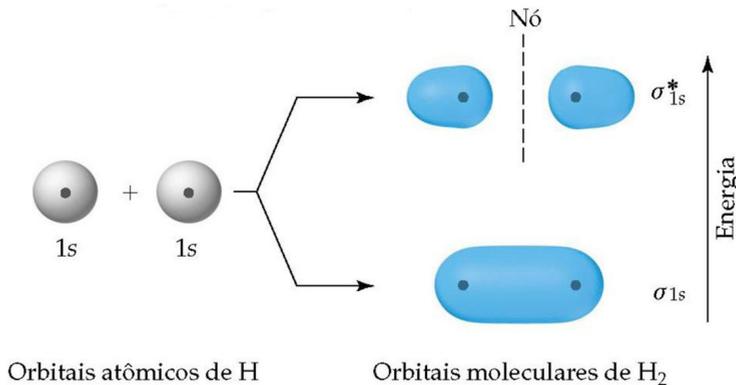
Para iniciar os estudos sobre OM, vamos começar escolhendo uma molécula extremamente simples, que é o H_2 . Utilizamos os orbitais atômicos de cada átomo de H para formar os OM da molécula de H_2 . Ou seja, sempre que DOIS orbitais atômicos se superpõem, formam-se DOIS orbitais moleculares (BROWN et al., 2005).



O número de orbitais moleculares deve ser sempre igual ao número de orbitais atômicos que dão origem à molécula.

Observe a seguir o surgimento de OM para a molécula de H_2 na figura a seguir:

FIGURA 27 – COMBINAÇÃO DE DOIS ORBITAIS ATÔMICOS PARA FORMAÇÃO DE DOIS ORBITAIS MOLECULARES



FONTE: Brown et al. (2005, p. 316)

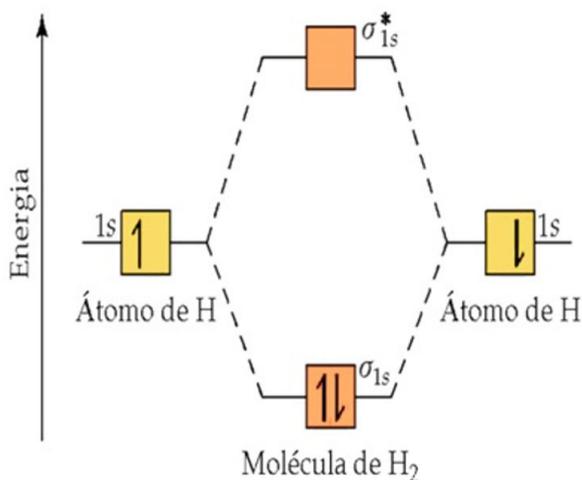
É possível observar na figura acima a presença de dois orbitais atômicos (1s) de cada hidrogênio e, logo em seguida, a formação dos orbitais moleculares. Em um desses orbitais moleculares, chamado de **orbital molecular ligante**, ocorre o abaixamento de energia que resulta da soma das duas funções de onda de forma positiva, e é neste orbital onde há concentração maior de elétrons. Neste mesmo orbital, os elétrons ali presentes são igualmente atraídos pelo núcleo formando a ligação covalente.

Já o segundo orbital molecular, que é chamado de **orbital molecular antiligante**, é o orbital de mais alta energia e de menor densidade eletrônica, ou

seja, menor probabilidade de se encontrar um elétron. Em vez de ocorrer a soma de suas funções de onda, elas cancelam-se nessa região, separando as densidades eletrônicas para cada um dos átomos, e, portanto, qualquer elétron nesta região perde estabilidade (BROWN et al., 2005).

Como podemos representar os OM de uma forma em que os elétrons da ligação possam ser visualizados? A interação dos dois elétrons da ligação sigma de H_2 e para qualquer molécula pode ser representada a partir do **diagrama de níveis de energia** (ou diagrama do OM). Um exemplo desse diagrama para a molécula de H_2 pode ser visto na figura a seguir:

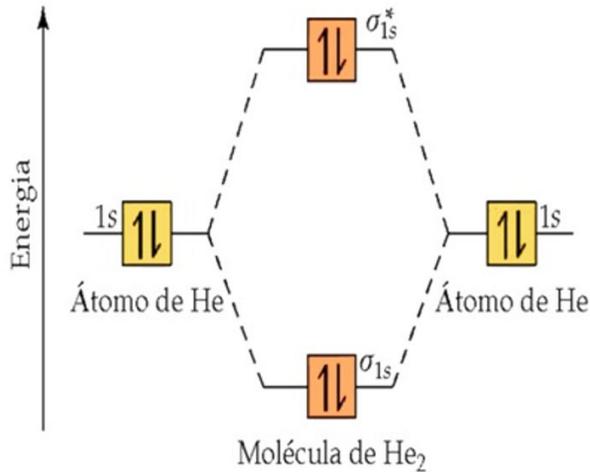
FIGURA 28 – DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA A MOLÉCULA DE H_2



FONTE: Brown et al. (2005, p. 317)

Vamos interpretar a Figura 49 acima. É possível ver à esquerda e à direita os orbitais 1s de cada átomo de hidrogênio, contendo 1 elétron cada um (uma seta em cada quadrado). Quando estes interagem, formam-se os OM da coluna do meio, sendo o de mais baixa energia, chamado de orbital molecular ligante. Este orbital, por ser formado por uma ligação sigma do orbital 1s dos átomos, recebe o nome de orbital σ_{1s} , se lê orbital molecular sigma ligante. Veja que neste orbital, que possui menor energia, se concentram os elétrons da ligação, chamados de elétrons ligantes. Isso quer dizer que a molécula de H_2 é mais estável (menor energia) do que dois átomos de H isolados. Já o orbital antiligante se encontra vazio, e recebe a denominação σ^*_{1s} , onde se lê orbital molecular sigma antiligante (BROWN et al., 2005).

Imaginemos agora a molécula hipotética He_2 . Seu diagrama de níveis de energia ficaria assim, conforme mostra a figura a seguir:

FIGURA 29 – DIAGRAMA DE ENERGIA PARA A MOLÉCULA DE He₂

FONTES: Brown et al. (2005, p. 317)

A molécula de He₂ precisa acomodar quatro elétrons nos OM. Com isso, colocamos dois elétrons no orbital ligante σ_{1s} e os outros dois só podem ser acomodados no σ^*_{1s} . A diminuição de energia do OM ligante é anulada pelo aumento de energia do OM antiligante, inviabilizando a formação da molécula.

Outra maneira de identificarmos a estabilidade de uma ligação covalente está relacionada ao cálculo da **ordem de ligação** (BROWN et al., 2005; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014). Como calculamos? Veja a seguir:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{1}{2} (\text{número de elétrons ligantes}) - (\text{número de elétrons não ligantes})$$

Uma ordem de ligação igual a:

1 = LIGAÇÃO SIMPLES

2 = LIGAÇÃO DUPLA

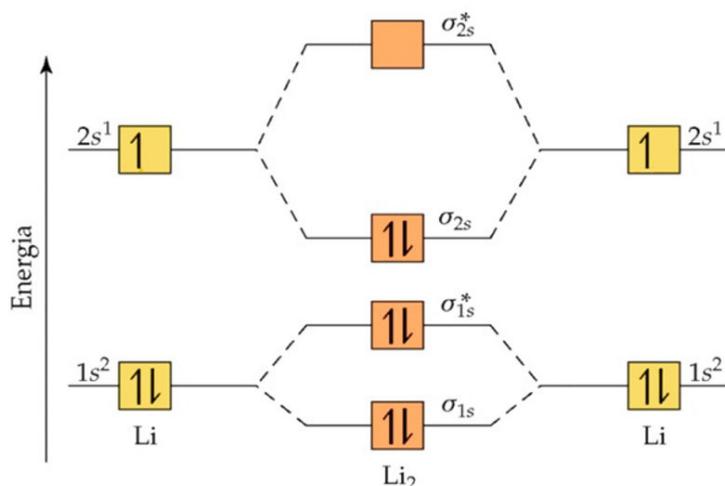
3 = LIGAÇÃO TRIPLA

0 = LIGAÇÃO INEXISTENTE

Agora que aprendemos a montar o diagrama de níveis de energia para uma molécula simples como o H₂, podemos trabalhar com moléculas mais complexas, como a molécula de Li₂.

A configuração eletrônica do lítio é $1s^2 2s^1$. Como os orbitais $1s$ e $2s$ possuem diferentes energias, podemos inferir que um orbital $1s$ de um átomo de lítio interage somente com um orbital $1s$ do outro átomo de lítio. Da mesma maneira, o orbital $2s$ de um átomo de lítio interage somente com outro orbital $2s$ do outro átomo de lítio (BROWN et al., 2005). Veja a seguir o diagrama de níveis de energia para essa molécula:

FIGURA 30 – DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA A MOLÉCULA DE Li_2



FONTE: Brown et al. (2005, p. 319)

Os orbitais atômicos $1s$ de cada átomo de lítio combinam-se para formar os orbitais σ_{1s} e σ_{1s}^* . Os orbitais $2s$ agem da mesma maneira, gerando os orbitais σ_{2s} e σ_{2s}^* . Como a camada mais externa ($2s$) se superpõe mais eficazmente para a formação da ligação, possuem maior energia do que o orbital $1s$. Como nesse orbital cada átomo contribui para a inserção de 1 elétron, os dois elétrons da molécula se acomodam primeiramente no orbital de mais baixa energia, o orbital ligante.

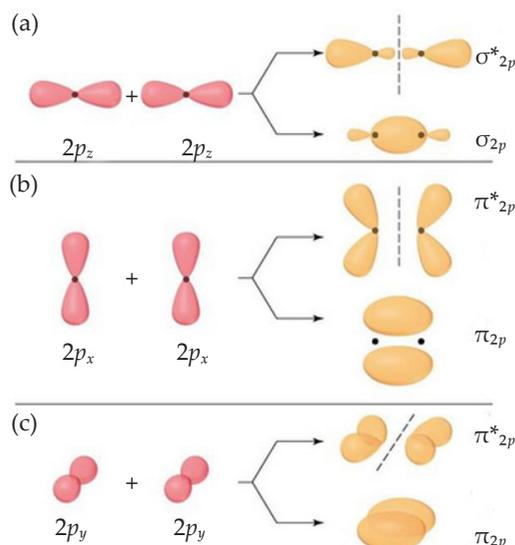
Qual é a ordem de ligação para esta molécula? Existem quatro elétrons nos orbitais ligantes e dois nos orbitais antiligantes, então temos:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{1}{2} (\text{número de elétrons ligantes}) - (\text{número de elétrons não ligantes})$$

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{1}{2} (4) - (2) = 1 \rightarrow \text{Ligação simples.}$$

E como devemos proceder para moléculas que possuem orbitais p ? Para fazer isso, devemos observar os OM que resultam da combinação dos orbitais p atômicos. A figura a seguir mostra esta sobreposição:

FIGURA 31 – SUPERPOSIÇÃO DOS ORBITAIS p

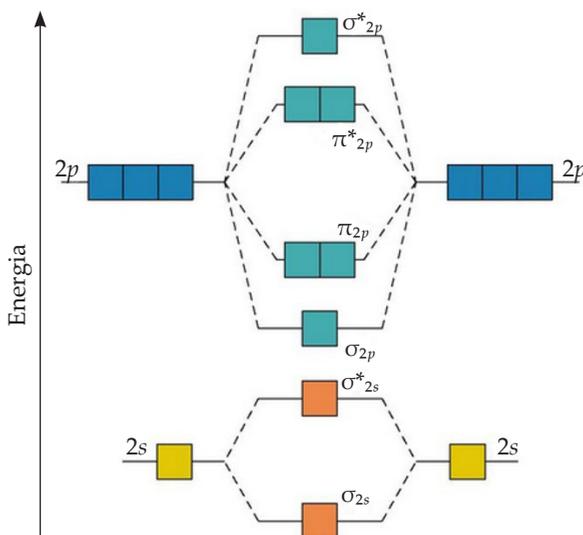


FONTE: Brown et al. (2005, p. 320)

Podemos observar na figura acima que a possibilidade de superposição frontal (a, sobre o eixo z), vertical (b, sobre o eixo x) e horizontal (c, sobre o eixo y) dos orbitais p resulta sempre em dois OM: σ_{2p} e σ_{2p}^* para a ligação frontal (internuclear) e π_{2p} e π_{2p}^* para as outras duas superposições laterais (BROWN, et al., 2005; HOUSECROFT; SHARPE, 2013).

Para elementos que possuam tanto o orbital s quanto o orbital p devemos combinar esses orbitais para desenvolver o diagrama de níveis de energia. Observe o exemplo já montado para configurações eletrônicas de B_2 até Ne_2 :

FIGURA 32 – DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA MOLÉCULAS DIATÔMICAS DO SEGUNDO PERÍODO DA TABELA PERIÓDICA



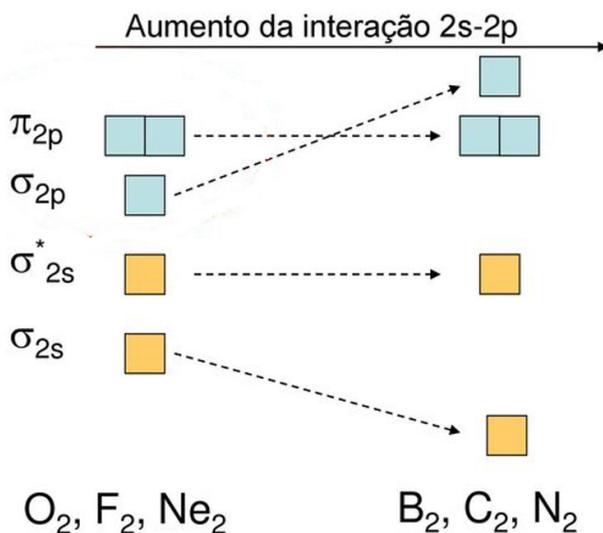
FONTE: Brown et al. (2005, p. 320)

Podemos observar na figura acima que os orbitais 2s possuem MENOR energia que os orbitais 2p. Mesmo o orbital antiligante 2s (σ_{2s}^*) possui menor energia do que o orbital ligante do 2p (σ_{2p}).

A superposição frontal (ou seja, no eixo internuclear, ligação sigma) é feita mais completamente e, por isso, seu orbital molecular σ_{2p} possui menor energia do que os demais ligantes (π_{2p}). O orbital antiligante σ_{2p}^* é mais alto energeticamente do que os antiligantes envolvendo superposições laterais (π_{2p}^*) (BROWN et al., 2005), porém em alguns casos devemos ter cuidado!

Nesse exemplo em que trabalhamos, consideramos que não existe interação entre os orbitais 2s e 2p da molécula, no entanto nem sempre isso acontece. Essa interação irá afetar a energia (ou seja, a posição no diagrama) dos orbitais σ_{2s} e σ_{2p} (ATKINS; SHRIVER, 2003). Eles mudam de posição de tal forma que o σ_{2s} cai em energia e o σ_{2p} sobe, como pode ser observado na figura a seguir:

FIGURA 33 – RESULTADO DA INTERAÇÃO DOS ORBITAIS s E p PARA O DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA



FONTE: Brown et al. (2005, p. 321)

Algumas moléculas que possuem interações s-p pequenas (como o O_2 , F_2 e Ne_2) o diagrama de níveis de energia permanece como o representado na esquerda da figura acima, e para moléculas com interações s-p grandes o diagrama permanece como aquele representado mais à direita da figura, como para as moléculas B_2 , C_2 e N_2 (BROWN et al., 2005).

Outra maneira de representar e resumir este mesmo conteúdo está apresentado na figura a seguir:

FIGURA 34 – RESUMO DO DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA INTERAÇÕES s E p FRACAS E FORTES

Interações 2s-2p grandes			Interações 2s-2p pequenas			
	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
σ_{2p}^*						
π_{2p}^*						
σ_{2p}						
π_{2p}						
σ_{2s}^*						
σ_{2s}						

FONTE: Brown et al. (2005, p. 321)

4.1 CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA E PROPRIEDADES MOLECULARES

Quando colocamos uma substância em contato com um campo eletromagnético, seu comportamento será resultante da distribuição dos seus elétrons. As moléculas que possuem em sua estrutura um ou mais elétrons desemparelhados podem ser atraídas por um campo magnético. Este tipo de fenômeno é chamado de **paramagnetismo**.

As moléculas que não possuem elétrons desemparelhados não sofrem tração por campo eletromagnético. Este fenômeno é chamado de **diamagnetismo** (BROWN et al., 2005).



Para que seu aprendizado seja mais completo, sugiro a leitura dos seguintes artigos:

SUSSUCHI, E. M.; SANTOS, D. O. **Teoria do orbital molecular**, disponível em <http://www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalogo/11024317012017Quimica_Inorganica_I_aula_08.pdf>.

DUARTE, H. A. **Ligações químicas**: ligação iônica, covalente e metálica, química nova na escola, nº 4, 2001.

Além do material escrito, sugiro também que assistam aos seguintes vídeos interessantes:

Tudo Sobre Orbital Molecular#1 De onde vêm os orbitais moleculares? Link: <<https://www.youtube.com/watch?v=mGFU8pYY2ik>>.

Tudo sobre orbitais moleculares #2 Diagrama de moléculas diatômicas homonucleadas. Link: <<https://www.youtube.com/watch?v=LCnnHlDOqFo>>.

Teoria da Ligação de Valência e Teoria do Orbital Molecular... Qual a diferença? Link: <https://www.youtube.com/watch?v=TtREYfqC_SQ>.

MegaQuímica #4 Teoria do Campo Cristalino (Complexos octaédricos/tetraédricos) Link: <<https://www.youtube.com/watch?v=RNY1vLrHtaU&t=1655s>>.

RESUMO DO TÓPICO 3

Neste terceiro tópico, você aprendeu:

- As três teorias de ligação (teoria de ligação de valência, teoria do campo cristalino e teoria do orbital molecular) que nos ajudam a explicar como acontecem as ligações químicas.
- **Teoria da ligação de valência:** a ligação covalente ocorre quando átomos compartilham elétrons. Na teoria de ligação de valência, esse compartilhamento ocorre quando os orbitais contendo os elétrons se superpõem (compartilham uma região no espaço) e a densidade eletrônica (os elétrons dos átomos) se concentra entre os núcleos.
- **Comprimento de ligação:** distância entre os átomos, onde a energia de atração entre núcleos e eletrosferas é igual à força de repulsão entre as eletrosferas.
- **Orbitais híbridos:** quando orbitais atômicos se superpõem para formar OM → Processo de hibridização.
- **Teoria do campo cristalino:** nos diz que a única interação existente entre o íon central e os seus ligantes é puramente eletrostática, pois os ligantes considerados bases de Lewis possuem carga negativa que irão repelir os elétrons do orbital d do metal. Essa aproximação dos ligantes pode se dar de duas maneiras: de maneira frontal dos orbitais (aproximação de maior repulsão) e de maneira entre os lóbulos dos orbitais (aproximação de menor repulsão). Orbitais de maior energia são chamados de e_g e de menor energia t_{2g} .
- **Teoria do orbital molecular:** a descrição dos elétrons em uma ligação química usando funções de onda específicas é chamada de orbital molecular (OM).
- Ocorre o surgimento de orbitais moleculares ligantes (menor energia e maior concentração de elétrons) e os orbitais moleculares antiligantes (maior energia).
- Representamos os orbitais moleculares por um diagrama de níveis de energia. Cada superposição é representada por um quadrado que possui uma determinada quantidade de energia.
- Com os OM podemos ver se uma molécula existe ou não e quantas ligações a mesma possui, através do cálculo da ordem de ligação:
- Ordem de ligação = $\frac{1}{2}$ (número de elétrons ligantes) – (número de elétrons não ligantes).

- Ordem de ligação igual a zero, não existe ligação, igual a 1 é ligação simples, igual a 2 é ligação dupla e igual a 3 é ligação tripla.
- **Paramagnetismo:** moléculas que possuem em sua estrutura um ou mais elétrons desemparelhados podem ser atraídas por um campo magnético.
- **Diamagnético:** as moléculas que não possuem elétrons desemparelhados não sofrem tração por campo eletromagnético.



1 Utilizando a teoria do orbital molecular, desenhe o diagrama de níveis de energia e os elétrons envolvidos para as moléculas de H_2 e Li_2 .

2 Una as duas colunas adequadamente:

- a) Orbitais híbridos
- b) Teoria da ligação de valência
- c) Paramagnético
- d) Diamagnético
- e) Teoria do campo cristalino

- () Teoria que diz que os ligantes são atraídos pelo metal por interação eletrostática.
- () Moléculas com elétrons desemparelhados sendo atraídos em um campo magnético.
- () Moléculas elétrons desemparelhados e sem atração ao campo magnético.
- () Quando orbitais atômicos se superpõem para formar OM.
- () Teoria que está baseada na superposição dos orbitais.

3 Leia atentamente as frases a seguir e complete as lacunas. Em seguida, assinale a alternativa correta que contém as respostas das lacunas:

“ O chamado de _____ ocorre o abaixamento de energia que resulta da soma das duas funções de onda de forma positiva, e é neste orbital onde há concentração maior de elétrons. Já o _____ é o orbital de mais alta energia e menor densidade eletrônica. Os OM podem ser representados a partir do _____.”

- a) Orbital ligante – Orbital antiligante – processo de decaimento de energia.
- b) Orbital antiligante – orbital ligante – diagrama de nível de energia.
- c) Diagrama de nível de energia – orbital ligante - processo de decaimento de energia.
- d) Orbital ligante – orbital antiligante – diagrama de nível de energia.
- e) Orbital antiligante – processo de hibridização – orbital ligante.

REAÇÕES E MECANISMOS EM COMPLEXOS DE COORDENAÇÃO E INTRODUÇÃO QUÍMICA DE ORGANOMETÁLICOS E BIOINORGÂNICA

OBJETIVOS DE APRENDIZAGEM

O estudo desta terceira unidade da disciplina de Química Inorgânica proporcionará a você, acadêmico:

- diferenciar compostos de coordenação lábeis e inertes;
- determinar a constante de estabilidade e suas características;
- conhecer as reações e mecanismos de substituição de ligantes;
- entender as configurações eletrônicas estáveis, nomenclatura e aplicações dos compostos de coordenação;
- compreender a aplicação do conteúdo através dos conhecimentos de bioinorgânica;

PLANO DE ESTUDOS

A Unidade 3 está subdividida em três tópicos. Ao longo de cada um deles, você encontrará figuras, curiosidades, experimentos, dicas, artigos científicos que ajudarão você a ver o conteúdo sempre de forma mais ampla e aplicada ao cotidiano. Sempre no final de cada tópico estará disponível o resumo, juntamente com autoatividades para exercitar o conteúdo aprendido.

TÓPICO 1 – EQUILÍBRIO DE COORDENAÇÃO

TÓPICO 2 – REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO DE LIGANTES

TÓPICO 3 – QUÍMICA DE ORGANOMETÁLICOS E BIOINORGÂNICA



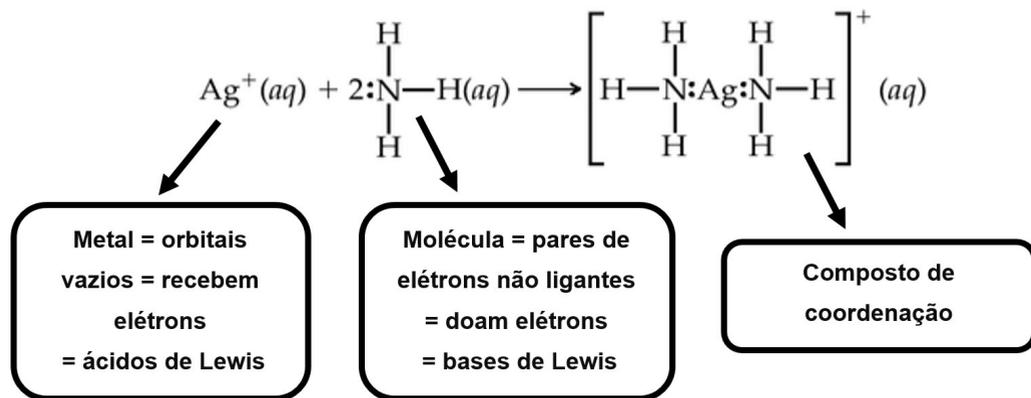
EQUILÍBRIO DE COORDENAÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Na segunda unidade, abordamos a química dos metais de transição, bem como a formação dos compostos de coordenação. Para relembrar: os elementos de transição (ou metais de transição) possuem as características de qualquer metal típico, como boa condução de calor e eletricidade, aparência brilhosa metálica, alguns são moles e outros duros, também são resistentes e dúcteis. Podem ser encontrados na forma isolada ou na forma de liga metálica, e se localizam no centro da tabela periódica, começando pelo grupo 3 ao 12 da tabela periódica (BROWN, 2005).

Já os compostos de coordenação são formados por um **metal ou íon** e **ligantes** (moléculas, átomos ou íons) e sua ligação está baseada no modelo ácido-base de Lewis, conforme mostra a figura a seguir (ATKINS; SHRIVER, 2003; LEE, 2000):

FIGURA 1 – EXEMPLO DE COMPOSTO DE COORDENAÇÃO

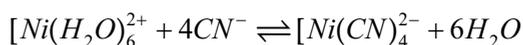


FONTE: Adaptado de Brown et al. (2005, p. 886)

Neste tópico da Unidade 3, outros aspectos da formação dos compostos de coordenação, tais como o equilíbrio químico envolvido e suas características serão abordados.

2 COMPLEXOS LÁBEIS E INERTES

Muitas reações envolvendo compostos de coordenação acontecem quando ocorre a substituição de ligantes (veremos com mais detalhes os mecanismos de reação no Tópico 2). Normalmente, essas reações envolvem o surgimento de cores diferentes para o analista identificar que houve efetivamente a troca dos ligantes. Esse tipo de reação normalmente acontece de forma rápida (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014). Considere o exemplo a seguir:



A velocidade de reação dependerá do íon metálico, mais especificadamente em função do raio iônico do metal e de sua carga. Quanto maior o valor de sua carga e menor for o seu raio, mais fortemente acontecerá a ligação entre metal-ligante. Agora, quanto menor o valor da carga e maior o seu raio, mais fracamente estarão ligados os metais aos ligantes, podendo ser trocados facilmente.



Quanto maior a relação carga/raio, mais forte é a ligação entre metal-ligante, ficando mais difícil a substituição de ligantes.

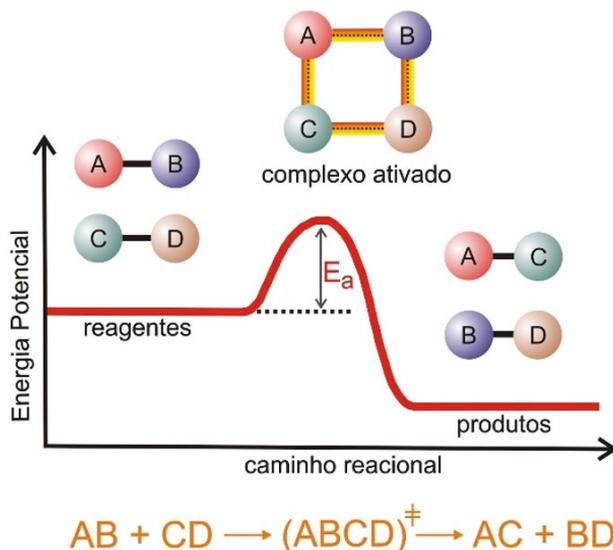
Complexos que reagem de maneira rápida, trocando um ligante pelo outro dentro do tempo de mistura dos reagentes, são classificados como **lábeis**. Compostos que reagem mais lentamente são chamados de **inertes** (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014; HOUSECROFT; SHARPE, 2013).



Compostos que trocam facilmente seus ligantes são chamados de **lábeis** e compostos que trocam com mais dificuldade seus ligantes são chamados de **inertes**.

Para entendermos de maneira simples como ocorre a troca de ligantes, observe a figura a seguir:

FIGURA 2 – GRÁFICO DE ENERGIA POTENCIAL VERSUS CAMINHO REACIONAL



FONTE: Disponível em: <<http://pibidqmcvr.blogspot.com.br/2012/12/as-transformacoesquimicas-e-o-tempo.html>>. Acesso em 13 abr. 2018.

Na parte esquerda da figura, temos os reagentes (duas moléculas AB e CD) e sua respectiva energia. Ao se chocarem para formar uma ligação química, ocorre a formação de um estado de maior energia, chamado de complexo ativado, que é um estado intermediário entre os reagentes e produtos. Neste complexo ativado, as ligações dos reagentes estão sendo enfraquecidas ao mesmo tempo em que novas ligações são formadas. Após a formação das novas ligações, a energia potencial diminui para a formação dos produtos.

A **energia de ativação (E_a)** é a energia necessária para a formação do complexo ativado. Ou seja, se ela for elevada, a reação não ocorre espontaneamente. Quanto mais baixa for a E_a , mais facilmente os produtos serão formados, do ponto de vista energético (ATKINS; JONES, 2012; BROWN, 2005).

Levando este tipo de raciocínio para os compostos de coordenação, um complexo **lável** (velocidade de troca de ligantes rápida) possui uma energia de ativação muito baixa, enquanto um complexo **inerte** possui uma maior energia de ativação para a troca dos ligantes.

Para que os conceitos de labilidade e inércia sejam compreendidos de forma adequada, devemos separar os conceitos em termos de sua cinética e termodinâmica.

A termodinâmica prevê a formação de compostos **estáveis e instáveis**. Estes conceitos estão relacionados com o tempo de existência dos compostos, ou seja, se depois de formados eles permanecerão daquela determinada forma.

Já a cinética relaciona os termos **lábeis e inertes** quando a velocidade de reação está sendo avaliada e não o tempo de existência dos compostos depois de formados.

Por exemplo, a espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{F})]^{2+}$ é muito estável, ou seja, depois de formado não se transforma espontaneamente em outra substância, porém o mesmo composto é classificado como cineticamente lábil, ou seja, em contato com outros ligantes, pode facilmente trocar os ligantes.

Tanto os parâmetros cinéticos, quanto termodinâmicos nos ajudam a compreender o comportamento químico dos compostos de coordenação (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Para ver alguns exemplos desta classificação, observe a figura a seguir:

QUADRO 1 – CONSTANTES DE FORMAÇÃO, VELOCIDADE E CLASSIFICAÇÃO DE ALGUNS COMPLEXOS

Complexo	Constante de formação	Velocidade de trocas	Classificação do complexo	
			Termodinâmica	Cinética
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	10^{30}	Muito alta	Estável	Lábil
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	10^{42}	Muito alta	Estável	Lábil
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	10^{44}	Muito lenta	Estável	Inerte
$[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{4-}$	10^{47}	Muito lenta	Estável	Inerte
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	10^{40}	$T_{1/2} = 1 \text{ min}$	Estável	Inerte

FONTE: Disponível em: <<http://www.ccet.ufrn.br/otom/aula14.pdf>>. Acesso em: 13 abr. 2018.



Lembre-se: Constantes de equilíbrio, como a constante de formação, estão relacionadas com a quantidade de produto sobre a quantidade de reagente. Isso quer dizer que quanto **maior** seu valor, maior é a formação do produto.

Observe o maior valor da constante de formação, como é o caso de $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{4-}$. Esse valor elevado o classifica termodinamicamente como estável, ou seja, se nenhum outro reagente entrar em contato com o complexo, ele permanecerá

na mesma forma por um longo período (estável). Como a velocidade de troca entre ligantes é baixa, ou seja, ao entrar em contato com outros ligantes ele leva muito tempo para realizar a troca, sua classificação cinética é inerte.

Agora observe o composto com a menor constante de formação, o $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Ele também possui uma constante elevada (10^{30}) e por conta disso recebe a classificação termodinâmica de estável, porém, ao entrar em contato com outros ligantes, sua velocidade de troca é elevada, recebendo a classificação cinética de lábil (LEE, 2000).

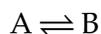
3 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE (FORMAÇÃO) E SUAS CARACTERÍSTICAS

Nós vimos até agora a descrição do que é um composto de coordenação, bem como sua classificação cinética em lábil ou inerte. A partir de agora, estaremos mais interessados nas informações quantitativas da estabilidade de um complexo, ou seja, iremos trabalhar com valores numéricos para definir a sua estabilidade, através do cálculo da constante de estabilidade, também chamada de constante de formação (HARRIS, 2016).

3.1 EQUILÍBRIO QUÍMICO DE FORMAÇÃO

Sabemos que ao misturarmos dois reagentes, a taxa de conversão dos reagentes para os produtos nem sempre se dará de forma integral, ou seja, parte dos reagentes pode permanecer como moléculas dos reagentes enquanto outras moléculas reagem entre si para a formação dos produtos. O que ainda pode acontecer é que por ação externa (temperatura, adição ou remoção de reagentes, pressão) a reação seja forçada a produzir mais moléculas do produto, ou ainda, produtos podem ser convertidos novamente em reagentes. Este tipo de reação é chamado de reação **reversível** e é simbolizado pela dupla seta (\rightleftharpoons).

Considere o exemplo da equação a seguir:



O que essa equação quer nos dizer? Nos diz que a **reação direta** é A se transformando em B ($A \rightarrow B$) e que a **reação inversa** é B se transformando em A ($B \rightarrow A$). Ambas as reações podem acontecer. Se a reação direta for favorecida, teremos mais a presença de B do que de A. Já se a reação inversa for favorecida, teremos mais a presença de A do que de B.

O **conceito de equilíbrio químico** nos diz que duas reações estão em equilíbrio quando a **VELOCIDADE** da reação direta é igual à **VELOCIDADE** da reação inversa. O que isso quer dizer? Isso quer dizer que B é formado na mesma velocidade em que B é decomposto. Visualmente, no laboratório, ao

observarmos uma reação química em equilíbrio nos parecerá que ela estará parada. Mas isso não é verdade. Isso quer dizer que à medida que o produto é formado ele é automaticamente convertido em reagente, e a reação parece estar “parada” (HARRIS, 2016). Desta forma, o equilíbrio químico é classificado como **DINÂMICO**. Para compreender esta denominação, observe a figura a seguir:

FIGURA 3 – ANALOGIA PARA O DINAMISMO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO

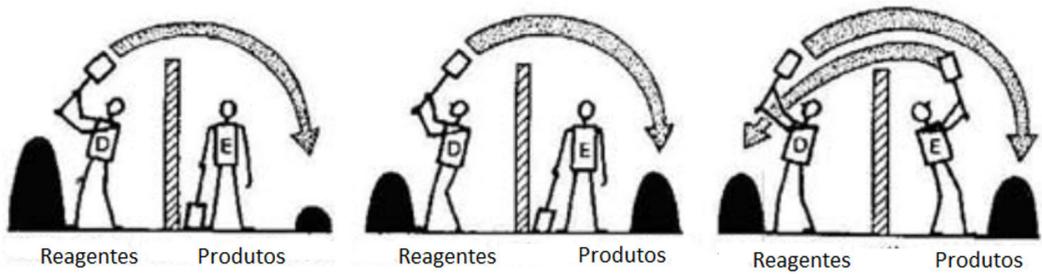


FONTE: Disponível em: <<https://www.centauro.com.br/running/2011/as-possibilidades-da-esteira/>>. Acesso em: 13 abr. 2018.

Observe a figura acima e acompanhe a analogia: a mulher na esteira caminha para frente na mesma VELOCIDADE em que a esteira gira no sentido contrário, fazendo com que a mulher pareça estar parada. Isso não é verdade, tanto a mulher quanto a esteira estão em movimento, porém como a velocidade das duas é igual, observamos externamente a mulher “parada”.

Outro erro comum nos estudos em equilíbrio químico é achar que as quantidades de B e de A necessariamente são iguais. Isso não é verdade, o que é igual é a VELOCIDADE de conversão entre as espécies. Considere a figura a seguir que nos ajudará a compreender esse contexto:

FIGURA 4 – ANALOGIA PARA QUANTIDADE DE REAGENTES E PRODUTOS NO EQUILÍBRIO QUÍMICO



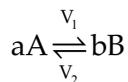
FONTE: Raviolo e Garritz (2008)

Na primeira situação (quadro mais à esquerda) temos os reagentes (D) em maior quantidade se convertendo em produtos (E) a uma determinada velocidade. À medida que a quantidade de E aumenta (quadro do meio), na mesma velocidade, E é novamente convertido em D (quadro da direita). Dessa maneira, fica claro que o equilíbrio não é atingido quando as quantidades de D e E são as mesmas, e sim, quando **as velocidades** de conversão entre produtos e reagentes se tornam as mesmas.

Outra analogia: imagine que você tem 5 reais e seu colega de aula 50 reais. Se vocês atingirem o equilíbrio, ou seja, trocam 1 real por minuto, você ou seu colega acabam com mais dinheiro? Ambos permanecem com a mesma quantidade, pois a cada um minuto eu dou um real para meu colega e ele me devolve um real. Ou seja, as **velocidades** de troca são iguais, independentemente da quantidade de um ou de outro.

Como representar essas quantidades dos reagentes e produtos? A constante que nos ajudará a entender como as concentrações de produtos e reagentes estão distribuídas é chamada de **constante de equilíbrio** (BROWN, 2005; HARRIS, 2016). Como ela é calculada? A partir da lei das velocidades da reação direta e inversa. Acompanhe o raciocínio:

Vimos até aqui que o equilíbrio químico é estabelecido quando a velocidade da reação direta é **igual** à velocidade da reação inversa. Para a equação, temos que:



Onde a e b (minúsculo) são os coeficientes estequiométricos e V_1 é a velocidade da reação direta ($A \rightarrow B$) e V_2 é a velocidade da reação inversa ($B \rightarrow A$). Dessa maneira, se o sistema está em equilíbrio temos que:

$$V_1 = V_2$$

De acordo com a físico-química, a lei da velocidade para qualquer reação é igual à constante de proporcionalidade (k) multiplicada pela concentração **dos reagentes**, onde cada reagente está elevado ao seu coeficiente estequiométrico. Por exemplo, para a reação direta e inversa temos:



Agora que temos a equação de V_1 e V_2 , basta substituí-lo na equação do equilíbrio. Veja:

$$\begin{array}{l} V_1 = V_2 \\ k_1 \cdot [A]^a = k_2 \cdot [B]^b \end{array}$$

Agora vamos isolar as constantes de um lado (passa o k_2 dividindo para a esquerda) e as concentrações de outro (passa o $[A]^a$ dividindo para a direita). Observe:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

A divisão de duas constantes será outra constante, chamada agora de **constante de equilíbrio (K_{eq})**. Ou seja, a constante de equilíbrio será a divisão da concentração dos produtos (ou pressão parcial, se for gás) elevado no seu coeficiente estequiométrico pela concentração dos reagentes, também elevados no seu coeficiente estequiométrico. Veja a representação:

$$K_{eq} = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

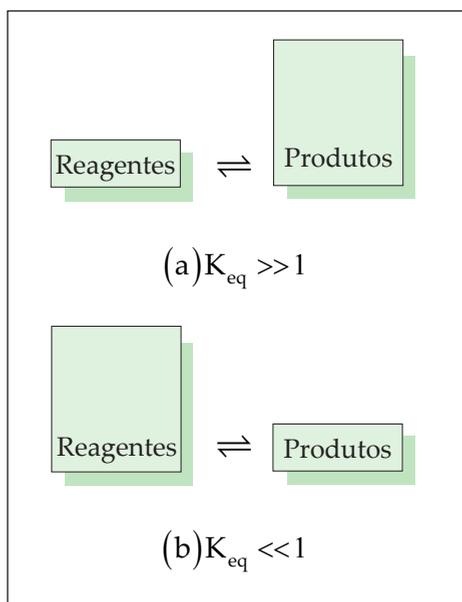
Alguns livros ainda dão o nome para a constante de equilíbrio de K_c quando estivermos trabalhando com concentração (mol.L^{-1}) e K_p quando estivermos trabalhando com gases (pressão normalmente em atm).

O que a ordem de grandeza das constantes de equilíbrio nos informa? As constantes de equilíbrio podem apresentar valores muito grandes, ou muito pequenos e sua grandeza nos ajudará a obter importantes informações sobre a composição dos reagentes e produtos na condição de equilíbrio.

Sabemos que a constante de equilíbrio, tanto em concentração quanto para gases, é uma divisão de produtos sobre reagentes. Para que se tenha uma constante de valor **alto**, é necessário que o numerador (produtos) seja maior que o denominador (reagentes). Isso quer dizer que quando temos um valor numérico de constante de equilíbrio alto, existe maior quantidade de produto formado do que de reagentes.

O contrário também é válido, quando temos um valor de constante de equilíbrio **pequeno**, isso quer dizer que o valor numérico do numerados (produtos) é menor que o valor numérico do denominador (reagentes). Isso quer dizer que quando o valor numérico da constante de equilíbrio é pequeno, existe maior quantidade de reagentes do que de produtos na reação (BROWN, 2005). A figura a seguir mostra a representação do que acabamos de comentar:

FIGURA 5 – GRANDEZA DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO E SUA RELAÇÃO COM OS REAGENTES E PRODUTOS

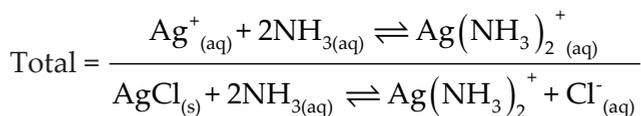


FONTE: Brown et al. (2005, p. 538)

Você deve ter percebido que até o momento não falamos em unidades para a constante de equilíbrio. Isso porque a constante de equilíbrio é adimensional. Isso acontece porque cada valor de concentração ou pressão é dividido por um valor de referência, 1 mol.L^{-1} para concentração e 1 atm para pressão (ATKINS; JONES, 2012; BROWN, 2005).

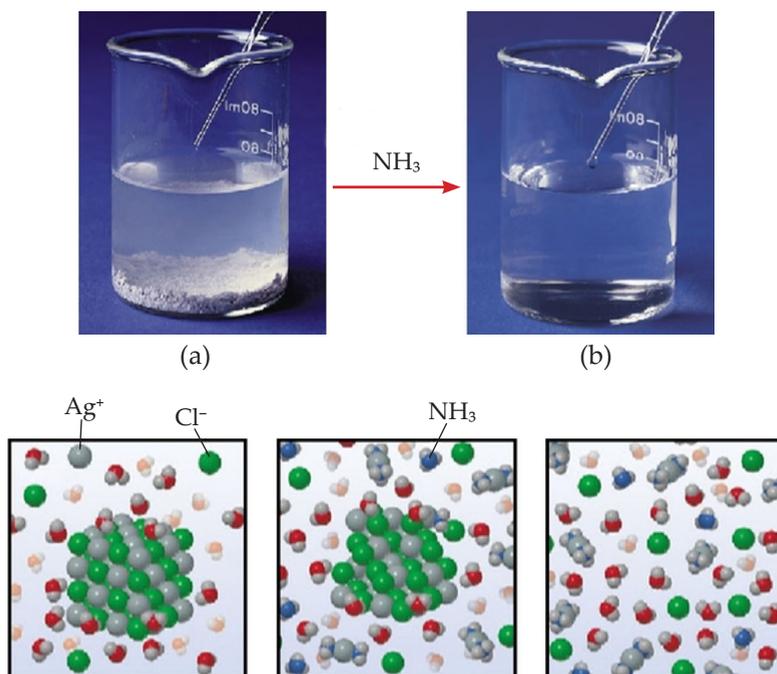
Agora que já entendemos o que é equilíbrio químico e a constante de equilíbrio, podemos voltar e analisar a formação de equilíbrio químico na formação de compostos de coordenação.

O AgCl ($\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$) possui uma constante de equilíbrio igual a $1,8 \times 10^{-10}$. Com um valor tão pequeno de constante, isso quer dizer que muito poucos íons prata e íons cloreto estão em solução, ou seja, a maioria das moléculas está na forma dos reagentes $\text{AgCl}_{(s)}$ porém a situação muda quando adicionamos amônia (NH_3) a esta solução, pois a Ag^+ (ácido de Lewis) interage com a amônia (NH_3 , base de Lewis), deslocando o equilíbrio químico do AgCl no sentido de formação dos produtos. Veja as equações:



A nível microscópico, como esta reação ocorre? Observe atentamente a figura e leia o texto a seguir:

FIGURA 6 – VISÃO MICRO E MACROSCÓPICA DA FORMAÇÃO DE $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$



FONTE: Brown et al. (2005, p. 636)

Como é possível observar na figura, na letra a, temos somente o $\text{AgCl}_{(s)}$ no fundo do béquer, e muito poucos íons em solução. A visão microscópica desta parte aparece logo abaixo, no primeiro quadrado à esquerda da figura. É possível ver o sólido $\text{AgCl}_{(s)}$ na forma cúbica, enquanto pouquíssimos íons e água se encontram em solução.

Quando adicionamos amônia a esta solução, forçamos o $\text{Ag}^+_{(aq)}$ a sair da estrutura sólida e ir para a solução, pela afinidade com a amônia. Com isso, aumentamos a solubilidade do sal AgCl e nova formação do complexo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Como podemos calcular a constante de equilíbrio para este complexo? Pegamos a equação química que dá origem ao complexo $\text{AgCl}_{(s)} + 2\text{NH}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ e escrevemos a constante de equilíbrio:

$$k_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+].[\text{NH}_3]^2}$$

Como esta constante de equilíbrio está envolvendo a formação de um novo composto, seu nome especial para formação de complexos é **constante de formação (k_f)**, algumas vezes também chamada de constante de estabilidade.

$$k_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+].[\text{NH}_3]^2}$$

Veja alguns valores de constantes de formação para íons complexos em água a 25°C:

TABELA 1 – CONSTANTES DE FORMAÇÃO PARA ALGUNS ÍONS METÁLICOS EM ÁGUA A 25°C

Íon complexo	K_f	Equação em equilíbrio
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,7 \times 10^7$	$\text{Ag}^+(aq) + 2\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(aq)$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1×10^{21}	$\text{Ag}^+(aq) + 2\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(aq)$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2,9 \times 10^{13}$	$\text{Ag}^+(aq) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(aq)$
CdBr_4^{2-}	5×10^3	$\text{Cd}^{2+}(aq) + 4\text{Br}^-(aq) \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}(aq)$
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	8×10^{29}	$\text{Cr}^{3+}(aq) + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-(aq)$
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	1×10^3	$\text{Co}^{2+}(aq) + 4\text{SCN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}(aq)$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5×10^{12}	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 4\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(aq)$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	1×10^{25}	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 4\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}(aq)$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1,2 \times 10^9$	$\text{Ni}^{2+}(aq) + 6\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(aq)$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1×10^{35}	$\text{Fe}^{2+}(aq) + 6\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(aq)$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1×10^{42}	$\text{Fe}^{3+}(aq) + 6\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(aq)$

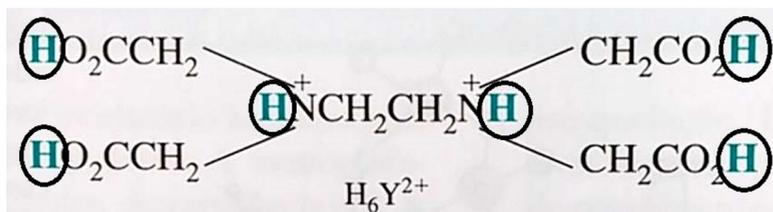
FONTES: Brown et al. (2005, p. 636)

Podemos resumir da seguinte maneira: a constante de formação será a razão entre o complexo formado (produtos) sobre os íons (reagentes, metal e ligante) na sua forma livre.

No entanto, em alguns valores de pH, ligantes multidentados, como o EDTA, podem alterar a quantidade disponível na sua forma livre e isso deve ser levado em consideração.

Mas por que isso acontece? O EDTA é um ligante hexaprótico, ou seja, possui seis hidrogênios ionizáveis. Esses hidrogênios são responsáveis pela ligação e formação do quelato. Dessa forma, ao alterarmos o pH, estamos alterando o número de hidrogênios disponíveis dentro da molécula de EDTA, destacados na figura a seguir (HARRIS, 2016). Simbolizamos o EDTA hexaprótico como H_6Y^{2+} , veja a figura que mostra essa representação:

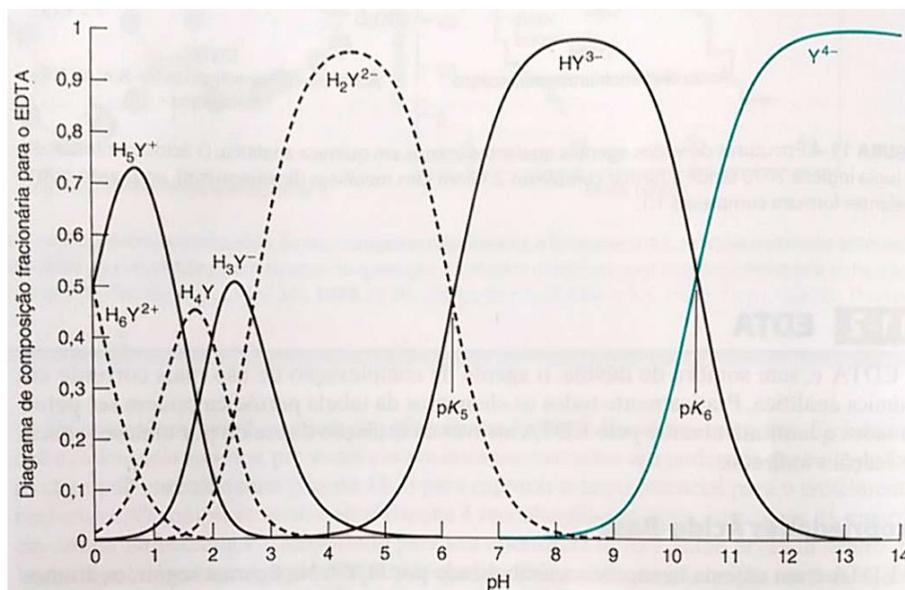
FIGURA 7 – ESTRUTURA DO EDTA HEXAPRÓTICO



FONTE: Harris (2016, p. 254)

Para compreender como o EDTA está protonado em cada valor de pH, observe atentamente a figura a seguir:

FIGURA 8 – COMPOSIÇÃO DO EDTA CONFORME VALORES DE pH



Fonte: Harris (2016, p. 254)

Como podemos interpretar essa figura? Comecemos pelo $\text{pH} = 0$. Nesse ponto nós temos o EDTA totalmente protonado, ou seja, na forma H_6Y^{2+} .

Ao aumentarmos o pH (deslocar para a direita no eixo x), a forma H_6Y^{2+} começa a diminuir (começa a perder um próton, H) para aumentar a formação da forma H_5Y^+ , onde ocorreu a perda de um H, até próximo de $\text{pH} = 1$.

De 1 a 2 nós temos a diminuição da forma H_5Y^+ (perda de mais um H) e o aumento da forma H_4Y , tendo seu ápice próximo a $\text{pH} = 2$.

Entre $\text{pH} = 2$ e 3 ocorre a diminuição da forma H_4Y (perda de mais um H) e o aumento da forma H_3Y^- , tendo seu ápice próximo a $\text{pH} = 2,5$.

Entre pH 3 e 7 ocorre o aumento da forma H_2Y^{2-} que possui apenas dois prótons em sua estrutura, tendo seu ápice próximo a 4,5.

Entre pH 6 e 12 ocorre o aumento da forma HY^{3-} que possui em sua estrutura apenas um próton, tendo seu ápice em aproximadamente 8,5.

Por fim, a desprotonação total, ou seja, a perda de todos os hidrogênios ionizáveis ocorre a partir de pH 11, com ápice de formação Y^{4-} a partir de pH 12.

A forma totalmente desprotonada (Y^{4-}) é a forma em que o ligante consegue atuar para a formação de um quelato. Então, para cada valor de pH devemos saber a fração de moléculas em que a forma Y^{4-} está livre (HARRIS, 2016).

Assim, sempre que estivermos trabalhando com EDTA, devemos levar em consideração o valor de pH em que o ligante está inserido. Cada pH resultará em um valor de α (fração livre da forma Y^{4-}) e o mesmo deve ser multiplicado pela constante de equilíbrio. Quando fazemos isso, a constante de equilíbrio recebe o nome de **constante de equilíbrio condicional (K_f')** (ATKINS; JONES, 2012; HARRIS, 2016).

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} \cdot K_f$$

Os valores de $\alpha_{Y^{4-}}$ podem ser encontrados na figura a seguir:

FIGURA 9 – VALORES DE $\alpha_{Y^{4-}}$ PARA CADA pH

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	$1,3 \times 10^{-23}$
1	$1,4 \times 10^{-18}$
2	$2,6 \times 10^{-14}$
3	$2,1 \times 10^{-11}$
4	$3,0 \times 10^{-9}$
5	$2,9 \times 10^{-7}$
6	$1,8 \times 10^{-5}$
7	$3,8 \times 10^{-4}$
8	$4,2 \times 10^{-3}$
9	0,041
10	0,30
11	0,81
12	0,98
13	1,00
14	1,00

FONTE: Harris (2016, p. 255)

Por exemplo:

A constante de formação para o Cálcio-EDTA é $4,46 \times 10^{10}$. Qual é o valor da constante de equilíbrio condicional para $\text{pH} = 6$?

$$\begin{aligned} K_f' &= \alpha_{Y^{4-}} \cdot K_f \\ K_f' &= (1,8 \times 10^{-5}) \cdot (4,46 \times 10^{10}) \\ K_f' &= 8,04 \times 10^5 \end{aligned}$$

4 CURIOSIDADE

Como o equilíbrio de complexação está relacionado com a sua saúde? Quando ocorre a intoxicação por metais pesados, um dos tratamentos é a inserção de um ligante para formar um complexo com este metal e, posteriormente, ser excretado pelo corpo.

Mas como pode acontecer essa contaminação? Através da ingestão desses metais em atividades mineiras, vulcânicas, combustão fóssil, entre outros. A via de ingestão normalmente é oral, através de ingestão de líquidos ou alimentos ou pelo ar, ao inalar ar ou poeiras contaminadas.

Alguns metais são considerados essenciais à vida, sendo necessária a ingestão dos mesmos através dos alimentos (cobre, ferro, magnésio, zinco). Porém, alguns metais são extremamente tóxicos ao organismo, mesmo em pequenas quantidades (cádmio, chumbo, mercúrio e arsênio).

O organismo humano possui um sistema de defesa, que muitas vezes é bastante eficiente contra substâncias estranhas. No entanto, estes mecanismos de defesa podem não ser totalmente eficientes contra a contaminação de metais pesados. É necessária a inserção de uma molécula capaz de “sequestrar” estes elementos do organismo, para posterior excreção.

Um famoso ligante utilizado nos tratamentos contra intoxicação de metais é o EDTA. Este agente quelante, por apresentar ampla seletividade, pode ser utilizado para a quelação de diferentes metais com elevada eficiência (apresenta elevada constante de formação). Isso também quer dizer que ele pode complexar metais essenciais à vida, como é o caso do zinco. Isso pode ser resolvido ao administrar um suplemento de minerais essenciais após a aplicação do ligante no organismo.

FONTE: SÁ, H. J. O. **Agentes quelantes com utilização terapêutica**, 2013 (Dissertação), Mestrado em Ciências Farmacêuticas, Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal. Disponível em: <http://bdm.unb.br/bitstream/10483/13855/1/2016_GustavodeQueirozCampos.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

5 EXPERIMENTO: GALINHO DO TEMPO

Com este experimento, você será capaz de entender como funciona a química do galinho do tempo e como ele atua para realizar a previsão do tempo. Veja a seguir os materiais necessários e bom experimento!

MATERIAIS E REAGENTES

- Galinho da chuva.
- Secador de cabelo.
- Frasco borrifador de água.
- Frasco com galinho em ambiente úmido.
- Frasco com galinho em ambiente seco.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Borrifar água no galinho da chuva e observar a cor dele.
- Com auxílio do secador, assoprar ar quente sobre o galinho e observar a cor.
- Registrar a mudança de cor e em que ambiente estava.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O galinho do tempo é um material feito normalmente de plástico, e está revestido de um material umedecido com uma solução de cloreto de cobalto (CoCl_2), com posterior secagem.

Quando o cloreto de cobalto é exposto ao ambiente úmido (com elevada quantidade de água, como ao borrifar), ele apresenta uma coloração rosada. Isso ocorre pela hidratação da molécula $\rightarrow \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Para revertermos o processo, aquecemos o galinho com o secador (retiramos assim a água), deixando-o na forma desidratada $\rightarrow \text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que possui a coloração azul.

Quando o tempo está para chuva, o ambiente fica mais úmido, possuindo assim mais moléculas de água em contato com o galinho, tornando-o rosa. Quando o tempo está seco e não há previsão de chuva, o cloreto de cobalto perde as suas moléculas de água, ficando na coloração azul. Veja a reação que nos auxilia a entender o que acontece:



CAMPOS, Q. Uma proposta de experimentos demonstrativo – investigativos para o ensino de equilíbrio químico, 2016 (trabalho de conclusão de curso), Universidade de Brasília, Brasília, Distrito Federal, Brasil. Disponível em <http://bdm.unb.br/bitstream/10483/13855/1/2016_GustavodeQueirozCampos.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2018.

RESUMO DO TÓPICO 1

Neste primeiro tópico, você aprendeu que:

- Dentro de um complexo, os ligantes podem sofrer trocas através de reações químicas.
- Esta troca está intimamente ligada com o raio do metal.
- Compostos que trocam facilmente seus ligantes são chamados de **lábeis** e compostos que trocam com mais dificuldade seus ligantes são chamados de **inertes**.
- Para que os conceitos de labilidade e inércia sejam compreendidos de forma adequada, devemos separar os conceitos em termos de sua cinética e termodinâmica: A termodinâmica prevê a formação de compostos **estáveis** e **instáveis**. Estes conceitos estão relacionados com o tempo de existência dos compostos, ou seja, se depois de formados eles permanecerão daquela determinada forma. Já a cinética relaciona os termos **lábeis** e **inertes** quando a velocidade de reação está sendo avaliada e não o tempo de existência dos compostos depois de formados.
- A energia de ativação (E_a) é a energia necessária para a formação do complexo ativado. Ou seja, se ela for elevada, a reação não ocorre espontaneamente. Quanto mais baixa for a E_a , mais facilmente os produtos serão formados, do ponto de vista energético.
- Constantes de equilíbrio, como a constante de formação, estão relacionadas à quantidade de produto sobre a quantidade de reagente. Isso quer dizer que quanto maior seu valor, mais é a formação do produto.
- O **conceito de equilíbrio químico** nos diz que duas reações estão em equilíbrio quando a **VELOCIDADE** da reação direta é igual à **VELOCIDADE** da reação inversa. O que isso quer dizer? Isso quer dizer que B é formado na mesma velocidade em que B é decomposto.
- O equilíbrio é classificado como dinâmico: à medida que o produto é formado, ele é automaticamente convertido em reagente, e a reação parece estar “parada”.
- O equilíbrio é atingindo, não necessariamente quando as concentrações entre reagentes e produtos são iguais.
- A constante que nos ajudará a entender como as concentrações de produtos e reagentes estão distribuídas é chamada de **constante de equilíbrio**.

- A constante de equilíbrio será a divisão da concentração dos produtos (ou pressão parcial se for gás) elevado no seu coeficiente estequiométrico pela concentração dos reagentes, também elevados no seu coeficiente estequiométrico:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a}$$

- Alguns livros ainda dão o nome para a constante de equilíbrio de K_c quando estivermos trabalhando com concentração (mol.L^{-1}) e K_p quando estivermos trabalhando com gases (pressão normalmente em atm).
- Quando temos um valor numérico de constante de equilíbrio **alto**, existe maior quantidade de produto formado do que de reagentes.
- Quando temos um valor de constante de equilíbrio **pequeno**, existe maior quantidade de reagentes do que de produtos na reação.
- A constante de equilíbrio é **adimensional**. Isso acontece porque cada valor de concentração ou pressão é dividido por um valor de referência, 1 mol.L^{-1} para concentração e 1 atm para pressão.
- Quando a constante de equilíbrio está envolvendo a formação de um novo composto, seu nome especial para formação de complexos é **constante de formação (k_f)**, algumas vezes também chamada de constante de estabilidade.
- A constante de formação será a razão entre o complexo formado (produtos) sobre os íons (reagentes, metal e ligante) na sua forma livre. No entanto, em alguns valores de pH, ligantes multidentados, como o EDTA, podem alterar a quantidade disponível na sua forma livre e isso deve ser levado em consideração.
- Sempre que estivermos trabalhando com EDTA, devemos levar em consideração o valor de pH em que o ligante está inserido. Cada pH resultará em um valor de α (fração livre da forma Y^{4-}) e o mesmo deve ser multiplicado pela constante de equilíbrio. Quando fazemos isso, a constante de equilíbrio recebe o nome de **constante de equilíbrio condicional (K_f')**.

$$K_f' = \alpha_{\text{Y}^{4-}} \cdot K_f$$



1 (UFAC) - Uma reação atinge o equilíbrio químico:

I- Quando não há mais reagentes, somente produtos.

II- Quando as concentrações dos reagentes são iguais às concentrações dos produtos.

III- Quando a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa.

IV- Quando as concentrações de reagentes e produtos se tornam constantes.

V- Quando não existe mais reação química.

As afirmações corretas são:

a) I e II.

b) II e III.

c) III e IV.

d) IV e V.

e) III e V.

2 (FUVEST- SP) - Um recipiente fechado de 1 litro, contendo inicialmente, à temperatura ambiente, 1 mol de I_2 e 1 mol de H_2 , é aquecido a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Com isto, estabelece-se o equilíbrio: $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 HI_{(g)}$ cuja constante é igual a $1,0 \times 10^2$. Qual a concentração, em mol.L^{-1} , de cada uma das espécies $H_{2(g)}$, $I_{2(g)}$ e $HI_{(g)}$ nessas condições?

a) 0, 0, 2.

b) 1, 1, 10.

c) 1/6, 1/6, 5/3.

d) 1/6, 1/6, 5/6.

e) 1/11, 1/11, 10/11.

3 Diferencie compostos estáveis, instáveis, inertes e lábeis.

4 Analise o quadro a seguir e informe qual o complexo que é formado em maior quantidade e justifique a sua resposta:

Complexos	K_f
Ag-EDTA	$2,1 \cdot 10^7$
Mg-EDTA	$4,9 \cdot 10^8$
Cu-EDTA	$6,3 \cdot 10^{18}$
Al-EDTA	$1,3 \cdot 10^{16}$
V-EDTA	$7,9 \cdot 10^{25}$

5 (FEI-SP) Em um recipiente de volume V ocorre a seguinte reação de equilíbrio em fase gasosa: $1A + 1B \rightleftharpoons 2C$. No início são colocados 6,5 mols de cada reagente e após atingido o equilíbrio, restaram 1,5 mols de cada reagente. A constante de equilíbrio (K_c) é igual a:



- a) 45 V .
- b) 22,2 V .
- c) 44,4 V^2 .
- d) 44,4.
- e) 2,2 V .



REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO DE LIGANTES

1 INTRODUÇÃO

Os primeiros cientistas que trabalharam com compostos de coordenação não conheciam muito sobre sua estrutura, porém realmente sabiam como deveriam sintetizá-los.

Neste tópico avaliaremos as reações que acontecem aos compostos de coordenação. As reações destes tipos de compostos podem ser avaliadas e interpretadas como outra reação qualquer. Por exemplo, os conceitos de energia de ativação, complexo ativado, impedimento estérico, entre outros.

Algumas características são especiais dessas reações, como a geometria de diferentes complexos e as possibilidades de arranjo entre os átomos que esta geometria proporciona, e os metais proporcionam uma diferente reatividade para cada tipo de complexo (HOUSECROFT; SHARPE, 2013; ATKINS; SHRIVER, 2003).

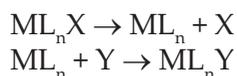
Assim iremos avaliar os seguintes tipos de mecanismo: dissociativo, associativo, de esfera interna e externa, substituição em octaedros e quadrados planares.

2 MECANISMO DISSOCIATIVO

O mecanismo dissociativo, como em qualquer reação química, envolve a quebra de uma ligação e a liberação de um dos constituintes da molécula. No caso dos compostos de coordenação, uma reação do tipo dissociativa, o composto de coordenação perde um ou mais ligantes. Observe a reação genérica: $ML_nX \rightarrow ML_n + X$, onde o ligante X se dissocia do complexo. Veja alguns exemplos:

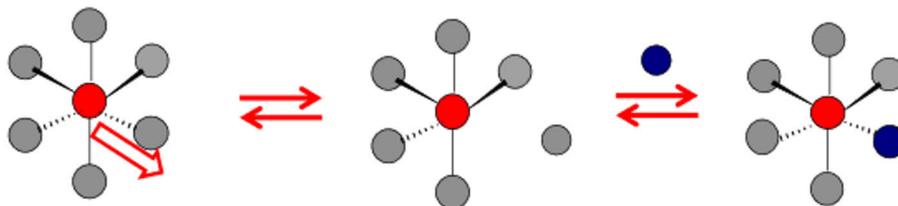


Normalmente, após este tipo de reação, ocorre a inserção de um novo ligante, por exemplo, o ligante imaginário Y (MIESSLE; FISCHER; TARR; 2014). Temos:



Uma figura que nos ajuda a entender esse processo de forma visual se encontra a seguir:

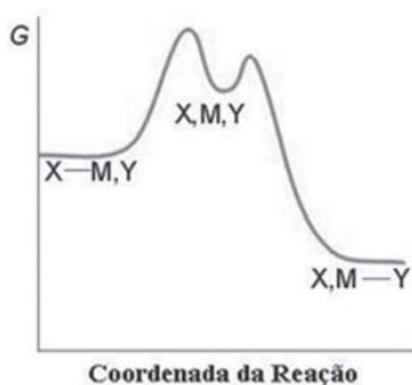
FIGURA 10 – MECANISMO DISSOCIATIVO DE COMPLEXOS



FONTE: Disponível em: <<https://arcestariufs.files.wordpress.com/2014/12/seminario-7.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2018

Podemos representar o mecanismo cinético em termos da energia de ativação desta reação através da figura a seguir:

FIGURA 11 – MECANISMO DISSOCIATIVO DE COMPLEXOS

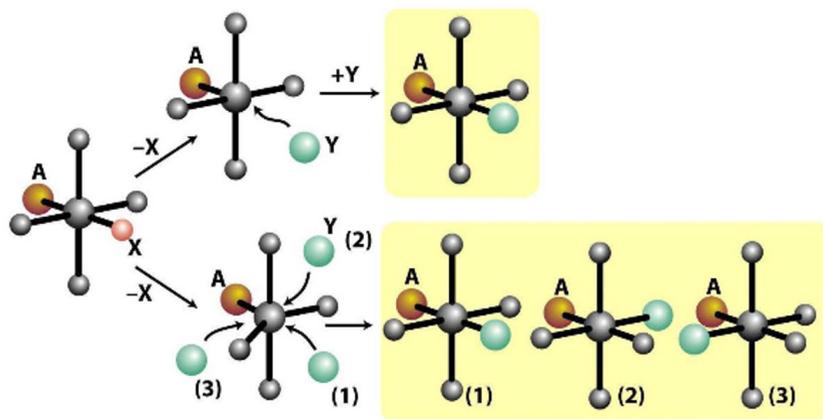


FONTE: Disponível em: <http://www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalago/10454304102012Quimica_de_Coordenacao_Aula_9.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Quem comanda a entrada do novo ligante será o **impedimento estérico**, ou seja, cada molécula do ligante ocupa um certo volume espacial, e isso pode ajudar ou atrapalhar na hora de formar a ligação com o metal. Ligantes volumosos ficam mais impedidos de chegar próximo ao metal que já possua um determinado número de ligantes.

Quando um ligante se dissocia de um composto de coordenação, e outro estericamente compatível (ou seja, de tamanho adequado) toma o seu lugar, dependendo de onde ele se encaixa na molécula, pode alterar sua estereoquímica (LEE, 2000; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014). Veja a seguir a figura:

FIGURA 12 – ESTEREOQUÍMICA DOS COMPOSTOS FORMADOS POR DISSOCIAÇÃO



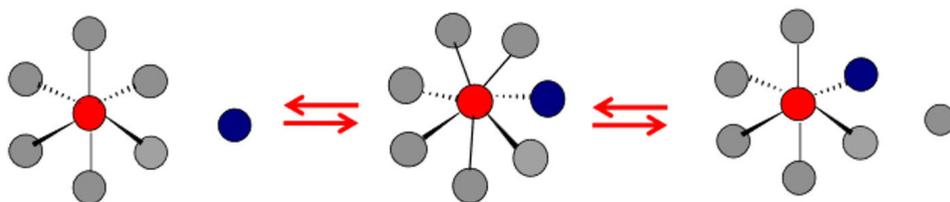
FONTE: Disponível em: <<https://arcestariufs.files.wordpress.com/2014/12/seminario-7.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Podemos observar duas situações nesta figura, onde o elemento x irá dissociar-se de duas maneiras: A primeira (parte superior), apenas um elemento Y entra na estrutura na mesma posição do elemento x, configurando a possibilidade número 1. Agora, quando o elemento Y ataca espaços entre outros elementos (parte inferior), a configuração da molécula pode se alterar, formando as possibilidades de número 2 e 3.

3 MECANISMO ASSOCIATIVO

O mecanismo associativo, um ligante se aproxima do complexo e forma um composto intermediário com número de coordenação maior. O próximo passo é a saída do ligante que já pertencia ao complexo. Veja a figura a seguir que ilustra o processo:

FIGURA 13 – MECANISMO DE ASSOCIAÇÃO

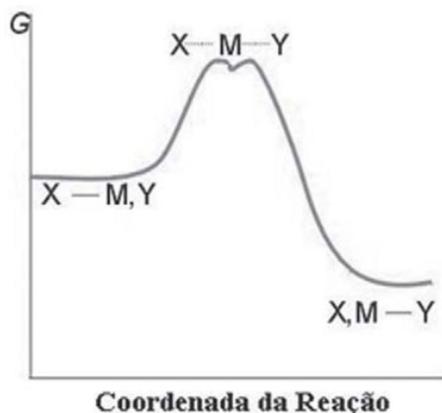


FONTE: Disponível em: <<https://arcestariufs.files.wordpress.com/2014/12/seminario-7.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Observe na figura anterior que o ligante a ser inserido, ao contrário do processo dissociativo, entra primeiro na estrutura para formar um composto intermediário, e somente depois de sua entrada é que ocorre a eliminação de um ligante que já estava na estrutura (LEE, 2000; ATKINS; SHIRVER, 2003).

Observe na figura a seguir o perfil de reação para o mecanismo associativo:

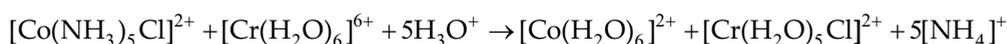
FIGURA 14 – COORDENADA DE REAÇÃO PARA O MECANISMO ASSOCIATIVO



FONTE: Disponível em: <http://www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalogo/10454304102012Quimica_de_Coordenacao_Aula_9.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

4 MECANISMO DE ESFERA INTERNA E EXTERNA

Em 1953, Henry Taube apresentou a seguinte equação:



Podemos observar que há troca dos ligantes do cobalto (amônia e cloro por moléculas de água) e para o cromo a troca de água por um átomo de cloro.

Como os complexos de cobalto e cromo são inertes, eles não poderiam perder e receber o íon cloro de forma normal, o mesmo deveria estar envolvido em algum tipo de troca simultânea.

Este tipo de mecanismo ocorre quando as reações envolvendo complexos utilizam reações de oxirredução, ou seja, envolvem troca de elétrons entre os complexos. Quando as duas moléculas são ligadas através de um ligante em comum, no qual um elétron é transferido, o nome do mecanismo é de **esfera interna**. Quando esta troca de elétrons ocorre em esferas de coordenação separadas, o nome do mecanismo é de **esfera externa** (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

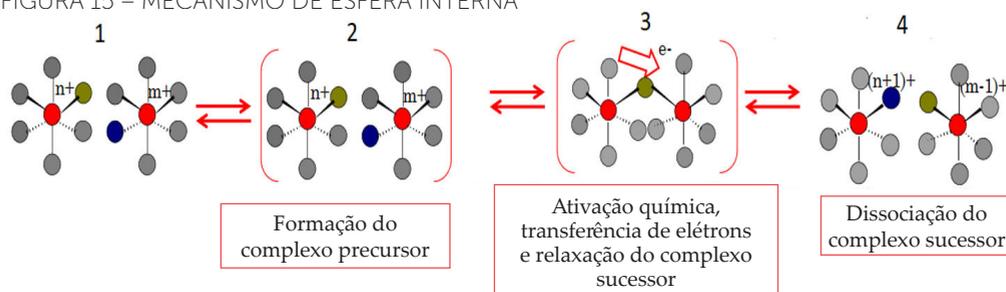
A reação de **esfera interna** utiliza o fenômeno chamado de tunelamento e ela ocorre em três etapas:

1. Reação de substituição que torna o oxidante e o redutor ligados por uma ponte de ligante.

- Transferência de elétrons, acompanhada de transferência de ligantes.
- Separação dos produtos.

Para compreender melhor como este mecanismo de esfera interna funciona, observe a figura a seguir:

FIGURA 15 – MECANISMO DE ESFERA INTERNA

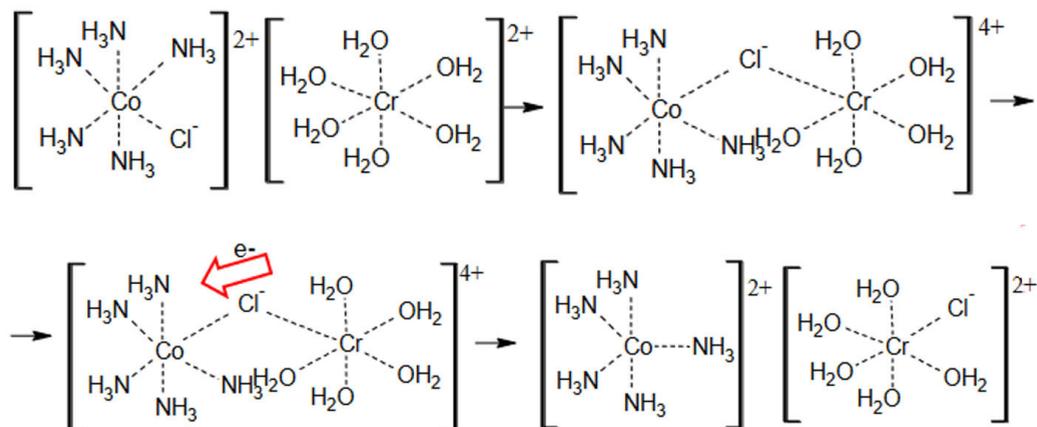


FONTE: Adaptado de: <<https://arcestariufs.files.wordpress.com/2014/12/seminario-7.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Vamos analisar a figura anterior. Na Etapa 1 ocorre a aproximação dos reagentes para a futura interação e ligação química. Na Etapa 2, ocorre o tunelamento, ou seja, forma-se uma ponte entre os dois ligantes. Na Etapa 3, ocorre a efetiva transferência de elétrons e troca de ligantes. Na Etapa 4, ocorre a separação dos produtos formados (HOUSECROFT; SHARPE, 2013; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Observe um exemplo mais aplicado, ilustrado na figura a seguir, que apresenta a equação ilustrada anteriormente:

FIGURA 16 – EXEMPLO DE MECANISMO DE ESFERA INTERNA

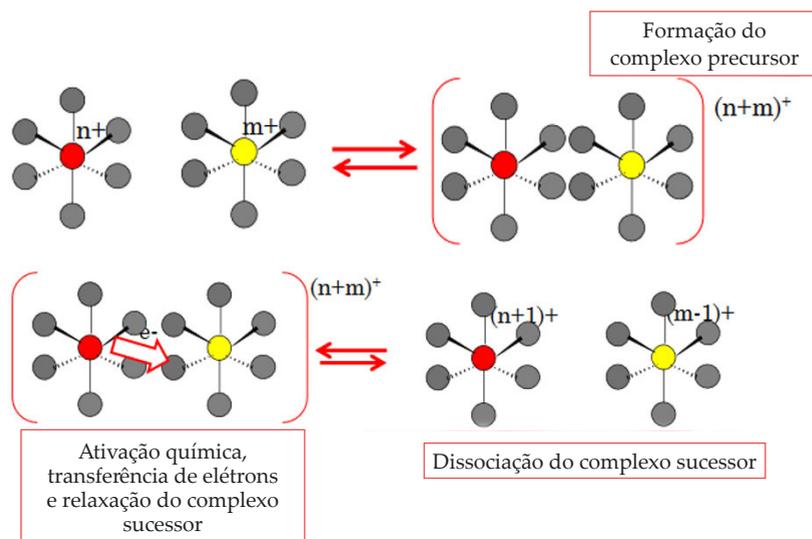


FONTE: Adaptado de: <<https://arcestariufs.files.wordpress.com/2014/12/seminario-7.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Observe que em um primeiro momento, os dois reagentes se aproximam, para formar o tunelamento. Após a formação da ponte, elétrons são trocados, ilustrados pela flecha. Após a troca, os produtos formados se separam.

Já o mecanismo de **esfera externa** une os átomos dos ligantes e a transferência de elétrons ocorre na esfera externa de coordenação. Este tipo de mecanismo acontecerá quando ambos os lados da equação química são idênticos. Nestes exemplos, a troca de elétrons ocorre de forma simultânea, podendo ser chamada de reação de autotroca em alguns livros (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014). Observe a figura a seguir para compreender melhor este tipo de mecanismo:

FIGURA 17 – MECANISMO DE ESFERA EXTERNA



FONTE: Disponível em: <<https://arcestariufs.files.wordpress.com/2014/12/seminario-7.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2018

5 MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO EM OCTAEDROS

O mecanismo de substituição ocorre em uma única etapa, onde o nucleófilo (Y, que tende a **receber** elétrons) entra na esfera de coordenação e o grupo abandonador (X, o elemento que será retirado da estrutura) deixa a mesma. Neste caso ocorre a formação de um **estado de transição** (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Observe a figura a seguir que ilustra esse mecanismo:

FIGURA 18 – MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO



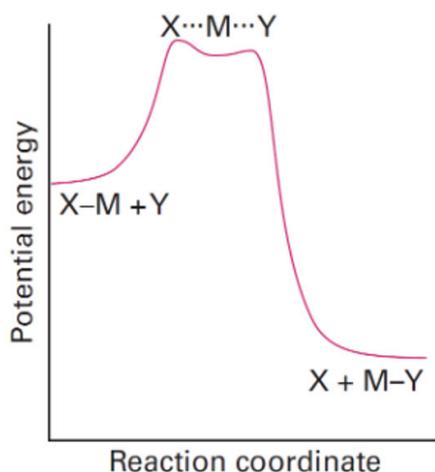
FONTE: Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/frxavier/materiais/Aula_7___Reatividade_de_complexos___Aspectos_Cin_ticos.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Podemos ver, na figura anterior, o reagente (possuindo X em sua estrutura, o grupo abandonador), com posterior formação do estado de transição, onde, ao mesmo tempo em que a ligação M-X é rompida, a ligação M-Y é formada. Quando o processo termina, temos a formação do produto (ATKINS; SHRIVER, 2003; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Como diferenciar um mecanismo associativo de um de substituição? Quando temos um intermediário passível de ser determinado experimentalmente, estamos trabalhando com um mecanismo associativo. Quando isso não pode ser realizado, estamos trabalhando com um mecanismo substitutivo.

Observe a figura a seguir que apresenta o caminho deste tipo de reação, onde não há formação de composto intermediário e, sim, a formação de um estado intermediário.

FIGURA 19 – CAMINHO DE REAÇÃO PARA O MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO



FONTE: Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/frxavier/materiais/Aula_7___Reatividade_de_complexos___Aspectos_Cin_ticos.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

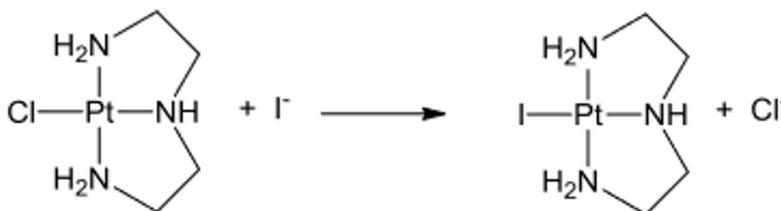
Complexos do tipo octaédricos ocorrem em grande número e com variados tipos de metais, e, portanto, diferentes tipos de NOX. Assim, é natural

esperarmos que diferentes tipos de mecanismos possam ser encontrados para este tipo de estrutura.

No entanto, a maioria destes tipos de compostos reage via substituição. O critério mais fundamental do estudo deste tipo de mecanismo para compostos octaédricos é avaliar se o mecanismo está ocorrendo via associativa ou dissociativamente (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Mecanismo de forma associativa: neste tipo de mecanismo, a velocidade de reação é muito dependente do tipo de nucleófilo que está entrando na esfera de coordenação. Considere a seguinte figura:

FIGURA 20 – REAÇÃO ASSOCIATIVA



FONTE: Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/frxavier/materiais/Aula_7___Reatividade_de_complexos___Aspectos_Cin_ticos.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Nesta reação, ao trocarmos o iodo por bromo, a reação aumenta a velocidade em 10x, comprovando a dependência do tipo de nucleófilo, sendo esta uma etapa determinante para a formação dos produtos.

Mecanismo de forma dissociativa: neste tipo de mecanismo, a velocidade de reação é pouco dependente do tipo de nucleófilo que está entrando na esfera de coordenação, porém é extremamente dependente do grupo abandonador. Portanto, quanto maior a tendência do grupo abandonador em sair da estrutura, maior é a velocidade de reação (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).



A substituição ocorrerá de maneira **associativa** quando a velocidade de reação for dependente do nucleófilo. Quando a velocidade de reação for dependente do grupo abandonador, a substituição ocorrerá de maneira **dissociativa**.

Outro efeito que pode alterar a velocidade de reação para compostos octaédricos é o impedimento estérico. Complexos com ligantes fortemente impedidos, ou seja, ligantes volumosos, acontecem preferencialmente via dissociação. Isso é um comportamento lógico, uma vez que o mecanismo dissociativo envolve a saída do grupo abandonador primeiro, e isso em compostos impedidos estericamente favorece a aproximação de um nucleófilo.

Como saber o efeito estérico de um ligante? Normalmente, isso é realizado através da medida do ângulo do cone formado ao redor de uma molécula. Quanto maior este ângulo, maior é o impedimento estérico do ligante. Veja alguns exemplos na tabela a seguir:

TABELA 2 – ÂNGULO DE CONE PARA ALGUNS LIGANTES

Ligand	$\theta/^\circ$	Ligand	$\theta/^\circ$
CH ₃	90	P(OC ₆ H ₅) ₃	127
CO	95	PBu ₃	130
Cl, Et	102	PEt ₃	132
PF ₃	104	η^5 -C ₅ H ₅ (Cp)	136
Br, Ph	105	PPh ₃	145
I, P(OCH ₃) ₃	107	η^5 -C ₅ Me ₅ (Cp*)	165
PMe ₃	118	2,4Me ₂ C ₅ H ₃	180
<i>t</i> -Butyl	126	P(<i>t</i> -Bu) ₃	182

FONTE: Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/frxavier/materiais/Aula_7___Reatividade_de_complexos___Aspectos_Cin_ticos.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Outra maneira de acelerar a velocidade de reação em compostos octaédricos é inserindo ao meio reacional hidroxila, OH⁻, proveniente de compostos básicos. Isso ocorre quando ligantes ácidos estão presentes, perdendo seus prótons facilmente para a hidroxila, estabilizando o estado de transição. (LEE, 2000; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

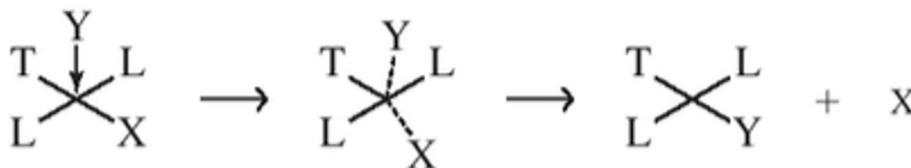
6 MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO EM QUADRADOS PLANARES

As reações de substituição em complexos quadrados planares possuem a mesma configuração que os reagentes, apenas com a diferença de que entrou o ligante em sua estrutura primeiro e posteriormente saiu o grupo abandonador.

As velocidades variam bastante, dependendo do tipo de ligante a ser inserido e também a facilidade do grupo abandonador em sair da estrutura, normalmente de maneira associativa (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Observe na figura a seguir a demonstração do que acabamos de discutir:

FIGURA 21 – SUBSTITUIÇÃO EM COMPLEXOS QUADRADOS PLANARES

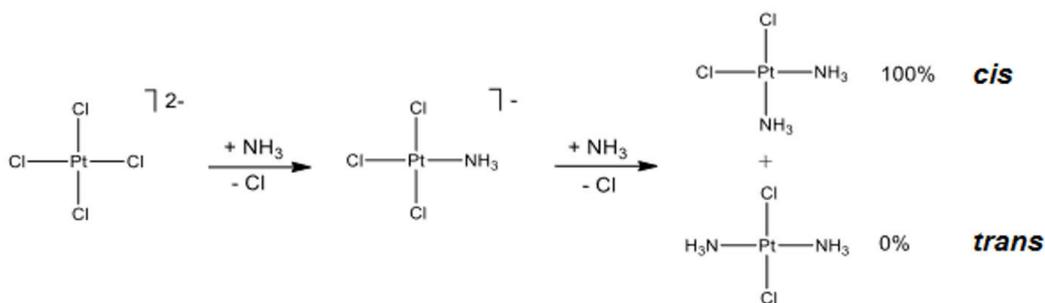


FONTE: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

7 EFEITO TRANS

Para estudarmos este efeito tão importante, iremos utilizar moléculas com ampla utilização, como a platina. Veja na figura a seguir complexo $[PtCl_4]^{2-}$ e as reações sucessivas de substituição de ligantes Cl por ligantes amino (NH_3):

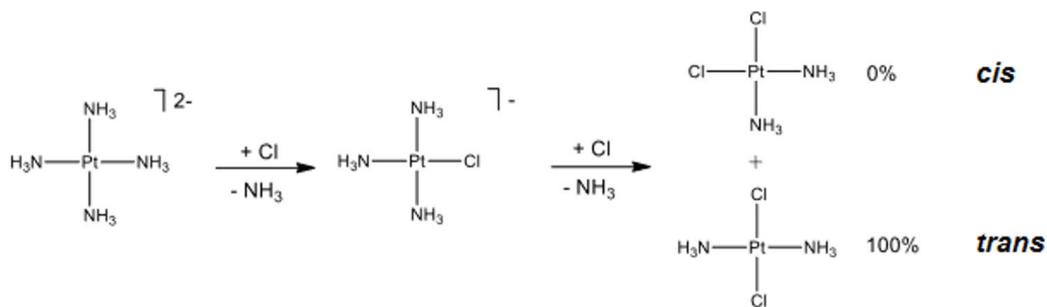
FIGURA 22 – COMPLEXO $[PtCl_4]^{2-}$ E AS REAÇÕES SUCESSIVAS DE SUBSTITUIÇÃO DE LIGANTES Cl POR LIGANTES AMINO (NH_3)



FONTE: Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/frxavier/materiais/Aula_7___Reatividade_de_complexos___Aspectos_Cin_ticos.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Na figura anterior é possível verificar que o complexo formado em maior quantidade (100%) é aquele em que o ligante amino entrou na estrutura de forma *cis*, ou seja, os ligantes do tipo amino estão do mesmo lado da estrutura do complexo. Enquanto a posição *trans* dos ligantes do tipo amino, ou seja, posições opostas dentro da estrutura do complexo não são favorecidas (LEE, 2000).

Agora, observe a figura a seguir que apresenta o complexo $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ e as reações sucessivas de substituição de ligantes do tipo amino por ligantes do tipo cloro:

FIGURA 23 – COMPLEXO $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ E AS REAÇÕES SUCESSIVAS DE SUBSTITUIÇÃO DE LIGANTES AMINO POR LIGANTES CLORO

FONTE: Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/frxavier/materiais/Aula_7___Reatividade_de_complexos___Aspectos_Cin_ticos.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Nesse exemplo da figura anterior, podemos ver que a formação do complexo formado é favorecida na posição *trans*, diferentemente da figura anterior a esta. Isso quer dizer que os ligantes do tipo cloro de alguma maneira são favorecidos a se posicionarem dentro da estrutura do complexo de maneira *trans*, e quando são os grupamentos do tipo amina, os mesmos são favorecidos a se posicionarem de maneira *cis* dentro do complexo.

Podemos inferir que o elemento cloro possui um efeito maior ***trans-dirigente*** do que o grupamento amina, ou seja, possui a capacidade maior de se posicionar de maneira *trans* no complexo formado (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

No caso da Figura 23, o grupamento amina que está sendo inserido na estrutura não consegue se posicionar de maneira *trans* ao primeiro grupamento amina, pois a estrutura já possui um ligante (cloro) com maior poder *trans-dirigente*, e a posição *trans* da entrada do ligante não é favorecida.

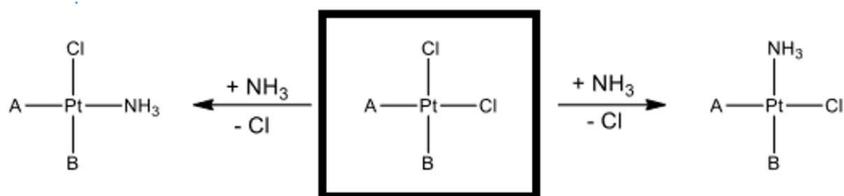
Já para a Figura 24, como o ligante que já está inserido nos reagentes é o grupamento cloro, com elevado efeito *trans-dirigente*, com a segunda adição do ligante ele entrará na posição *trans*.



Quanto maior o efeito *trans-dirigente* do ligante, maior a possibilidade de o ligante a ser inserido na estrutura se posicionar de maneira *trans*.

Podemos resumir este efeito da seguinte maneira:

FIGURA 24 – RESUMO DO EFEITO *TRANS*



Se o efeito *trans* de **A > B**

Se o efeito *trans* de **A < B**

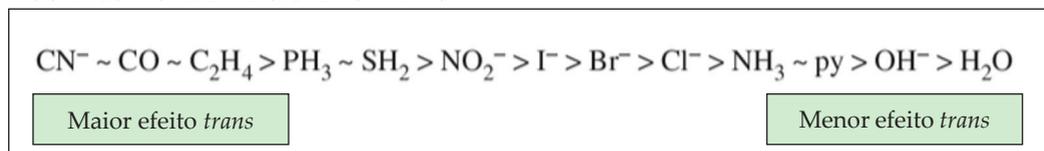
FONTE: Adaptado de: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/frxavier/materiais/Aula_7___Reatividade_de_complexos___Aspectos_Cin_ticos.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Podemos observar na figura anterior que temos na parte central um complexo com dois ligantes cloro, A e B. Ao trocarmos um desses ligantes cloro por um grupamento amônia, qual dos ligantes irá abandonar a estrutura? Se o ligante A possuir o efeito *trans*-dirigente maior (Figura 25 à esquerda), o ligante A permitirá a entrada do grupo amino em posição *trans* a ele.

Agora, se o grupamento B possuir o efeito *trans*-dirigente maior (Figura 25 à direita), o ligante B permitirá a entrada do grupo amino em posição *trans* a ele.

A partir de inúmeros experimentos foi possível elaborar uma série de ligantes em ordem de sua força *trans*-dirigente.

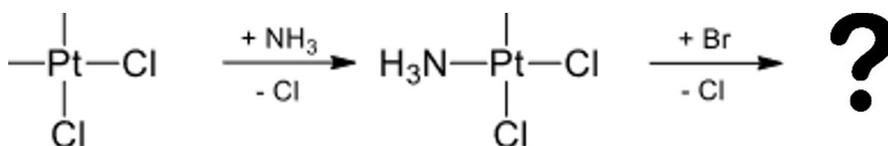
FIGURA 25 – ORDEM DO EFEITO *TRANS*



FONTE: Adaptado de: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

Por exemplo, tente identificar qual o produto formado a partir das reações da figura a seguir:

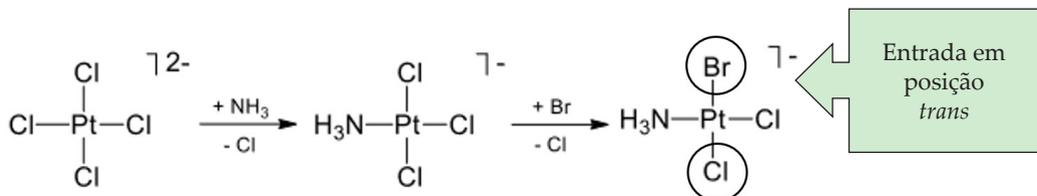
FIGURA 26 – EXEMPLO DE REAÇÃO



FONTE: Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/frxavier/materiais/Aula_7___Reatividade_de_complexos___Aspectos_Cin_ticos.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Podemos observar que o complexo $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ recebe um grupamento amônio e posteriormente deve receber um íon brometo com a saída de um elemento cloro (olhar atentamente os sinais de + que indicam entrada e - que indicam saída dos compostos nas setas de reação). O bromo deve se posicionar de maneira *cis* ou *trans* ao outro grupamento cloro? Como sabemos, entre o cloro e o amônio na estrutura, quem tem maior força *trans*-dirigente é o cloro. Assim, o bromo ficará posicionado de maneira que fique *trans* ao cloro já existente na estrutura, tendo como resposta a figura a seguir:

FIGURA 27 – RESULTADO DA REAÇÃO



FONTE: Adaptado de: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/frxavier/materiais/Aula_7___Reatividade_de_complexos___Aspectos_Cin_ticos.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

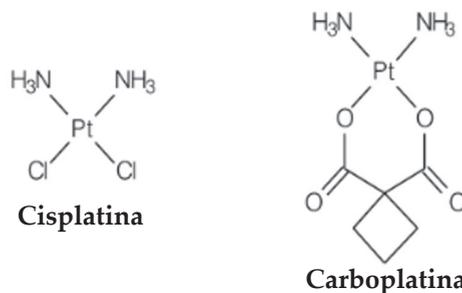
8 CURIOSIDADE

Sabemos que o câncer é uma doença que atinge uma grande parcela da população mundial, onde uma a cada quatro pessoas irá adquirir a enfermidade. Essa doença é causada pela multiplicação desordenada e incontrolável das células anormais.

Os três tipos mais comuns de tratamento para a doença são: cirurgia, radioterapia e quimioterapia. Os compostos utilizados na quimioterapia sofreram muitas modificações, e atualmente contamos com medicações mais modernas, com maior eficiência e menor número e intensidade dos efeitos colaterais.

Entre os princípios ativos utilizados na quimioterapia, temos compostos orgânicos e inorgânicos. Entre os inorgânicos temos a cisplatina e a carboplatina, como você pode conhecer sua estrutura a seguir:

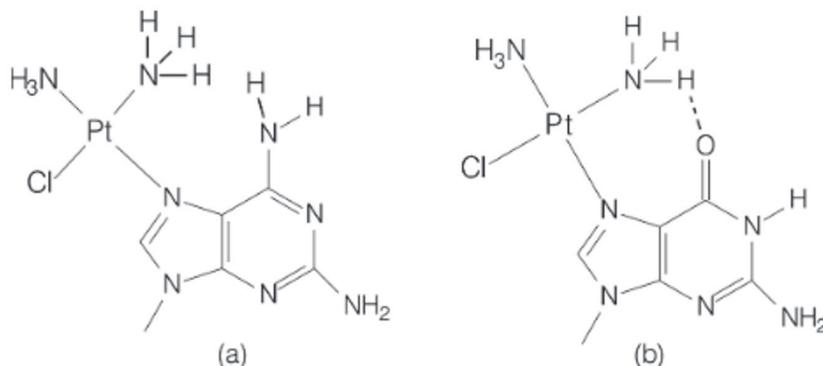
FIGURA 28 – ESTRUTURA DA CISPLATINA E CARBOPLATINA



FONTE: Adaptado de Fontes, César e Beraldo (2005)

Mas dentro do organismo, como atua este tipo de composto? Há um senso comum de que o complexo atua no DNA das células cancerígenas, onde a ligação da platina com o DNA ocorre através dos átomos de nitrogênio da base nitrogenada guanina ou adenina, como pode ser demonstrado na figura a seguir:

FIGURA 29 – ESTRUTURA DA CIS PLATINA ATUANDO COM AS BASES NITROGENADAS DO DNA, ONDE a) ADENINA E b) GUANINA

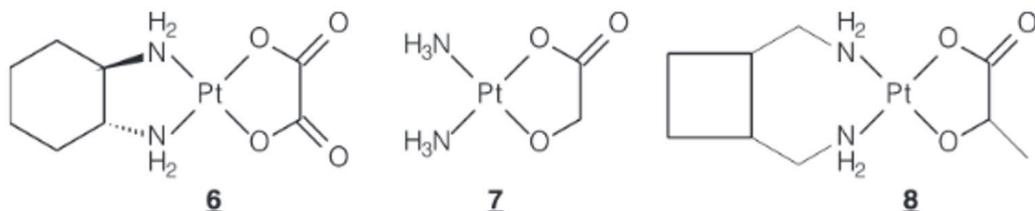


FONTE: Fontes, César e Beraldo (2005)

Como sabemos, o DNA é peça-chave para a multiplicação das células. Como a cisplatina modifica esta estrutura, a célula cancerosa fica impedida de se multiplicar.

Como este composto foi sintetizado e aplicado desde a década de 1970, e a ciência sempre busca o desenvolvimento de medicamentos cada vez mais eficazes e com menor toxicidade ao organismo, mais de 3.000 complexos de platina já foram fabricados e submetidos a testes antitumorais, sendo selecionados somente alguns comparáveis à cisplatina. A figura a seguir apresenta alguns desses compostos:

FIGURA 30 – COMPLEXOS DE PLATINA COM ATIVIDADE ANTITUMORAL, ONDE 6) OXALOPLATINA; 7) NEDAPLATINA, 8) LOBAPLATINA



FONTE: Fontes, César e Beraldo (2005)

Além disso, outros metais, como o ouro, também foram testados para a utilização em complexos antitumorais. Dessa maneira, fica clara a aplicabilidade do conteúdo no nosso cotidiano, bem como a importância do assunto para uma doença tão grave e cada vez mais comum, como o câncer.

RESUMO DO TÓPICO 2

Neste segundo tópico, você aprendeu:

- A definição de mecanismo **dissociativo**, que envolve quebra de uma ligação e a liberação de um dos constituintes da molécula. No caso dos compostos de coordenação, uma reação do tipo dissociativa, o composto de coordenação perde um ou mais ligantes.
- Quem comanda a entrada do novo ligante será o **impedimento estérico**, ou seja, cada molécula do ligante ocupa um certo volume espacial, e isso pode ajudar ou atrapalhar na hora de formar a ligação com o metal. Ligantes volumosos ficam mais impedidos de chegar próximo ao metal que já possua um determinado número de ligantes.
- Já no mecanismo **associativo**, um ligante se aproxima do complexo e forma um composto intermediário com número de coordenação maior. O próximo passo é a saída do ligante que já pertencia ao complexo.
- As reações de complexos podem envolver troca de elétrons. Quando as duas moléculas são ligadas através de um ligante em comum, no qual um elétron é transferido, o nome do mecanismo é de **esfera interna**. Quando esta troca de elétrons ocorre em esferas de coordenação separadas, o nome do mecanismo é de **esfera externa**.
- **Mecanismo de substituição em octaedros**: o mecanismo de substituição ocorre em uma única etapa, quando o nucleófilo (Y, que tende a **receber** elétrons) entra na esfera de coordenação e o grupo abandonador (X, o elemento que será retirado da estrutura) deixa a mesma. Neste caso ocorre a formação de um **estado de transição**.
- O mecanismo de substituição pode ocorrer de forma associativa ou de forma dissociativa.
- **Mecanismo de forma associativa**: neste tipo de mecanismo, a velocidade de reação é muito dependente do tipo de nucleófilo que está entrando na esfera de coordenação.
- **Mecanismo de forma dissociativa**: neste tipo de mecanismo, a velocidade de reação é pouco dependente do tipo de nucleófilo que está entrando na esfera de coordenação, porém é extremamente dependente do grupo abandonador. Portanto, quanto maior a tendência do grupo abandonador em sair da estrutura, maior a velocidade de reação.

- Outro efeito que pode alterar a velocidade de reação para compostos octaédricos é o impedimento estérico. Complexos com ligantes fortemente impedidos, ou seja, ligantes volumosos, acontecem preferencialmente via dissociação. Isso é um comportamento lógico, uma vez que o mecanismo dissociativo envolve a saída do grupo abandonador primeiro, e isso em compostos impedidos estericamente favorece a aproximação de um nucleófilo.
- **Mecanismo de substituição em quadrados planares:** as reações de substituição em complexos quadrados planares possuem a mesma configuração que os reagentes, apenas com a diferença de que entrou o ligante em sua estrutura e saiu o grupo abandonador.
- **Efeito *trans*:** a entrada dos ligantes pode ser realizada tanto em posição *cis*, ou seja, os ligantes entram no mesmo lado da molécula do ligante que já estava na estrutura, ou de forma *trans*, quando entram em lados opostos na estrutura.
- Quanto maior o efeito *trans*-dirigente do ligante, maior a possibilidade de o ligante a ser inserido na estrutura se posicionar de maneira *trans*.
- A partir de inúmeros experimentos foi possível elaborar uma série de ligantes em ordem de força *trans*-dirigente.

AUTOATIVIDADE



1 (UFPR) Com base no efeito *trans*, preveja qual estereoisômero deve se formar no formato *trans* preferencialmente ao se reagir o ligante CN^- com cada um dos complexos a seguir, supondo que somente um cloreto seja substituído:



- a) $[\text{PtCl}_3(\text{OH})]^{2-}$.
- b) $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$.
- c) $[\text{PtCl}_3\text{Br}]^{2-}$.

2 As reações de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, nas quais moléculas de fosfinas (PR_3) substituem CO para formar $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$, ocorrem na mesma velocidade, independentemente do ligante de entrada. A reação é de tipo dissociativa ou tipo associativa?



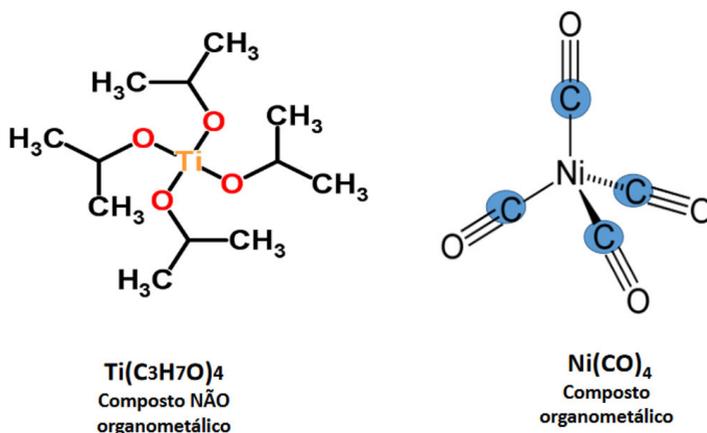
QUÍMICA DE ORGANOMETÁLICOS E BIOINORGÂNICA

1 INTRODUÇÃO

Nesta parte do tópico estudaremos com mais detalhes a química dos compostos organometálicos. Este tipo de composto está definido como moléculas que apresentam ligação química entre carbono e algum tipo de metal ou semimetal. Exemplos desse tipo de compostos: $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, entre outros.

Porém, podem acontecer alguns equívocos na hora da classificação. Como dito anteriormente, um composto organometálico é aquele que apresenta ligação entre carbono e um metal ou não metal (C-M). O composto $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, apesar de um primeiro momento parecer um composto organometálico, não se encaixa nessa descrição, uma vez que o elemento cálcio se liga ao acetato pelo oxigênio e não com uma ligação direta ao carbono. Para não cometer esse erro, devemos sempre analisar a estrutura dos compostos antes de darmos a classificação. Veja a figura a seguir que mostra essa classificação:

FIGURA 31 – DIFERENÇA ENTRE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS E OUTROS



FONTE: Disponível em: <<https://arcestariufs.files.wordpress.com/2014/12/seminario-9.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

William Christopher Zeise, em 1827, conseguiu realizar a síntese do primeiro composto organometálico, o $(\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O})$. Este sal recebeu o nome de sal de Zeise e foi muito estudado na ocasião, uma vez que era difícil explicar sua nova estrutura com os equipamentos disponíveis na época (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

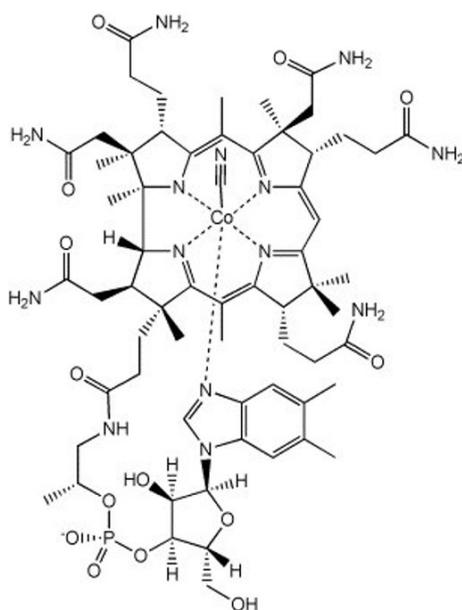
O termo organometálico foi dado por E.C. Frankland (1825-1899), com elementos do grupo representativo ou principal.

A reação entre magnésio e haletos de alquila foi iniciada por Barbier (1898) e posteriormente por Grignard, onde atualmente este tipo de composto é chamado de compostos de Grignard.

Do ponto de vista histórico, os compostos organometálicos são considerados recentes e vêm contribuindo com mudanças nos conceitos importantes, principalmente aqueles relacionados à ligação química (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Os compostos organometálicos apresentam uma importante área de aplicação, tanto atuando como catalisadores em reações químicas quanto em atividades biológicas. Um exemplo muito claro deste tipo de composto é a vitamina B12, também conhecida como cianocobalamina, possui funções importantes, como na regulação metabólica, sistema circulatório, sistema nervoso central, entre outros. Veja em mais detalhes a estrutura deste composto:

FIGURA 32 – ESTRUTURA DA VITAMINA B12



FONTE: Disponível em: <<https://www.infoescola.com/bioquimica/vitamina-b12/>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

2 CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS ESTÁVEIS

Podemos encontrar ligações entre os seus átomos do tipo: iônica, molecular deficiente em elétrons, rico em elétrons, poliméricos, compostos que seguem a regra dos 16, dos 18 ou do octeto (ATKINS; SHRIVER, 2003; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Observe a figura a seguir que nos ajudará a prever que tipo de ligação ocorrerá entre os átomos do composto organometálico:

FIGURA 33 – RELAÇÃO ENTRE TABELA PERIÓDICA E LIGAÇÃO EM COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

molécula deficiente em elétrons

Poliméricos

Seguem a regra dos 16 ou 18 elétrons

Iônicos

Regra do octeto

Moléculas ricas em elétrons

FONTE: Disponível em: <<http://www.ccet.ufrn.br/otom/aula15.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

a. COMPOSTOS IÔNICOS

O conceito de ligação iônica pode nos ajudar a entender a formação deste tipo de ligação em compostos organometálicos: para que a ligação iônica ocorra é necessário que um elemento tenda a DOAR elétrons e o outro elemento tenha tendência a RECEBER estes elétrons. Há formação de cátions (elementos que perderam elétrons, ficando carregados positivamente) e ânions (elementos que ganharam elétrons, ficando carregados negativamente) (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Este grupo é formado pelos grupos 1 e 2 da tabela periódica, os metais alcalinos e alcalinos terrosos, respectivamente com íons chamados de carbânios (compostos de carbono e hidrogênio que receberam elétrons, ânions), por exemplo, o CH_3^- , CH_3CH_2^- , entre outros.

Isso acontece porque os grupos 1 e 2 da tabela periódica têm tendência a doar elétrons, uma vez que em sua camada de valência possuem 1 ou 2 elétrons, respectivamente. Com essa perda, eles perdem a última camada, atingindo a configuração estável do seu gás nobre correspondente.

Esses tipos de compostos são insolúveis em outros hidrocarbonetos, possuem elevada reatividade ao ar, a água e outros meios, devido à instabilidade dos íons carbânios (LEE, 2000).

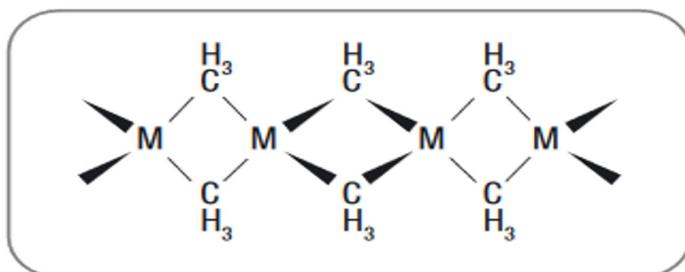
Um exemplo desse tipo de composto é o KCH_3 , que pode reagir facilmente com o oxigênio presente no ar atmosférico, como mostra a seguinte equação:



b. COMPOSTOS POLIMÉRICOS

Os compostos que possuem esse tipo de ligação formam cadeias poliméricas infinitas, nas quais o átomo metálico fica ligado a hidrocarbonetos. Os elementos metálicos que normalmente fazem este tipo de ligação são o berílio e o magnésio (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014). Veja na figura a seguir exemplo de estruturas que possuem este tipo de ligação:

FIGURA 34 – EXEMPLO DE COMPOSTO POLIMÉRICO



FONTE: Disponível em: <<http://www.ccet.ufrn.br/otom/aula15.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Como dito na introdução, um composto formado pelo magnésio é o composto de Grignard, que de uma maneira geral pode ser escrito como $R-MgX$, onde R é o radical orgânico e X é um halogênio. Exemplos: $H_3C-MgCl$, $H_3CH_2CH_2C-MgBr$, entre outros (HOUSECROFT; SHARPE, 2013; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Os compostos de Grignard são bastante utilizados como catalisadores ou ainda como reagentes para a síntese de diferentes tipos de compostos.

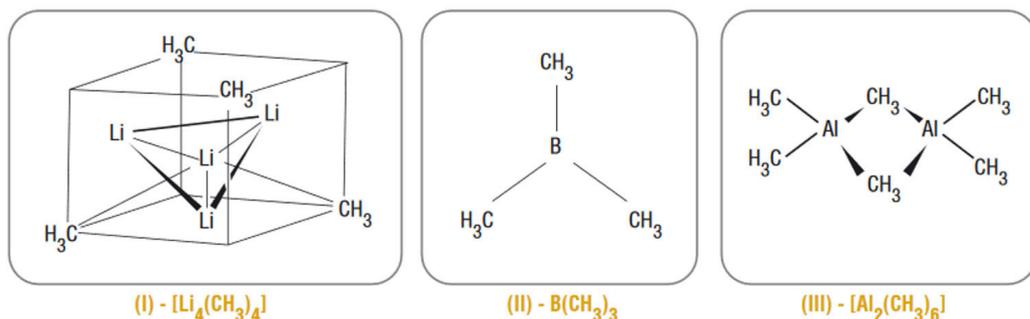
c. COMPOSTOS MOLECULARES DEFICIENTES DE ELÉTRONS

Este tipo de composto se forma a partir de ligações do tipo sigma (σ) de radicais orgânicos com elementos Li e Na (com tendência a doar elétrons) e com elementos do grupo 12 e 13 da tabela periódica.

Mesmo possuindo uma estabilidade com deficiência de elétrons, os organometálicos com lítio e sódio possuem um elevado caráter iônico em suas ligações, também agregando a alta reatividade deste tipo de ligação (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Na figura a seguir é possível visualizar a estrutura de três organometálicos deficientes em elétrons:

FIGURA 35 – EXEMPLO DE COMPOSTO POLIMÉRICO



FONTE: Disponível em: <<http://www.ccet.ufrn.br/otom/aula15.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Vamos analisar a figura anterior. Sabemos que cada composto $[\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4]$ é constituído de um $\text{Li}(\text{CH}_3)$. Como o lítio pertence ao Grupo 1, em uma ligação iônica ele perderia esse elétron e a camada anterior se estabilizaria com oito elétrons. Porém, ao realizar uma ligação do tipo covalente, se estabiliza com quatro elétrons, no lugar de oito, saindo da regra do octeto.

O boro e o alumínio estão no Grupo 13 da tabela periódica, o que quer dizer que ambos possuem três elétrons na camada de valência. Como podemos ver, o boro e o alumínio estão estáveis com seis elétrons, fugindo novamente à regra do octeto (ATKINS; SHRIVER, 2003; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

d. COMPOSTOS MOLECULARES RICOS EM ELÉTRONS

Elementos como As, Sb e Bi, pertencem à família 15 da tabela periódica e possuem os estados de oxidação 3 e 5. Estes elementos possuem cinco elétrons na camada de valência e ao formarem compostos organometálicos com número de oxidação igual a 3, deixam dois elétrons livres sem participar da ligação, como em $\text{As}(\text{CH}_3)_3$. Por conta dessa característica, podem atuar como bases de Lewis (que doam pares de elétrons) e formar compostos como $\text{As}(\text{CH}_3)_5$ (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

e. COMPOSTOS MOLECULARES QUE SEGUEM O OCTETO

Os elementos Si, Ge, Sn e Pb, ambos pertencentes à família 14, formam organometálicos de fórmula $\text{M}(\text{CH}_3)_4$, possuindo geometria tetraédrica, semelhante aos compostos de carbono. Exemplos desse tipo de compostos: $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ entre outros. Isso acontece, pois possuem quatro elétrons na camada de valência e, portanto, necessitam de mais quatro elétrons para atingir o octeto. Isso é conseguido com quatro grupamentos orgânicos ligados ao metal (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

f. COMPOSTOS QUE SEGUEM A REGRA DOS 16 OU 18 ELÉTRONS

Sabemos que para os elementos do grupo principal ou também chamados de elementos representativos, sua estrutura eletrônica é estabilizada ao ganhar, perder ou compartilhar elétrons de maneira que se atinja oito elétrons da camada de valência, dando origem à regra do octeto.

Em compostos organometálicos, esta estabilidade é atingida com 16 ou 18 elétrons ao redor do átomo central.

O comportamento mais esperado, ou seja, mais semelhante à estrutura de um gás nobre é a presença de 18 elétrons na camada de valência. Porém, existem suas exceções, que possuem 16 elétrons e também são estáveis. Existem ainda exceções à regra dos 16 e dos 18 elétrons, principalmente devido a fatores estéricos (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Para que possamos identificar a estabilidade destes tipos de compostos, devemos em um primeiro momento aprender a contar os elétrons do átomo central. Devemos levar em consideração que os elétrons a serem contados devem ser a soma dos elétrons pertencentes à camada de valência do átomo central mais aqueles elétrons recebidos de outros elementos que a ele estão ligados.

Podemos separar em dois métodos da contagem de elétrons:

Método 1 – Método do par doador

Método 2 – Método do ligante neutro

Vamos ver exemplos dos dois métodos de contagem.

Método 1 - Método do par doador

Neste método, consideramos que os ligantes doam elétrons para o átomo central. Para que possamos realizar a conta, devemos levar em consideração a carga de cada ligante e determinar o estado de oxidação do elemento central. Observe: $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Sabemos que o cromo possui seis elétrons na camada de valência (caso fique em dúvida, realize a distribuição de Linus Pauling para o elemento e descubra quantos elétrons ele possui na última camada, para o cromo: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^1$, onde por ser um elemento de transição, possui um elétron na última camada e no orbital d incompleto, cinco elétrons, totalizando seis elétrons). Cada grupo CO é considerado doador de dois elétrons. Então teremos:

FIGURA 36 – CONTAGEM DE ELÉTRONS PARA $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Cr		6 elétrons	
$6(\text{CO})$	6×2 elétrons	=	<u>12 elétrons</u>
	Total	=	18 elétrons

FONTE: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

Agora consideramos o composto $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$. Cada C_5H_5 é doador de três pares de elétrons, ou seja, seis elétrons. Cada CO doa dois elétrons. Cada cloreto (Cl^-) é doador de dois elétrons. O ferro (II) tem seis elétrons na camada de valência (átomo neutro: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$; ao perder dois elétrons, pois está com NOX +2: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$, temos seis elétrons no orbital d incompleto).

Assim, temos:

$\text{Fe}(\text{II})$		6 elétrons	
C_5H_5		6 elétrons	
CO	$\times 2$	4 elétrons	
Cl^-		<u>2 elétrons</u>	
	Total =		18 elétrons

Método 1 – Método do ligante neutro

Este método considera os elétrons doados pelos ligantes como neutros. Para ligantes inorgânicos simples, a carga é igual à carga do íon livre. Veja o exemplo:

Cl^- é um ligante doador de 1 elétron (Cl^-)
 O^{2-} é doador de 2 elétrons (O^{2-})
 N^{3-} é doador de 3 elétrons (N^{3-})

Vejamos como este método se aplica à mesma molécula anterior: $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$.

Nesse caso, o ferro contém oito elétrons, pois considera do elemento na forma livre. O C_5H_5 contribuirá com 5 elétrons, um de cada carbono. CO é doador de 2 elétrons e Cl^- é doador de 1 elétron. Somando temos:

$\text{Fe}(\text{II})$		8 elétrons	
C_5H_5		5 elétrons	
CO	$\times 2$	4 elétrons	
Cl^-		<u>1 elétron</u>	
	Total =		18 elétrons

Qualquer um dos métodos é válido. Para ajudar, segue abaixo uma tabela que apresenta o número de elétrons de cada ligante pelos dois métodos, na tabela identificados de A (método 1) e B (método 2) (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014):

FIGURA 37 – CONTAGEM DE ELÉTRONS PARA O MÉTODO 1 (OU A) E MÉTODO 2 (OU B)

Ligante	Método A	Método B
H	2 (H^-)	1
Cl, Br, I	2 (X^-)	1
OH, OR	2 (OH^- , OR^-)	1
CN	2 (CN^-)	1
CH_3 , CR_3	2 (CH_3^- , CR_3^-)	1
NO (M—N—O angular)	2 (NO^-)	1
NO (M—N—O linear)	2 (NO^+)	3
CO, PR_3	2	2
NH_3 , H_2O	2	2
= CRR' (Carbeno)	2	2
$H_2C=CH_2$ (Etileno)	2	2
CNR	2	2
= O, = S	4 (O^{2-} , S^{2-})	2
$\eta^3\text{-}C_3H_5$ (π -alila)	4 ($C_3H_5^-$)	3
$\equiv CR$ (Carbino)	3	3
$\equiv N$	6 (N^{3-})	3
Etilenodiamina (en)	4 (2 por nitrogênio)	4
Ligante	Método A	Método B
Bipiridina (bipy)	4 (2 por nitrogênio)	4
Butadieno	4	4
$\eta^5\text{-}C_5H_5$ (Ciclopentadienilo)	6 ($C_5H_5^-$)	5
$\eta^6\text{-}C_6H_6$ (Benzeno)	6	6
$\eta^7\text{-}C_7H_7$ (Ciclo-heptatrienila)	6 ($C_7H_7^+$)	7

FONTE: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

Veja agora outros exemplos para praticar:

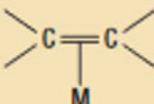
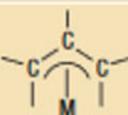
FIGURA 38 – EXEMPLOS DE CONTAGEM DE ELÉTRONS PARA O MÉTODO 1 (OU A) E MÉTODO 2 (OU B)

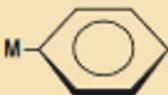
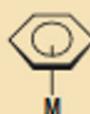
		Método A	Método B	
ClMn(CO) ₅	Mn(I)	6 e ⁻	Mn	7 e ⁻
	Cl ⁻	2 e ⁻	Cl	1 e ⁻
	5 CO	<u>10 e⁻</u>	5 CO	<u>10 e⁻</u>
		18 e ⁻	18 e ⁻	
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ Fe (Ferroceno)	Fe(II)	6 e ⁻	Fe	8 e ⁻
	2 η ⁵ -C ₅ H ₅ ⁻	<u>12 e⁻</u>	2 η ⁵ -C ₅ H ₅	<u>10 e⁻</u>
			18 e ⁻	18 e ⁻
[Re(CO) ₅ (PF ₃) ₃] ⁺	Re(I)	6 e ⁻	Re	7 e ⁻
	5 CO	10 e ⁻	5 CO	10 e ⁻
	PF ₃	2 e ⁻	PF ₃	2 e ⁻
	Carga +	*	Carga +	<u>-1 e⁻</u>
			18 e ⁻	18 e ⁻
[Ti(CO) ₆] ²⁻	Ti(2-)	6 e ⁻	Ti	4 e ⁻
	6 CO	12 e ⁻	6 CO	12 e ⁻
	Carga 2-	*	Carga 2-	<u>2 e⁻</u>
			18 e ⁻	18 e ⁻

FONTE: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

Você deve ter percebido que em alguns ligantes aparece um termo η antes de alguns compostos. Este termo significa a **hapticidade** do composto, ou seja, a indicação do número de átomos de carbono ligados ao átomo metálico (LEE, J. D., 2000; MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014). Veja alguns exemplos na figura a seguir:

FIGURA 39 – HAPTICIDADE DE ALGUNS COMPOSTOS E ELÉTRONS DE LIGANTES

Fórmula	Nome	Abreviação	Hapticidade (η)	Elétrons Disponíveis	Ligação M-C
:O=C:	Carbonil		1	2	M-C=O
·CH ₃	Metil	Me	1	1	M-CH ₃
·CH ₂ CH ₃ ·	Etil	Et	1	1	M-CH ₂ CH ₃
H ₂ C=CH ₂	Eteno		2	2	
·CH(CH ₃) ₂	1-metiletila Isopropila	Pr	1	1	M-CH(CH ₃) ₂
H ₂ C=CCH ₃	2-propenila	Alila	1 3	1 3	

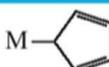
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$	2-metilpropila	tBu	1	1	$\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$	1,1,1-dimetiletila terc-butila	tBu	1	1	$\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
C_4H_6	1,3-butadieno		1 4	1 4	
C_5H_5	ciclopentadienila	Cp	1 5	1 5	
$\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	Fenil		1	1	
C_6H_6	Benzeno		2 6	2 6	

FONTE: Disponível em: <<http://www.ccet.ufrn.br/otom/aula15.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

3 NOMENCLATURA, PRINCIPAIS LIGANTES E APLICAÇÕES

Na primeira parte da nomenclatura, indicamos a hapticidade dos compostos da seguinte maneira: dizemos quantos são os elementos ligados ao metal (mono para 1, di para 2, tri para 3, e assim por diante) seguido da palavra “hapto”, que indicará “fixado” (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014). Veja os exemplos a seguir:

FIGURA 40 – PRIMEIRA PARTE DA NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Número de posições de ligação	Fórmula	Nome	
1	$\eta^1-\text{C}_5\text{H}_5$	Mono-haptociclopentadienila	
3	$\eta^3-\text{C}_5\text{H}_5$	Tri-haptociclopentadienila	
5	$\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$	Penta-haptociclopentadienila	

FONTE: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

O restante da nomenclatura é igual aos compostos de coordenação. Segue a figura que apresenta o nome de alguns ligantes orgânicos comuns:

FIGURA 41 – NOMENCLATURA DE LIGANTES ORGÂNICOS COMUNS

Ligante	Nome	Ligante	Nome
CO	Carbonila		Benzeno
	Carbino (alquilideno)		1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) (complexos 1,3-ciclooctadieno também são conhecidos)
$\equiv\text{C}-$	Carbino (alquilidino)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Etileno
	Ciclopropenila (<i>ciclo-C₃H₃</i>)	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Acetileno
	Ciclobutadieno (<i>ciclo-C₄H₄</i>)		π -Alila (C_3H_5)
	Ciclopentadienila (<i>ciclo-C₅H₅</i>) (Cp)	$-\text{CR}_3$	Alquila
			Acila

FONTE: Miessler, Fischer e Tarr (2014)

Exemplos da nomenclatura:

FIGURA 42 – NOMENCLATURA DE ORGANOMETÁLICOS

$(\text{C}_4\text{H}_9)_n\text{Li}$	butil-lítio
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}]_2$	triethylalumínio
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Li}$	triethylbismutano
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnH}_2$	difenilestanano
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$	tetrafenilplumbano

FONTE: Disponível em: <http://coral.ufsm.br/quimica_organica/images/nomenclat_IUPAC.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Sem dúvida, a principal aplicação de compostos organometálicos é a catálise. Esse tipo de composto atua como catalisador em diversas reações químicas. Lembrando que um catalisador é uma espécie química que diminui a energia de ativação da reação, aumentando a velocidade de formação dos produtos sem serem consumidos ao fim da reação (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

Organometálicos também são encontrados na natureza e, portanto, em sistemas biológicos. Fazem parte do processo de fotossíntese e respiração celular, que possuem a molécula de clorofila e hemoglobina como catalisadores, respectivamente.

Devido a essa importância, a continuidade do tópico irá focar na aplicação dos compostos inorgânicos com atividade biológica.

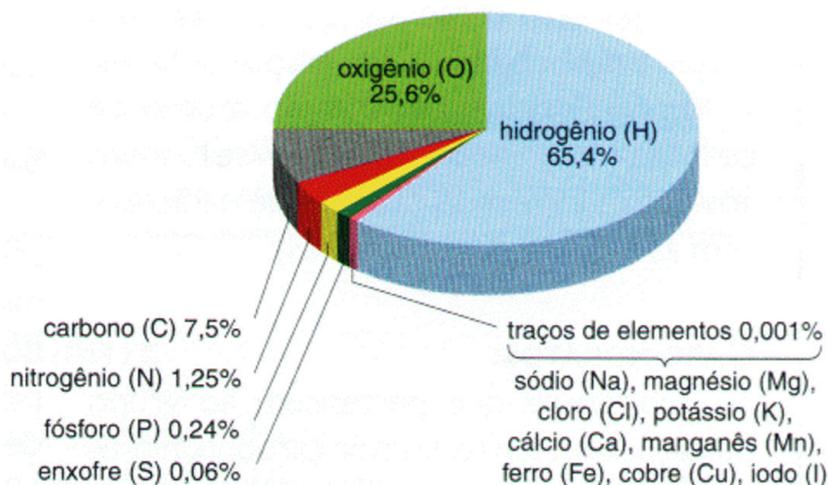
4 INTRODUÇÃO À QUÍMICA BIOINORGÂNICA

Bioinorgânica é uma parte da química que une a área de inorgânica e bioquímica. Podemos dizer que a bioinorgânica é um ramo da bioquímica, que estuda o papel dos metais (principalmente os de transição) aplicado aos sistemas biológicos. Esta área possui impacto sobre as áreas medicinal, farmacêutica, meio ambiente e agricultura.

Dentro da célula do organismo humano, além de inúmeros compostos orgânicos, possuímos também elementos inorgânicos que são fundamentais para a manutenção da vida, como P, S, Na, Mg, Ca, K.

Além desses, alguns elementos pertencentes aos metais de transição como o Fe, Co, Zn, Ni, Mo, Cu, Mn, também são encontrados em diferentes quantidades (BENITE; MACHADO; BARREIRO, 2007). Essas quantidades podem ser melhor visualizadas a seguir:

FIGURA 43 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO CORPO HUMANO



FONTE: Disponível em: <http://www.guia.heu.nom.br/corpo_fisico.htm>. Acesso em: 16 abr. 2018.

Podemos classificar os elementos inorgânicos como elementos essenciais ou tóxicos. Aqueles ditos essenciais são necessários à ingestão através da alimentação, possuindo uma função dentro do organismo. Os elementos classificados como tóxicos não possuem função, e alguns ao reagir com outras substâncias podem danificar as células, podendo causar problemas de tecido até a morte do indivíduo, levando em consideração a natureza e quantidade do elemento tóxico.

Os elementos essenciais podem ainda ser subdivididos em macro e micronutrientes. Os classificados como macronutrientes (Na, K, Mg e Ca) são necessários diariamente e em grande quantidade. Já aqueles classificados como

micronutrientes são necessários em menores quantidades, como vitaminas e os demais elementos inorgânicos citados anteriormente (BENITE; MACHADO; BARREIRO, 2007; TOMA, 2015).

5 INTERAÇÕES ENTRE ÍONS METÁLICOS E LIGANTES BIOLÓGICOS

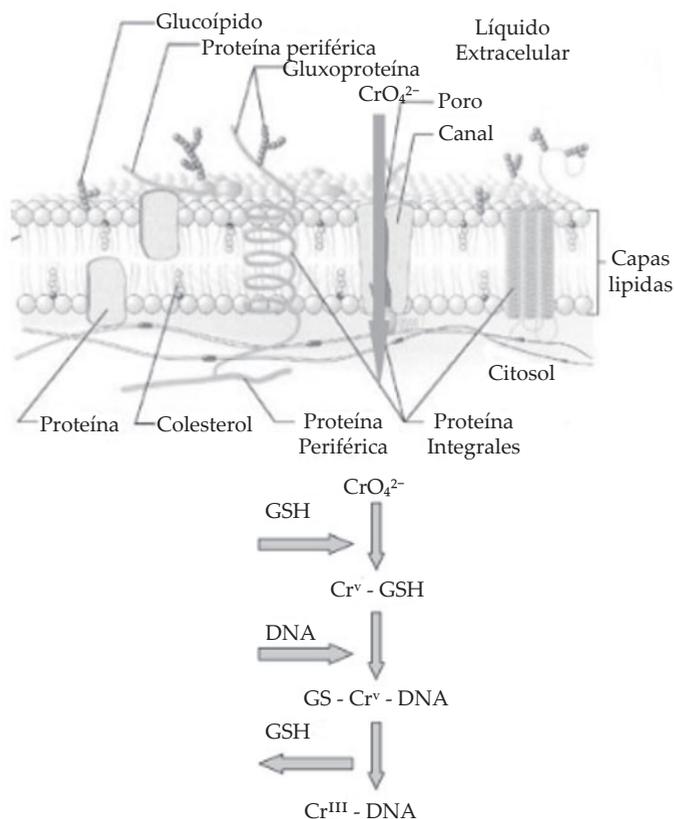
Uma propriedade dos metais que os torna necessários como componentes das estruturas básicas dos organismos vivos é a sua habilidade em perder elétrons, formando íons de carga positiva (cátions), o que aumenta a sua solubilidade em água. É sobre a forma iônica que os metais irão atuar dentro das células em suas funções biológicas.

Como os metais irão se apresentar como cátions (compostos deficientes em elétrons), as biomoléculas normalmente são meios que se classificam como ambientes ricos em elétrons. É essa a justificativa que temos para entender por que elementos metálicos interagem com estruturas biológicas.

Essa estrutura (metais deficientes em elétrons e estrutura rica em elétrons) já foi objetivo de estudo nosso nesse caderno: são os compostos organometálicos ou ainda compostos de coordenação, onde o metal (M) se liga ao ligante (L) (TOMA, 2015).

O processo da formação da biomolécula normalmente ocorre com a retirada do metal do meio extracelular para o interior da célula, onde a biomolécula será formada. Dessa maneira, a solubilidade é um fator importante para que este carregamento seja feito de maneira eficiente. Este exato mecanismo de entrada dos metais na célula ainda não é totalmente esclarecido, mas podemos ter uma ideia de dois caminhos possíveis: os metais entram através de canais e bombas especializados, com a utilização de proteínas transportadoras, ou ainda este metal pode ser inserido no meio celular pelo denominado transporte de ânions. Veja um exemplo desse último mecanismo: o ânion cromato, CrO_4^{2-} (BENITE; MACHADO; BARREIRO, 2007). Sua presença é tóxica, e seu mecanismo de entrada na célula pode ser descrito pela figura a seguir:

FIGURA 44 – ENTRADA DO ÍON CROMATO NA CÉLULA



FONTE: Benite, Machado e Barreiro (2007)

O íon cromato entra na célula por um sistema de transporte de ânions. Dentro do citoplasma, ele reage com a glutatona (GSH), que é um peptídeo intracelular. Nessa reação o ânion cromato passa a Cr(V) e Cr(IV), formando uma ligação com o enxofre da cisteína da GSH. Dessa forma ele movimenta dentro do citoplasma, onde se liga ao DNA e reduz a Cr(III).

Uma vez dentro das células, os íons desempenham dois principais papéis: atuam como cofatores enzimáticos de reações vitais ao organismo, mas também podem desempenhar funções tóxicas, como é o caso do cromo (BENITE; MACHADO; BARREIRO, 2007).

6 FUNÇÕES BIOLÓGICAS DOS ÍONS METÁLICOS, ASPECTOS TOXICOLÓGICOS E MEDICINAIS DOS METAIS

Como dito anteriormente, os elementos inorgânicos que possuem atividade biológica dentro do organismo humano podem ser classificados como macroelementos ou microelementos, de acordo com a quantidade necessária deles pelo organismo.

Os **macroelementos** são definidos como os elementos cálcio, magnésio, sódio e potássio.

O **cálcio** está presente em cerca de 90% na parte óssea do corpo humano. O restante se encontra distribuído em tecidos, principalmente no muscular e sanguíneo. É elemento fundamental da membrana celular, pois controla sua permeabilidade e propriedades eletrônicas. Também é encontrado no sistema nervoso, atuando como transmissor de liberação hormonal.

O **magnésio**, depois do potássio, é o elemento mais importante na interface celular, pois ele regula a atividade de mais de 300 enzimas, participa da duplicação de nucleotídeos, atuando na transmissão e fluxo do sistema nervoso.

O **sódio** apresenta sua principal atuação na manutenção do potencial da membrana, ou seja, a manutenção das cargas opostas, principalmente pela conhecida bomba sódio/potássio. O sódio desempenha outras tarefas, como na absorção de aminoácidos, glicose e água. Como é um elemento regulador de volume de célula, atua na regulação da pressão arterial.

O **potássio** atua principalmente na síntese de proteínas e glicogênio. Desempenha, juntamente com o sódio, papel importante na regulação de cargas da célula, causando a regulação do teor de água. Possui papel importante também no tecido muscular e transmissão de movimento a este tecido (MARIA, 2014).

Já os elementos necessários à manutenção da vida, mas que necessitamos em quantidades bem menores, são chamados de micronutrientes. Mais detalhes da identidade e da função bioquímica de cada elemento podem ser encontrados na figura a seguir:

TABELA 3 – MICROELEMENTOS E SUA FUNÇÃO BIOLÓGICA

Tabela 16.2 Microelementos e suas funções bioquímicas	
Microelementos	Função bioquímica
Ferro	Grupo prostético das hemoenzimas
Iodo	Compõe a estrutura dos hormônios da tireoide
Cobre	Grupo prostético da citocromo oxidase
Manganês	Cofator da arginase
Zinco	Cofator da DNA polimerase, anidrase carbônica
Cobalto	Componente da vitamina B ₁₂
Molibdênio	Cofator da xantina oxidase
Selênio	Cofator da glutathiona peroxidase
Vanádio	Cofator da nitrato redutase
Níquel	Cofator da urease
Flúor	Formação dos ossos

FONTE: Maria (2014)

Agora que estudamos a função de íons inorgânicos no organismo humano, devemos entender uma segunda parte do estudo: todo constituinte, orgânico ou inorgânico, que possua importância biológica, quando em falta produz prejuízos e sintomas ao corpo humano. Ao mesmo tempo, quando este tipo de substância está em excesso, o organismo pode não conseguir excretar o suficiente, podendo também causar alguns danos ao corpo humano (MARIA, 2014; TOMA, 2015).

Veja, na tabela a seguir, os danos causados pela ausência ou excesso de macro e microelementos ao corpo humano:

TABELA 4 – DEFICIÊNCIA E EXCESSO DE MACRO E MICROELEMENTOS

Metal	Deficiência	Excesso ou envenenamento
Cálcio	Tétano; decréscimo da densidade óssea em recém-nascidos; defeitos de calcificação de ossos e dentes; osteoporose	Comprometimento respiratório e perda da função do músculo cardíaco; síndrome do leite-alcalino
Magnésio	Hypomagnesemia; disfunções neuromusculares (tremores e convulsões); cirrose hepática, deficiências diuréticas e defeitos de absorção de nutrientes	Enfraquecimento muscular; coma; síndrome da água dura – diálise
Cromo	Comprometimento da tolerância à glicose; risco de doenças cardiovasculares	Comprometimentos renais; dermatites; sintomas gastrintestinais
Cobalto	Anemia perniciosa	Cardiomiopatia; policitemia
Cobre	Síndrome de Menkes: desordens sanguíneas	Doença de Wilson: depósito de cobre no fígado, cérebro e rim
Zinco	Acrodermatite enteropática; atrofia hipogonadal; problemas respiratórios	Desordens pulmonares
Molibdênio	Carcinogenesi nos seios; câncer no esôfago	Enfraquecimento dos ossos; despigmentação; anemia em gado
Estanho	Retardo do crescimento*	Sintomas gastrintestinais; distúrbios neuromusculares
Vanádio	Retardo do crescimento*	Depressão ou mama em humanos; anemia em animais e danos ao fígado, rim e coração
Níquel	Retardo do crescimento ósseo*; anormalidades nos hepatócitos*	Neurotoxicidade; pneumonite; hipoglicemia; desordens gastrintestinais; dermatite crônica; carcinogenese respiratória
Manganês	Retardo do crescimento*	Disfunções no fígado; distúrbios neuromusculares; sintomas similares ao Parkinsonismo
Sódio	Hiponatremia; síndrome da secreção inapropriada de hormônio antidiurético	Hipernatremia
Potássio	Bulimia; anorexia nervosa; acidez renal	Comprometimento das funções diuréticas

FONTE: Benite, Machado e Barreiro (2007)

Vimos até agora a importância dos elementos inorgânicos em sistemas biológicos, que é o foco de estudo da bioinorgânica, porém, estes elementos podem ser utilizados como medicamentos?

Apesar do mecanismo ser elucidado há pouco tempo, o uso desse tipo de elemento como medicamento é descrito na literatura há 5.000 anos.

A aplicação de elementos metálicos na medicina pode ser subdividida em duas categorias: a dos compostos orgânicos que se ligam a metais (organometálicos) e os medicamentos utilizados em diagnóstico que contêm em sua composição metais, como os compostos de platina antitumorais, medicamentos contra a leishmaniose, e como contrastes em diagnósticos por imagem.

O desenvolvimento de novos princípios ativos utilizando elementos metálicos visa à síntese de uma molécula que utiliza o metal como “alvo”, ou

seja, utiliza o metal como elemento competidor com a molécula que causa a enfermidade. Essa estratégia é utilizada no desenvolvimento de medicamentos contra a AIDS, câncer e outros.

Um exemplo mais claro e comum são os medicamentos anti-hipertensivos, que agem ligando ao zinco presente na estrutura da enzima conversora de angiotensina (ECA) (BERALDO, 2005).



Para que seu aprendizado seja mais completo, sugerimos a leitura dos seguintes artigos: Cadernos temáticos da revista Química Nova na Escola, sobre química inorgânica. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/06/>>.

BENITE, A. M. C., MACHADO, S. P., BARREIRO, E. J. Uma visão da química bioinorgânica medicinal, *Quim. Nova*, v. 30, n. 8, p. 2062-2067, 2007. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No8_2062_45-AG07042.pdf>.

Além do material escrito, sugerimos também que assistam ao seguinte vídeo: Organometálicos (Revisão de química de coordenação). Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=kgLsrjIdweU&t=75s>>.

RESUMO DO TÓPICO 3

Neste terceiro tópico, você aprendeu:

- **Compostos organometálicos:** compostos definidos como moléculas que apresentam ligação química entre carbono e algum tipo de metal ou semimetal. Exemplos desse tipo de compostos: $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.
- **Tipos de ligação em compostos organometálicos:** iônicas, moleculares deficientes em elétrons, ricos em elétrons, poliméricos, compostos que seguem a regra dos 16, dos 18 ou do octeto.
- **Ligação iônica:** para que a ligação iônica ocorra é necessário que um elemento tenda a DOAR elétrons e o outro elemento tenha tendência a RECEBER esses elétrons. Há formação de cátions (elementos que perderam elétrons, ficando carregados positivamente) e ânions (elementos que ganharam elétrons, ficando carregados negativamente). Este grupo é formado pelos Grupos 1 e 2 da tabela periódica, os metais alcalinos e alcalinos terrosos, respectivamente com íons chamados de carbânions (compostos de carbono e hidrogênio que receberam elétrons, ânions), por exemplo, o CH_3^- , CH_3CH_2^- , entre outros.
- **Polímeros:** os compostos que possuem esse tipo de ligação formam cadeias poliméricas infinitas, nas quais o átomo metálico fica ligado a hidrocarbonetos. Os elementos metálicos que normalmente fazem este tipo de ligação são o berílio e o magnésio.
- **Deficiência de elétrons:** este tipo de composto se forma a partir de ligações do tipo sigma (σ) de radicais orgânicos com elementos Li e Na (com tendência a doar elétrons) e com elementos dos grupos 12 e 13 da tabela periódica.
- **Ricos em elétrons:** elementos como As, Sb e Bi, pertencem à família 15 da tabela periódica e possuem os estados de oxidação 3 e 5. Estes elementos possuem cinco elétrons na camada de valência e ao formarem compostos organometálicos com número de oxidação igual a 3, deixam dois elétrons livres sem participar da ligação, como em $\text{As}(\text{CH}_3)_3$. Por conta dessa característica, podem atuar como bases de Lewis (que doam pares de elétrons) e formar compostos como $\text{As}(\text{CH}_3)_5$.
- **Octeto:** os elementos Si, Ge, Sn e Pb, ambos pertencentes à família 14, formam organometálicos de fórmula $\text{M}(\text{CH}_3)_4$ possuindo geometria tetraédrica, semelhante aos compostos de carbono. Exemplos desse tipo de compostos: $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, entre outros. Isso acontece, pois eles possuem quatro elétrons na camada de valência e, portanto, necessitam de mais quatro elétrons para atingir o octeto. Isso é conseguido com quatro grupamentos orgânicos ligados ao metal.

- **Regra dos 16 ou dos 18 elétrons:** em compostos organometálicos, a estabilidade é atingida com 16 ou 18 elétrons ao redor do átomo central. Para que possamos identificar a estabilidade destes tipos de compostos, devemos em um primeiro momento aprender a contar os elétrons do átomo central. Devemos levar em consideração que os elétrons a serem contados devem ser a soma dos elétrons pertencentes à camada de valência do átomo central mais aqueles elétrons recebidos de outros elementos que a ele estão ligados. Isso pode ser feito pelo Método 1 – Método do par doador ou pelo Método 2 – Método do ligante neutro.
- **Hapticidade (η)** do composto, é a indicação do número de átomos de carbono ligados ao átomo metálico.
- **Nomenclatura de organometálicos:** indicamos a hapticidade dos compostos da seguinte maneira: dizemos quantos são os elementos ligados ao metal (mono para 1, di para 2, tri para 3, e assim por diante) seguido da palavra “hapto”, que indicará “fixado”. O restante da nomenclatura é igual aos compostos de coordenação.
- **Bioinorgânica:** é uma parte da química que une a área de inorgânica e bioquímica. Podemos dizer que a bioinorgânica é um ramo da bioquímica, que estuda o papel dos metais (principalmente os de transição) aplicado aos sistemas biológicos. Esta área possui impacto sobre a área medicinal, farmacêutica, meio ambiente e agricultura.
- Elementos inorgânicos podem ser classificados como essenciais ou tóxicos. Aqueles ditos essenciais são necessários à ingestão através da alimentação, possuindo uma função dentro do organismo. Os elementos classificados como tóxicos não possuem função, e alguns ao reagirem com outras substâncias podem danificar as células, podendo causar problemas de tecido até a morte do indivíduo, levando em consideração a natureza e quantidade do elemento tóxico.
- Os elementos essenciais podem ainda ser subdivididos em macro e micronutrientes. Os classificados como macronutrientes (Na, K, Mg e Ca) são necessários diariamente e em grande quantidade. Já aqueles classificados como micronutrientes são necessários em menores quantidades, como vitaminas e os demais elementos inorgânicos citados anteriormente.
- É sobre a forma iônica que os metais irão atuar dentro das células em suas funções biológicas.
- Os metais, na forma de cátions, são inseridos na célula por dois tipos de mecanismos: os metais entram através de canais e bombas especializados, com a utilização de proteínas transportadoras ou ainda este metal pode ser inserido no meio celular pelo denominado transporte de ânions.

- Os macro e microelementos possuem funções específicas dentro das células e tecidos, e, portanto, sua deficiência e seu excesso podem causar danos ao organismo.
- Além disso, os elementos inorgânicos, na forma de compostos organometálicos podem ser utilizados como princípio ativo de medicamentos para doenças importantes como a AIDS ou ainda estar presentes em contrastes ingeridos pelos pacientes ao realizar um exame por imagem.

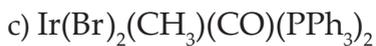
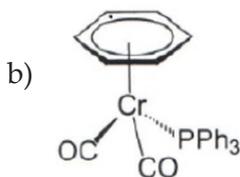
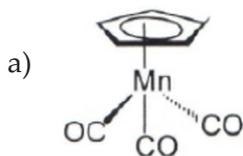
AUTOATIVIDADE



1 (UFS) Mostre quais dos seguintes compostos organometálicos seguem a regra dos 18 elétrons:

- a) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.
- b) $\text{IrBr}_2(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$.
- c) $[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]^-$.
- d) $\text{V}(\text{CO})_6$.
- e) $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$.

2 Dê a nomenclatura dos seguintes compostos:



REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F. **Química inorgânica**, 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente, 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BENITE, A. M. C., MACHADO, S. P., BARREIRO, E. J. Uma visão da química bioinorgânica medicinal, **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2062-2067, 2007.

BERALDO, H. Contribuições da química inorgânica para a química medicinal. **Cadernos temáticos da química nova na escola**, n. 6, 2005.

BROWN, Theodore L.; LEMAY, H. Eugene Jr.; BURSTEN, Bruce E.; BURDGE, Julia R. **Química, a ciência central**. 9. ed. São Paulo: Pearson, 2005.

CHEMELLO, Emiliano. A química na cozinha apresenta: as cebolas. **Revista Eletrônica ZOOM da Editora Cia da Escola**. São Paulo, ano 6, nº 2, 2005.

COSTA, Paulo; FERREIRA, Vitor; ESTEVES, Pierre; VASCONCELLOS, Mário. **Ácidos e bases em química orgânica**. 1. ed. São Paulo: Bookman, 2005.

DUARTE, H. A. **Ligações químicas**: ligação iônica, covalente e metálica. **Química nova na escola**, n. 4, 2001.

FILGUEIRAS, Carlos A. L. Gilbert Lewis e o centenário da teoria de ligação por par de elétrons, **Quim. Nova**, v. 39, n. 10, p. 1262-1268, 2016.

FONTES, Ana Paula Soares; CÉSAR, Eloi Teixeira; BERALDO, Heloisa. A química inorgânica na terapia do câncer. **Cadernos temáticos de química nova na escola**, n. 6, 2005.

HARRIS, D. C. **Química analítica quantitativa**, 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Química inorgânica**, volume 1, 4. ed., LTC, 2013.

KOTZ, J. C., TRICHEL, P. M., WEAVER, G. C. **Química geral e reações químicas**, volume 1, Cengage Learning, 2009.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2000.

MARIA, C. A. B. **Bioquímica básica**: introdução a bioquímica dos hormônios, sangue, sistema urinário, processos digestivos e absorptivo de micronutrientes. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2014.

MEDEIROS, M. A. Cobalto. Elemento químico. **Química nova na escola**, v. 35, n° 3, p. 220-221, 2013.

MEDEIROS, M. A. Ferro. Elemento químico. **Química nova na escola**, v. 32, n. 3, 2010.

MEDEIROS, Miguel de Araújo. Cobalto. Elemento químico. **Química nova na escola**, v. 35, n° 3, p. 220-221, 2013.

MEDEIROS, Miguel de Araujo. Zinco. Elemento químico. **Química nova na escola**, v. 34, n. 3, p. 159-160, 2012.

MESSLER, G. L., FISCHER, P. J., TARR, D. A. **Química inorgânica**. São Paulo: Editora Pearson, 5. ed., 2014.

NELSON, D. L., COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninguer**, Porto Alegre: Artmed, 2014.

PEARSON, Ralph G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, 1963.

PEIXOTO, E. M. A. Escândio. Elemento químico. **Química nova na escola**, n° 21, 2005.

PEIXOTO, E. M. A. Titânio. Elemento químico. **Química nova na escola**, n° 23, 2006a.

PEIXOTO, E. M. A. Vanádio. Elemento químico. **Química nova na escola**, n° 24, 2006b.

RAVIOLO, A.; GARRITZ, A. Analogias ao ensino do equilíbrio químico, n° 27, **Química nova na escola**, 2008.

ROCHA, Renan Azevedo da; AFONSO, Júlio Carlos. Manganês. Elemento químico. **Química nova na escola**, v. 34, n° 2, p. 103-105, 2012.

RODRIGUES, Mônica Aparecida; SILVA, Priscila Pereira, GUERRA, Wendell. Cobre. Elemento Químico. **Química nova na escola**, v. 34, n. 3, p. 161-162, 2012.

RUSSEL, J. B. **Química geral**, volume 1, 2. ed. São Paulo: Pearson, 1994.

SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. Paládio. Elemento químico. **Química nova na escola**, v. 33, n. 1, 2011.

SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. Platina. Elemento químico. **Química nova na escola**, v. 32, n. 2, 2010.

SKOOG, A. D., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, R. S. **Fundamentos de química analítica**, 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006.

SOUZA, Gustavo Duarte de; RODRIGUES, Mônica Aparecida; SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. Prata: breve histórico, propriedades e aplicações. **Educ. quím.**, v. 24, n. 1, p. 14-16, 2013.

SUSSUCHI, E. M.; SANTOS, D. O. TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR, disponível em: <http://www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalogo/11024317012017Quimica_Inorganica_I_aula_08.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2018.

TOLENTINO, Mário; ROCHA-FILHO, Romeu C. Alguns aspectos históricos da classificação periódica dos elementos químicos. **Química nova**, v. 20, n. 1, 1997.

TOMA, H. E. Alfred Werner e Heinrich Rheinboldt: genealogia e legado científico. **Quim. Nova**, V. 37, n. 3, 574-581, 2014.

TOMA, H. E. **Química bioinorgânica e ambiental**, Coleção de Química Conceitual – Volume 5, São Paulo: Blucher, 2015.

VASCONCELLOS, Mário L. A. A. A teoria de Pearson para a disciplina de química orgânica: um exercício prático e teórico aplicado em sala de aula. **Quim. Nova**, v. 37, n. 1, p. 171-175, 2014.