

FRENTE: QUÍMICA I

PROFESSOR(A): SÉRGIO MATOS

ASSUNTO: LIGAÇÕES QUÍMICAS

EAD – ITA/IME

AULAS 23 E 24



Resumo Teórico

Número de oxidação

Conceito de nox

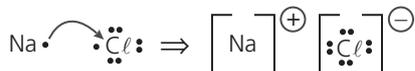
Número de oxidação (nox) ou estado de oxidação é a carga atribuída a um átomo quando forma ligações químicas.

Se o composto for iônico a carga estará relacionada com a transferência de elétrons. Se, por outro lado, o composto for molecular, a carga estará relacionada com o compartilhamento de elétrons.

Exemplos:

A) NaCl

O sódio possui uma carga igual a +1 e o cloro igual a -1, pois na formação do cloreto de sódio há doação de 1 elétron do sódio para o cloro.



Neste composto o sódio possui nox = +1 e o cloro nox = -1.

B) HCl

Nesta molécula o cloro é o elemento mais eletronegativo, por isso atrai mais fortemente o par de elétrons da ligação, assumido uma carga parcial negativa (δ^-). Como consequência, o hidrogênio assume uma carga parcial positiva (δ^+).



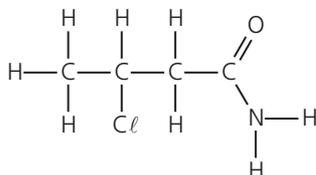
Deste modo, o hidrogênio possui nox = +1 e o cloro nox = -1.

Nox médio

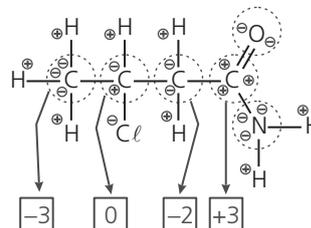
Se vários átomos de um mesmo elemento possuírem números de oxidação diferentes em um mesmo composto devemos calcular o nox médio, que é dado pela média aritmética dos nox de todos os átomos daquele elemento presentes na fórmula do composto.

Exemplo:

Deseja-se calcular o nox médio do carbono no composto abaixo:



Primeiramente vamos atribuir as cargas dos átomos em cada ligação, sabendo que, em termos de eletronegatividade: $\text{H} < \text{C} < \text{Cl} < \text{N} < \text{O}$. Assim, os átomos mais eletronegativos recebem carga negativa em cada ligação, enquanto os átomos menos eletronegativos recebem carga positiva:



Nos quadrados estão indicadas as somas das cargas de cada átomo de carbono, ou seja, o nox individual de cada átomo.

Finalmente, o nox médio é dado pela média aritmética dos valores encontrados:

$$\text{nox médio do C} = \frac{-3+0-2+3}{4} = \frac{-2}{4} = -\frac{1}{2}$$

Veja que nas ligações C-C não se atribui carga alguma, pois são ligações entre átomos do mesmo elemento.

Regras para cálculo do nox

1) Elementos em substâncias simples: nox = 0

Exemplos: O_2 , H_2 , Na, O_3 , Fe, Kr etc.

2) Íons simples: nox = carga do íon

Exemplos:

$\text{Na}^+ \Rightarrow \text{nox} = +1$

$\text{S}^{2-} \Rightarrow \text{nox} = -2$

$\text{Hg}_2^{2+} \Rightarrow \text{nox} = +2 \div 2 = +1$

3) Elementos com nox fixo em substâncias compostas:

nox = -1	nox = +1	nox = +2	nox = +3
F	Li	Be	Al
	Na	Mg	
	K	Ca	
	Rb	Sr	
	Cs	Ba	
	Fr	Ra	
	Ag	Zn	
		Cd	

Exemplos:

$\text{BF}_3 \Rightarrow \text{nox do flúor} = -1$

$\text{Na}_2\text{S} \Rightarrow \text{nox do sódio} = +1$

$\text{MgCl}_2 \Rightarrow \text{nox do magnésio} = +2$

4) Halogênios (Cl, Br, I) em substâncias compostas: nox = -1, exceto na presença de um elemento mais eletronegativo.

Exemplos:

$PbCl_2 \Rightarrow$ nox do cloro = -1
 $Cl_2O \Rightarrow$ nox do cloro \neq -1
 $ICl \Rightarrow$ nox do cloro = -1; nox do iodo = +1

5) Calcogênios (S, Se, Te, Po) em substâncias compostas: nox = -2, exceto na presença de um elemento mais eletronegativo.

Exemplos:

$K_2S \Rightarrow$ nox do enxofre = -2
 $SF_6 \Rightarrow$ nox do enxofre \neq -2
 $Na_2SO_4 \Rightarrow$ nox do enxofre \neq -2

6) Hidrogênio em substâncias compostas: nox = +1, exceto nos hidretos iônicos, nos quais possui nox = -1.

Exemplos:

$NH_3 \Rightarrow$ nox do hidrogênio = +1
 $NaH_2PO_4 \Rightarrow$ nox do hidrogênio = +1
 $CaH_2 \Rightarrow$ nox do hidrogênio = -1 (hidreto iônico)

7) Oxigênio em substâncias compostas: nox = -2, exceto nos peróxidos (nox = -1), nos superóxidos (nox = -1/2), no OF_2 (nox = +2) e no O_2F_2 (nox = +1).

Exemplos:

$H_2O \Rightarrow$ nox do oxigênio = -2
 $Na_2SO_4 \Rightarrow$ nox do oxigênio = -2
 $K_2O_2 \Rightarrow$ nox do oxigênio = -1 (peróxido)
 $KO_2 \Rightarrow$ nox do oxigênio = -1/2 (superóxido)

Dica: Os peróxidos e superóxidos são compostos binários contendo normalmente metal alcalino ou alcalino-terroso mais o oxigênio. Como esses metais possuem nox fixo igual a +1 e +2, respectivamente, o nox do oxigênio pode ser facilmente deduzido.

8) Substâncias compostas: soma dos nox = 0.

Exemplos:

$Na_3PO_4 \Rightarrow$ Na (nox = +1); O (nox = -2)
 O nox do fósforo pode ser calculado assim:
 $3 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0 \Rightarrow x = +5$
 $H_4P_2O_7 \Rightarrow$ H (nox = +1); O (nox = -2)
 O nox do fósforo pode ser calculado assim:
 $4 \cdot (+1) + 2x + 7 \cdot (-2) = 0 \Rightarrow x = +5$

9) Íons Compostos: soma dos nox = carga do íon

Exemplos:

$SO_4^{2-} \Rightarrow$ o nox do enxofre pode ser calculado assim:
 $x + 4 \cdot (-2) = -2 \Rightarrow x = +6$
 $Cr_2O_7^{2-} \Rightarrow$ o nox do cromo pode ser calculado assim:
 $2x + 7 \cdot (-2) = -2 \Rightarrow x = +6$

10) Principais substâncias e íons compostos:

neutros	carga = +1	carga = -1	carga = -2	carga = -3	Carga = -4
H ₂ O	NH ₄ ⁺	CN ⁻	CO ₃ ²⁻	BO ₃ ³⁻	SiO ₄ ⁴⁻
NH ₃		NO ₂ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻
CO		NO ₃ ⁻	SiO ₃ ²⁻		
NO		PO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻		
		MnO ₄ ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻		
		XO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻		
		XO ₃ ⁻	CrO ₄ ²⁻		
		XO ₂ ⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻		
		XO ₃ ⁻	MnO ₄ ²⁻		
		XO ₄ ⁻			

Observação: X representa um halogênio (Cl, Br ou I).

Exemplos:

$Fe(NO_3)_3 \Rightarrow$ o nox do ferro pode ser calculado assim:
 $x + 3 \cdot (-1) = 0 \Rightarrow x = +3$

$Pb_2SiO_4 \Rightarrow$ o nox do chumbo pode ser calculado assim:
 $2x + (-4) = 0 \Rightarrow x = +2$

Nox e Tabela Periódica

De acordo com as posições dos elementos na tabela periódica podemos estabelecer o nox máximo e o nox mínimo de cada um, bastando para isso que sejam obedecidas as seguintes regras:

1) Elementos representativos não-metálicos:

- nox máximo = + (número da família)
- nox mínimo = + (número da família) - 8

Exemplo:

Cl (7A) \Rightarrow nox máximo = + 7; nox mínimo = + 7 - 8 = - 1

2) Elementos representativos metálicos e elementos de transição (menos 1B, 2B e 8B):

- nox máximo = + (número da família)
- nox mínimo = 0 (em geral)

Exemplo:

Mg (2A) \Rightarrow nox máximo = + 2; nox mínimo = 0

Compostos de coordenação

Conceito

Composto de coordenação ou **complexo** é uma espécie química formada por um átomo central (cátion, ânion ou átomo neutro) ligada a íons ou moléculas (ligantes) através de ligações covalentes coordenadas. O átomo central é, normalmente, um metal de transição e as ligações, na maioria dos casos, ocorrem com os orbitais **d** desse metal.

Exemplo:

No íon ferrocianeto o Fe^{2+} se encontra ligado octaédricamente a seis íons cianeto (CN⁻).

Importância

Os compostos de coordenação constituem uma gama de substâncias com aplicações das mais variadas, tais como:

- Fotossíntese;
- Transporte de oxigênio no sangue;
- Catálise biológica e industrial;
- Tratamento de doenças;
- Análise química;
- Sequestro de íons metálicos.

Complexos versus sais duplos

A principal diferença entre os complexos e os sais duplos é que os primeiros, em solução aquosa, não perdem a identidade, ou seja, as ligações coordenadas não se desfazem como ocorre com as ligações iônicas.

Exemplos:

Sais duplos	Complexos
<ul style="list-style-type: none"> $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{H_2O} K^+_{(aq)} + Mg^{2+}_{(aq)} + 3Cl^-_{(aq)} + 6H_2O_{(l)}$ carnalita $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O \xrightarrow{H_2O} 2K^+_{(aq)} + 2Al^{3+}_{(aq)} + 4SO_4^{2-}_{(aq)} + 24H_2O_{(l)}$ alúmen de potássio 	<ul style="list-style-type: none"> $K_4[Fe(CN)_6] \xrightarrow{H_2O} 4K^+_{(aq)} + [Fe(CN)_6]^{4-}_{(aq)}$ ferrocianeto de potássio $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{H_2O} [Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ sulfato monohidratado de tetraaminocobre(II)

Teoria de Werner

Alfred Werner, químico suíço, foi o principal responsável pelo desenvolvimento da Química de Coordenação, por introduzir em 1893 conceitos revolucionários para a época. A proposição de Werner foi a de que os metais possuem uma valência primária (nox), dissociável, e uma valência secundária (número de coordenação), não dissociável. Experimentos realizados em laboratório com cloreto de cobalto III confirmam essa teoria.

$CoCl_3 \xrightarrow{NH_3} CoCl_3 \cdot 6NH_3 \xrightarrow{AgNO_3} 3AgCl \downarrow$	
$CoCl_3 \xrightarrow{NH_3} CoCl_3 \cdot 5NH_3 \xrightarrow{AgNO_3} 2AgCl \downarrow$	
$CoCl_3 \xrightarrow{NH_3} CoCl_3 \cdot 4NH_3 \xrightarrow{AgNO_3} 1AgCl \downarrow$	
$CoCl_3 \xrightarrow{NH_3} CoCl_3 \cdot 3NH_3 \xrightarrow{AgNO_3} \text{não precipita}$	

Classificação dos ligantes

Os ligantes são espécies doadoras de elétrons que formam ligações coordenadas com um átomo, normalmente metálico, para formar um complexo. São, portanto, bases de Lewis. A classificação dos ligantes é dada pelo número de ligações que formam com o átomo central de um complexo. Assim, teremos ligantes monodentados, bidentados, tridentados, etc. Os ligantes mais comuns são:

Monodentados	
H ₂ O	aqua
NH ₃	amino
NH ₂ ⁻	amido
NO	nitrosil
CN ⁻	ciano
CO	carbonil
O ²⁻	oxo
O ₂ ²⁻	peroxo
OH ⁻	hidroxo
O ₂	dioxigênio
N ₂	dinitrogênio
F ⁻	fluoro
Cl ⁻	cloro
Br ⁻	bromo
I ⁻	iodo
H ⁻	hidrido
CH ₃ ⁻	metil (Me)
C ₂ H ₅ ⁻	etil (Et)
C ₅ H ₅ ⁻	ciclopentadienil (Cp)
C ₆ H ₅ ⁻	fenil (Ph ou Ø)
P(C ₆ H ₅) ₃	trifenilfosfina (PPh ₃ ou PØ ₃)
(CH ₃) ₂ SO	dimetilsulfóxido (dmso)
	piridino (py)

Bidentados	
CO ₃ ²⁻	carbonato
C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato (ox)
CH ₃ COO ⁻	acetato
	dipiridino (dipy)
SO ₄ ²⁻	sulfato
NO ₃ ⁻	nitrato
H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	etilenodiamino (en)
	acetilacetato (acac)

Tridentado	
NH(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂	dietilenotriamino (dien)

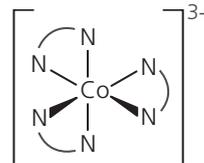
Hexadentado	
	etilenodiaminotetracetato (EDTA)

Ambidentados	
SCN ⁻	tiocianato (-SCN)
	isotiocianato (SCN ⁻)
NO ₂ ⁻	nitrito (-ONO)
	nitro (-NO ₂)
CN ⁻	ciano (-CN)
	isociano (CN ⁻)

Quelatos

São complexos que apresentam a espécie central coordenada a um ligante bi ou polidentado.

Exemplo: [Co(en)₃]³⁺



Nomenclatura e formulação dos complexos

- Na fórmula, a espécie central é escrita primeiro, seguindo-se os ligantes em ordem alfabética, ficando os ligantes compostos entre parênteses. O complexo deve ser escrito entre colchetes.
- No nome do complexo aparecem primeiro os ligantes, em ordem alfabética e precedidos de um prefixo (mono, di, tri, etc.) indicativo de quantidade. Em seguida vem o nome da espécie central acompanhado de seu nox em algarismos romanos e entre parênteses. Não deve haver espaços em branco.
- Se o complexo for aniônico, acrescenta-se o sufixo ATO ao nome da espécie central.

Exemplos:

- [Cr(NH₃)₄Cl₂]⁺ → tetraaminodiclorocromo(III)
- [Co(H₂O)Br₃(CO)₂] → aquatribromodicarbonilcobalto(III)
- [Fe(CN)₆]⁴⁻ → hexacianoferrato(II)
- pentaaminoisotiocianatocobalto(III) → [Co(NH₃)₅(NCS)]²⁺
- aminotetracloronitrocobalto(III) → [Co(NH₃)Cl₄(NO₂)]²⁻
- diaminodiaquaníquel(0) → [Ni(NH₃)₂(H₂O)₂]

- Se o ligante possui nome composto, como etilenodiamino, dipiridino, ciclopentadienil, etc., os prefixos indicativos de quantidade são bis, tris, tetraquis, pentaquis, hexaquis, etc., com o nome do ligante entre parênteses.

Exemplos:

- [Ir(CO)Cl(PØ₃)₂] → carbonilclorobis(trifenilfosfina)irídio(I)
- aminoclorobis(etilenodiamino)cobalto(III) → [Co(NH₃)Cl(en)₂]²⁺

5) Sais complexos recebem nomes de forma semelhante aos sais comuns: primeiro o nome do ânion, depois o nome do cátion, separados pela preposição DE.

Exemplos:

- A) $\text{Na}[\text{BF}_4] \rightarrow$ tetrafluoroborato(III) de sódio
- B) $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3 \rightarrow$ nitrato de tris(etilenediamino)cobalto(III)
- C) $[\text{Pt}(\text{py})_4][\text{PtCl}_4] \rightarrow$ tetracloroplatinato(II) de tetrapiridinoplatina(II)
- D) aquapentaclorocobaltato(III) de magnésio $\rightarrow \text{Mg}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$
- E) nitrato de aminoclorobis(dipiridino)cromo(III) $\rightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{dipy})_2](\text{NO}_3)_2$

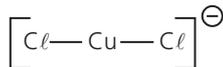
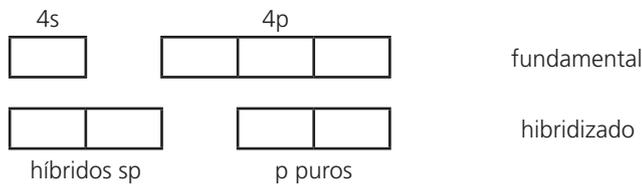
Geometria dos complexos e teoria da ligação de valência (TLV)

1. Complexos Lineares (Hibridação sp)

O átomo central possui $\text{NC} = 2$ e configuração s^0d^{10} . É o caso de Cu^+ , Ag^+ , Au^+ e Hg^{2+} .

Exemplo: $[\text{CuCl}_2]^-$

$_{29}\text{Cu}^+$: $[\text{Ar}]4s^03d^{10}4p^0$

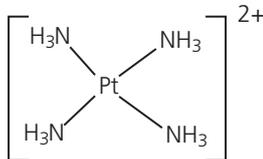
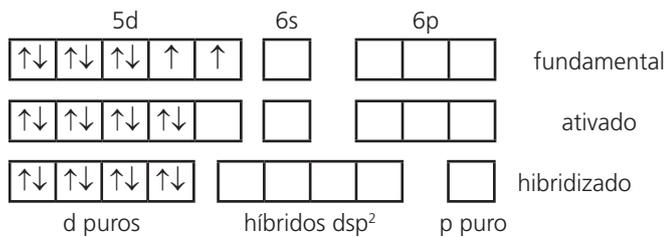


2. Complexos Quadráticos Planos (Hibridação dsp^2)

O átomo central possui $\text{NC} = 4$ e configuração geralmente s^0d^8 ou s^1d^7 . É o caso de Pt^{2+} , Ir^+ , Pd^{2+} e Au^{3+} .

Exemplo: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

$_{78}\text{Pt}^{2+}$: $[\text{Xe}]6s^04f^{14}5d^86p^0$

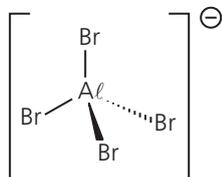
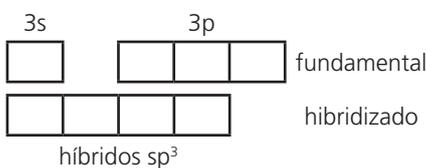


3. Complexos Tetraédricos (Hibridação sp^3)

O átomo central possui $\text{NC} = 4$ e configuração diferente de s^0d^8 e s^1d^7 , geralmente. É o caso dos metais representativos, Ni e Zn.

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

$_{13}\text{Al}^{3+}$: $[\text{Ne}]3s^03p^0$



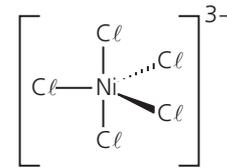
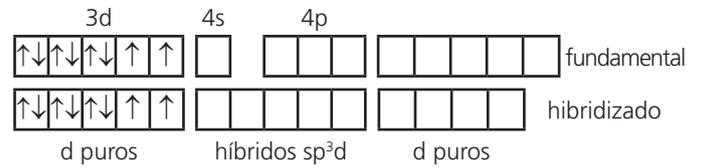
4. Complexos Bipiramidais Trigonais (Hibridação sp^3d ou dsp^3)

O átomo central possui $\text{NC} = 5$. A hibridação pode ser sp^3d ou dsp^3 , dependendo das propriedades magnéticas.

Exemplos:

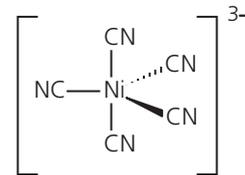
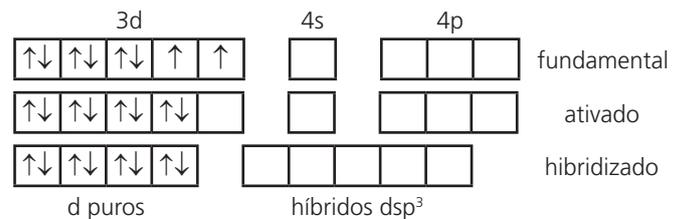
A) $[\text{NiCl}_5]^{3-}$ paramagnético

$_{28}\text{Ni}^{2+}$: $[\text{Ar}]4s^03d^84p^04d^0$



B) $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ diamagnético

$_{28}\text{Ni}^{2+}$: $[\text{Ar}]4s^03d^84p^0$



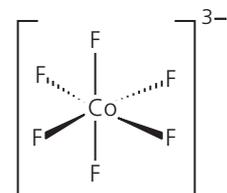
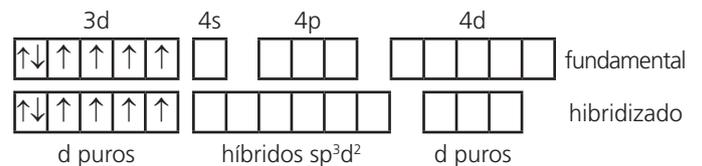
5. Complexos Octaédricos (hibridação sp^3d^2 ou d^2sp^3)

O átomo central possui $\text{NC} = 6$. A hibridação pode ser sp^3d^2 ou d^2sp^3 , dependendo das propriedades magnéticas. Com o número de coordenação 6 existem outras geometrias além da octaédrica, como a prismática trigonal e a hexagonal plana, mas são pouco comuns.

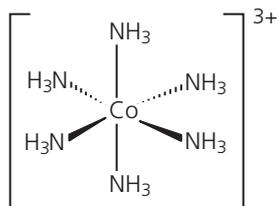
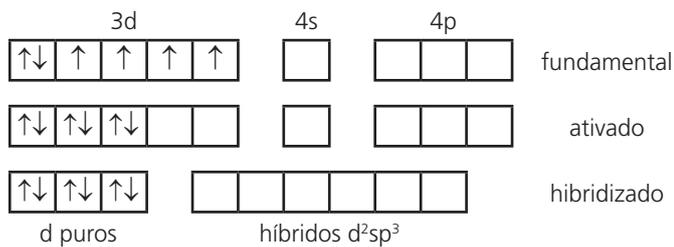
Exemplos:

A) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ paramagnético

$_{27}\text{Co}^{3+}$: $[\text{Ar}]4s^03d^64p^04d^0$



B) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ diamagnético
 $_{27}\text{Co}^{3+}: [_{18}\text{Ar}]4s^03d^64p^04d^0$



Observação:

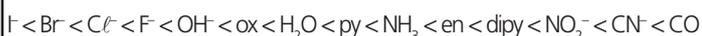
A configuração eletrônica do átomo central não é suficiente para afirmarmos com certeza qual a geometria do complexo. Precisamos conhecer as propriedades magnéticas do mesmo.

O complexo é de **spin baixo** quando o átomo central é **diamagnético** ou **fracamente paramagnético**. Isso acontece quando o mesmo está ligado aos chamados **ligantes de campo forte**, como o CO e o CN^- .

O complexo é de **spin alto** quando o átomo central é **fortemente paramagnético**. Isso acontece quando o mesmo está ligado aos chamados **ligantes de campo fraco**, como o Cl^- e o Br.

O ligante de campo forte pode provocar emparelhamento de elétrons nos orbitais **d** do átomo central, o que não ocorre quando o ligante é de campo fraco.

A força do campo ligante para as espécies químicas mais comuns, em ordem crescente, é:

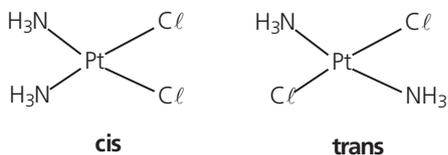


Isomeria dos complexos

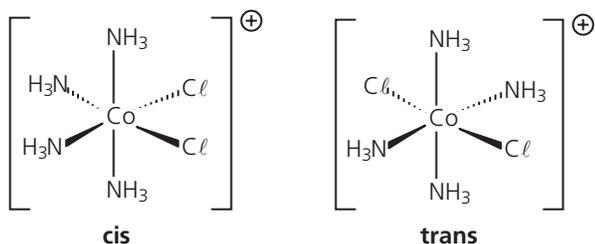
1) Isomeria Geométrica

Exemplos:

A) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ quadrático



B) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$



2) Isomeria Óptica

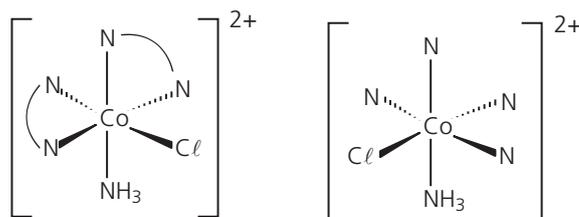
Apresentam isomeria óptica as espécies dissimétricas, ou seja, aquelas que não possuem plano de simetria.

Exemplos:

A) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{BrCl}]$



B) $\text{cis}-[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{en})_2]^{2+}$



3) Isomeria de Ligação

Ocorre quando há ligantes ambidentados.

Exemplo:

$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ e $[\text{Ag}(\text{NCS})_2]^-$



Exercícios

- (ProfSM) Os estados de oxidação do ferro nas espécies químicas Fe_2O_4 , FeS_2 e H_2FeO_4 , respectivamente, estão corretos na alternativa:
 A) +2, +2 e +6. B) +3, +4 e +6.
 C) +2, +4 e +6. D) +3, +2 e +4.
 E) +2, +3 e +4.
- (ProfSM) Assinale a alternativa que contém somente espécies químicas onde há pelo menos um átomo de nitrogênio cujo estado de oxidação é um número x tal que $0 \leq x \leq 5$:
 A) HN_3 , N_2O_4 e HNO_4 B) NH_3 , N_2H_5^+ e NO_3^-
 C) N_2O , KOCN e HNC D) KSCN , HNO_2 e Mg_3N_2
 E) NO_2 , N_2O_3 e Li_3N
- (ProfSM) Nas espécies químicas Na_2S_2 , NaSCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e P_4S_3 encontramos átomos de enxofre com estados de oxidação, respectivamente:
 A) -1, -2, +5, +6 e -2. B) -1, -2, +5, +7 e -2.
 C) -1, -2, +5, +7 e -4. D) -1, -2, +5, +6 e -4.
 E) -2, -1, +3, +4 e +3.
- (ProfSM) Nas espécies químicas P_4O_6 , P_4O_{10} , P_4H_{12} , P_2H_4 e $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ encontramos átomos de fósforo em alguns estados de oxidação. Dentre os valores encontrados estão os números de oxidação:
 A) 0, -1 e -2. B) +3, +5 e +6.
 C) -1, -2 e +6. D) +3, +4 e +5.
 E) -3, +3 e +5.

