

Química de Coordenação

Anne Souza



São Cristóvão/SE
2016

Química de Coordenação

Elaboração de Conteúdo
Anne Souza

Projeto Gráfico e Capa
Neverton Correia da Silva
Nycolas Menezes Melo

Diagramação
Nycolas Menezes Melo

Presidente da República
Dilma Vana Rousseff

Ministro da Educação
Aloizio Mercadante Oliva

Diretor de Educação a Distância
João Carlos Teatini Souza Clímaco

Reitor
Angelo Roberto Antonioli

Vice-Reitor
André Maurício Conceição de Souza

Chefe de Gabinete
Marcionilo de Melo Lopes Neto

Coordenador Geral da UAB/UFS
Diretor do CESAD
Antônio Ponciano Bezerra

Coordenador-adjunto da UAB/UFS
Vice-diretor do CESAD
Djalma Andrade

Diretoria Pedagógica
Clotildes Farias de Sousa (Diretora)

Diretoria Administrativa e Financeira
Pedro Henrique Dantas Dias (Diretor)
Valter Siqueira Alves

Coordenação de Cursos
Djalma Andrade (Coordenadora)

Núcleo de Formação Continuada
Rosemeire Marcedo Costa (Coordenadora)

Núcleo de Avaliação
Hérica dos Santos Matos (Coordenadora)

Núcleo de Tecnologia da Informação
Raimundo Araujo de Almeida Júnior
Marcel da Conceição Souza

Assessoria de Comunicação
Guilherme Borba Gouy

Coordenadores de Curso
Denis Menezes (Letras Português)
Eduardo Farias (Administração)
José Anderson V. Cardoso (Matemática)
Hélio Mario Araújo (Geografia)
Lourival Santana (História)
Elaine Cristina N. L. de Lima (Química)
Márcia Regina Pereira Attie (Física)
Yana Teixeira dos Reis (Ciências Biológicas)
Everaldo Vanderlei de Oliveira (Filosofia)
Maria Augusta Rocha Porto (Letras - Inglês)
Valéria Jane S. L. (Letras - Espanhol)

Coordenadores de Tutoria
Mônica Maria Soares Rosado (Letras Português)
Ayslan Jorge Santos da Araujo (Administração)
Danielle de Carvalho Soares (Matemática)
Givaldo dos Santos Bezerra (Geografia)
Carolina Nunes Goes (História)
Viviane Costa Felicíssimo (Química)
Frederico Guilherme de C. Cunha (Física)
Luzia Cristina de M. G. Galvão (Ciências Biológicas)
Arthur Eduardo Grupillo Chagas (Filosofia)
Ana Lúcia Simões B. Fonseca (Letras - Inglês)
Acácia Lima Santos Letras (Letras - Espanhol)
Lívia Carvalho Santos (Presencial)

NÚCLEO DE MATERIAL DIDÁTICO

Hermeson Menezes (Coordenador)
Marcio Roberto de Oliveira Mendonça

Neverton Correia da Silva
Nicolás Menezes Melo

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Cidade Universitária Prof. "José Aloísio de Campos"
Av. Marechal Rondon, s/n - Jardim Rosa Elze
CEP 49100-000 - São Cristóvão - SE
Fone(79) 2105 - 6600 - Fax(79) 2105- 6474

Sumário

AULA 1	
Os elementos do bloco <i>d</i>	07
AULA 2	
Aula prática: estudo da reatividade dos metais do bloco <i>d</i>	21
AULA 3	
Fundamentos da química de coordenação.....	31
AULA 4	
Aula prática: reações envolvendo compostos de coordenação.....	57
AULA 5	
Estereoquímica e isomeria de compostos de coordenação.....	67
AULA 6	
Teorias de ligação aplicada a compostos de coordenação – parte I.....	85
AULA 7	
Teorias de ligação em compostos de coordenação – parte II.....	109
AULA 8	
Aula prática: síntese de complexos de níquel, cobre e cobalto.....	127
AULA 9	
Caracterização de complexos de níquel, cobre e cobalto.....	139
AULA 10	
Compostos de coordenação: cor e propriedades magnéticas.....	151
AULA 11	
Aula prática: determinação da energia de estabilização do campo cristalino.....	161
AULA 12	
Estabilidade e principais reações nos compostos de coordenação.....	167
AULA 13	
Aula prática: estudo da estabilidade de complexos.....	185
AULA 14	
Compostos organometálicos – parte I.....	189
AULA 15	
Compostos organometálicos – parte II.....	205

Aula 1

OS ELEMENTOS DO BLOCO *d*

META

Compreender a química dos elementos do bloco *d*

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
Compreender a química dos elementos do bloco *d*

PRÉ-REQUISITOS

Saber escrever a configuração eletrônica dos átomos;
Saber as variações de algumas propriedades físicas e químicas dos elementos na tabela periódica;
Compreender as ligações químicas e as tendências de ligações com base na posição do elemento na tabela periódica;

Anne Souza

INTRODUÇÃO

Nesta aula, estudaremos os elementos do bloco *d* de acordo com suas configurações eletrônicas e descrevendo suas posições na tabela periódica. Em seguida, analisaremos suas principais propriedades físicas e químicas, descrevendo alguns aspectos relativos às suas reatividades e destacando as variações nos seus estados de oxidação.

O bloco *d* da tabela periódica contém os metais mais importantes para a sociedade moderna, dentre os quais podemos destacar: os principais componentes do aço (ferro, cromo, manganês, molibdênio), o excelente condutor elétrico cobre, os metais maleáveis ouro e platina, os muito densos ósmio e irídio. Além disto, muitos dos compostos de coordenação contêm metais do bloco *d* como espécie central.

A química de coordenação é o ramo da química inorgânica que se preocupa no estudo dos compostos de coordenação. Compostos de coordenação são substâncias que contêm um átomo ou íon central (que freqüentemente é um metal) rodeado por um grupo de íons, moléculas ou radicais, ligados ao elemento central por forças que variam de acordo com as características e estequiometria das espécies envolvidas.

Os compostos de coordenação têm uma grande variedade de propriedades interessantes e por isto estão presentes na maioria dos processos que envolvem espécies inorgânicas. A grande importância dos compostos de coordenação pode ser visualizada através dos seguintes exemplos, os quais são conduzidos por espécies coordenadas:

- a) A respiração, ou mais precisamente, a troca de gás carbônico pelo oxigênio no organismo, cujo responsável maior é a hemoglobina, que é um complexo que tem o ferro (II) como elemento central;
- b) A fotossíntese, que é um dos processos vitais para os vegetais, e é realizada pela clorofila, que é um complexo cujo elemento central é o magnésio;
- c) A produção de polietileno em larga escala através do uso dos catalisadores de Ziegler-Natta (que são compostos de coordenação), que promovem polimerização de etileno, à pressão e temperatura moderadas.

ASPECTOS GERAIS SOBRE OS ELEMENTOS DO BLOCO *d*

O preenchimento dos níveis eletrônicos 3d, 4d e 5d formam três séries de elementos (Figura 1) que, em conjunto, constituem os elementos do bloco *d*, que são organizados em grupos numerados de 3 a 12. São conhecidos como elementos de transição porque suas propriedades são geralmente intermediárias entre os elementos metálicos dos blocos *s* e os elementos não metálicos dos blocos *p*. Os elementos do grupo 12 (Zn, Cd, Hg) são membros do bloco *d*, mas não são elementos de transição, pois estes não apresentam um subnível *d* incompleto no átomo neutro ou em seus íons. Nos blocos *s* e *p* os elétrons vão sendo adicionados ao nível eletrônico mais externo do átomo. Já no bloco *d*, os elétrons vão sendo adicionados ao penúltimo nível, expandindo-se de 8 até 18 elétrons (Figura 1).

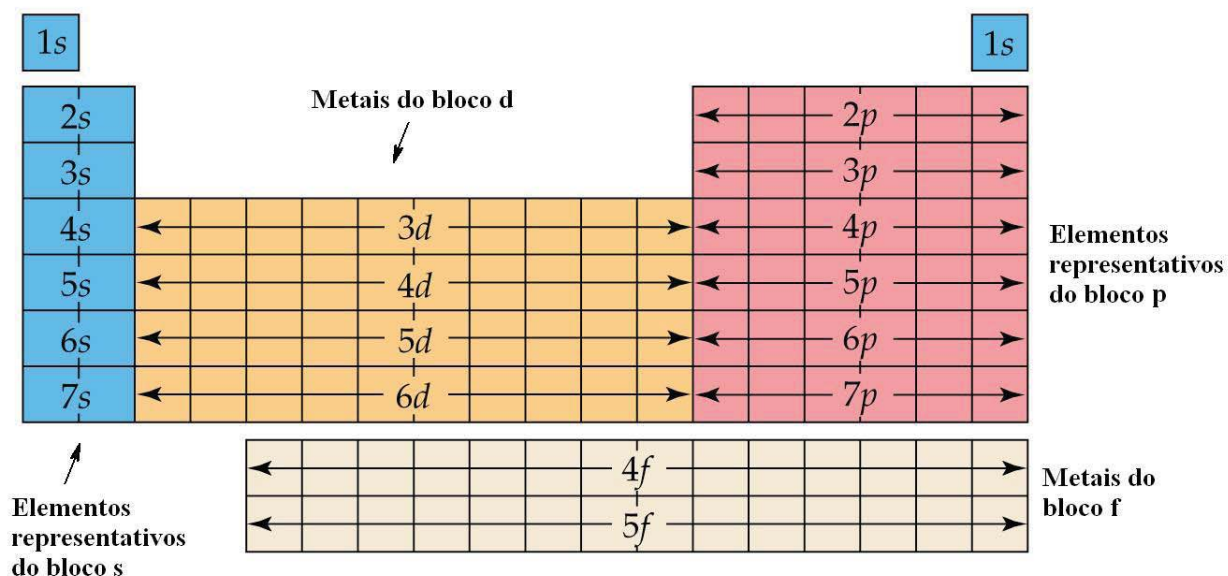


Figura 1. Tabela destacando o nível eletrônico mais externo de preenchimento dos blocos *s*, *p*, *d*, *f*.

Uma característica marcante dos elementos do bloco *d* é apresentar um subnível *d* apenas parcialmente preenchido, com exceção do Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd e Hg, que apresentam um subnível *d* completo com 10 elétrons. Isso, no entanto, confere aos compostos destes elementos diferenças em relação aos outros.

Os metais do bloco *d* (Figura 2) apresentam muitas propriedades físicas e químicas comuns. Por exemplo, todos os elementos são metais. Portanto, em

geral, são bons condutores de eletricidade e de calor, apresentam brilho metálico e são duros, fortes e dúcteis. Formam também ligas com outros metais.

1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18	
1 H HIDROGÊNIO 1,00794																																2 He HÉLIO 4,002602			
3 Li LÍTIO 6,941		4 Be BERILIO 9,012182																																	
11 Na SÓDIO 22,98976928		12 Mg MAGNÉSIO 24,304																																	
19 K POTÁSSIO 39,0983		20 Ca CÁLCIO 40,078		21 Sc ESCANDIÓ 44,955912		22 Ti TITÂNIO 47,88		23 V VANÁDIO 50,9415		24 Cr CRÔMIO 51,9961		25 Mn MANGANÊS 54,938045		26 Fe FERRO 55,845		27 Co COBALTO 58,933195		28 Ni NÍQUEL 58,6934		29 Cu CÚPRUM 63,546		30 Zn ZINCO 65,409													
37 Rb RUBÍDIO 85,4678		38 Sr ESTRÔNCIO 87,62		39 Y ÍTRIO 88,90585		40 Zr ZIRCONÍO 91,224		41 Nb NÍQUELO 92,90638		42 Mo MOLIBDÊNIO 95,94		43 Tc TÉCNETIO 98		44 Ru RÔDIO 101,072		45 Rh RÔDIO 101,072		46 Pd PALÁDIO 106,42		47 Ag PRATA 107,8682		48 Cd CÁDmio 112,4118													
55 Cs CÉSIO 132,90545196		56 Ba BÁRIO 137,327		Lantanídeos		72 Hf HAFNÍO 178,49		73 Ta TÂNGSTENO 180,94736		74 W WOLFRÂMO 183,84		75 Re RÊNIO 186,207		76 Os ÔSMÍO 190,23		77 Ir ÍRIDIUM 192,222		78 Pt PLATINA 195,084		79 Au OURO 196,966569		80 Hg MERCÚRIO 200,59													
87 Fr FRANCO 223		88 Ra RÁDIO 226		Actinídeos		104 Rf RIFÉRIO 261		105 Db DUBNÍO 262		106 Sg SEABÓRGIO 266		107 Bh BOHRIUM 264		108 Hs HASSÍO 277		109 Mt MITHNERÍO 268		110 Ds DARMSTÁDIO 271		111 Rg ROENTGÊNIO 272															
57 La LANTÂNIO 138,90547		58 Ce CÉRIO 140,116		59 Pr PRASÉODÍMIO 140,90766		60 Nd NÉODÍMIO 144,242		61 Pm PROMÉCIO 145		62 Sm SAMÁRIO 150,362		63 Eu EUROPIUM 151,964		64 Gd GADOLÍNIO 157,253		65 Tb TERBÍO 158,92535		66 Dy DÍSMÍO 162,5001		67 Ho HÓLMIUM 164,93032		68 Er ÉRBIUM 167,259		69 Tm TÉRMIO 168,93402		70 Yb YTERBÍO 173,054		71 Lu LÚTECIO 174,967							
89 Ac ACTÍNIO 227		90 Th TÓRIO 232,03806		91 Pa PROTÁCTÍNIO 231,03588		92 U URÂNIO 238,02891		93 Np NETÚRIO 237		94 Pu PLÚTÔNIO 244		95 Am AMÉRCIO 243		96 Cm CÚRMIO 247		97 Bk BERQUÍLIO 247		98 Cf CALIFÓRNIO 251		99 Es ÉNSTÔNIO 252		100 Fm FERMIUM 257		101 Md MENDELÉVIO 258		102 No NÓBELÍO 259		103 Lr LAURÊNCIO 262							

Figura 2. Tabela periódica destacando os elementos do bloco d, grupos 3 a 12.

ESTADOS DE OXIDAÇÃO

Um aspecto muito importante dos metais do bloco *d* é existência de diversos estados de oxidação. Os dez elementos que se seguem ao cálcio devem ter de um a dez elétrons *d* adicionados, de maneira regular, a essa configuração eletrônica: $3d^1, 3d^2, 3d^3, \dots, 3d^{10}$. Isto é verdade exceto para o Cr e Cu. Nestes dois casos, um dos elétrons *s* vai para o nível *d*, por causa da maior estabilidade dos orbitais *d* exatamente semipreenchidos ou totalmente preenchidos. Assim, o Sc pode ter um número de oxidação de (+II), se ambos os elétrons *s* forem utilizados na ligação, ou (+III) se dois elétrons *s* e o elétron *d* estiverem envolvidos na ligação. Um raciocínio análogo pode ser utilizado para prever os estados de oxidação possíveis para os elementos do bloco *d*.

Após a configuração d^5 , isto é, nos últimos cinco elementos da primeira série diminui a tendência de todos os elétrons *d* participarem das ligações. Por exemplo, o número de oxidação máximo do Fe é (+VI). Contudo, o segundo e terceiro elementos do grupo do

Ferro atingem o estado de oxidação (+VIII) no RuO_4 e OsO_4 . Essa diferença de comportamento entre o Fe e os elementos Ru e Os é atribuída ao aumento de tamanho. Os estados de oxidação desses elementos formam uma “pirâmide” regular como pode ser vista na Figura 3. O número de oxidação de todos eles no estado elementar é igual a zero.

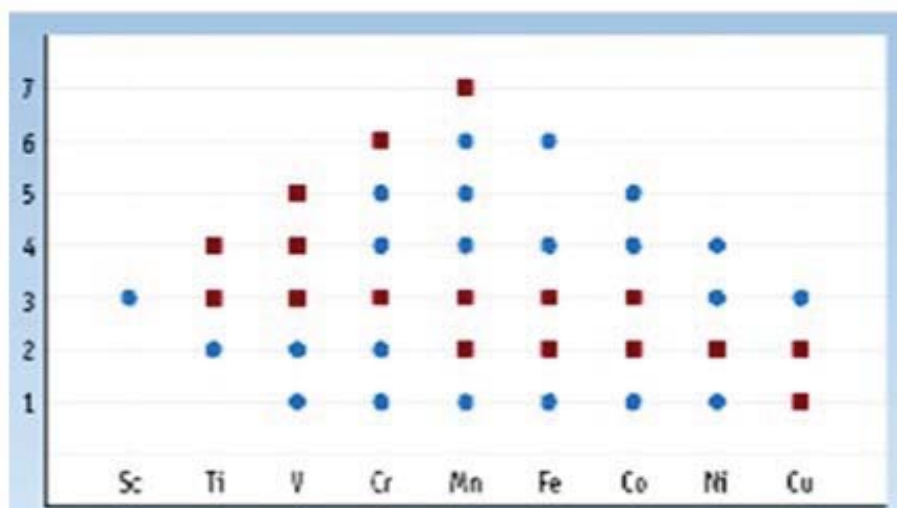


Figura 3. Estados de oxidação típicos de metais do bloco *d* da primeira série.

Podemos resumir dizendo que o número de oxidação do grupo de um elemento é o número do grupo. O estado de oxidação correspondente pode ser alcançado pelos elementos que se encontram a esquerda do bloco *d*, mas não pelos elementos a direita. Por exemplo, Sc, Y e La no grupo 3 são encontrados em solução aquosa somente no estado de oxidação +3.

Em geral, podemos dizer que o estado de oxidação +3 é comum a esquerda da série 3d, e o estado de oxidação +2 é comum para os metais do meio para a direita do bloco. Nestes casos, o estado de oxidação +2 geralmente é o mais estável considerando-se um meio aquoso e a combinação com ligantes duros.

TAMANHO DOS ÁTOMOS E ÍONS

Os raios covalentes dos elementos do bloco *d* decrescem da esquerda para a direita ao longo de uma série, até próximo ao final, quando o raio aumenta ligeiramente. Os átomos dos elementos de transição são menores que os dos grupos 1 e 2 do mesmo período horizontal. Em parte isso é devido à adição de elétrons em subníveis *d*, que são maus protetores do núcleo (efeito do par inerte), e não no nível mais externo. Descendo em um grupo (da primeira série para a segunda), o tamanho do átomo aumenta, devido à camadas eletrônicas adicionais.

Os elementos do primeiro grupo do bloco *d* exibem o esperado aumento de tamanho do Sc → Y → La. Contudo, nos grupos subsequentes (grupos 3 a 12) há um aumento de raio de 0,1 a 0,2 Å entre o primeiro e o segundo membro, mas praticamente não há nenhum aumento entre o segundo e o terceiro elemento. Essa tendência é observada tanto nos raios covalentes como nos raios iônicos. Assim, os elementos da segunda e terceira séries de transição possuem raios semelhantes.

REATIVIDADE DOS METAIS DO BLOCO *d*

Os metais do bloco *d* apresentam o primeiro e o segundo potenciais de ionização maiores, respectivamente, do que os metais alcalinos ou alcalinos terrosos e, por essa razão, são menos reativos. Apesar disso, muitos deles – os menos nobres – podem ser oxidados pelos íons H⁺, se ionizando e formando compostos. Existem outros, porém – os mais nobres do que o hidrogênio –, que necessitam de meios com maior poder de oxidação do que o H⁺ para reagir.

Como ilustração para os fatos citados, a Figura 4 apresenta uma série de metais distribuídos de acordo com suas reatividades, tendo o hidrogênio como referencial. Nessa série, pode-se observar que os elementos alcalinos aparecem como os mais reativos, seguidos pelos alcalinos terrosos, depois pelos elementos de transição menos nobres e, do lado direito do hidrogênio, alguns dos elementos conhecidos como metais nobres. Além destes, estão incluídos na Figura 4 o zinco (Zn) e o mercúrio (Hg), que não são elementos transição, embora pertençam ao bloco *d*.

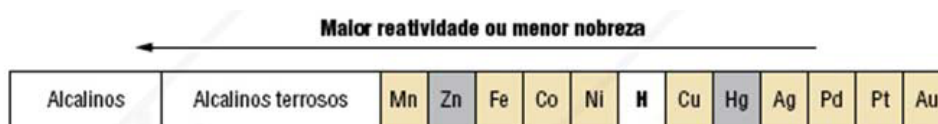
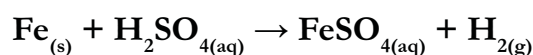


Figura 4. Escala de nobreza de alguns metais.

Desses elementos, todos os que ficam à esquerda do hidrogênio reagem com os ácidos, formando hidrogênio molecular e sais do metal com o ânion caracterizador do ácido. Assim, o ferro, ao ser adicionado a uma solução aquosa de ácido sulfúrico, por exemplo, reage de acordo com a reação:



Já os elementos que ficam à direita do hidrogênio não reagem diretamente com o íon hidrogênio, embora possam reagir com soluções ácidas oxidantes. Entre estes, o cobre, por exemplo, não reage com o ácido clorídrico, mas pode reagir com soluções de ácido nítrico concentrado pelo fato de soluções desse ácido sofrerem decomposição parcial, gerando

pequenas quantidades de oxigênio atômico. Essa forma do oxigênio é fortemente oxidante e reage com o cobre formando óxido de cobre que, então, é atacado pelos íons H^+ , possibilitando prosseguimento à reação.

Elementos mais nobres do que o cobre podem necessitar de meios ainda mais oxidantes para reagir. Isso acontece com o ouro, por exemplo, que só reage com a água régia – solução constituída pela mistura de soluções concentradas de ácido clorídrico e ácido nítrico, na proporção de 3 volumes do primeiro para 1 volume do segundo.

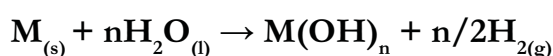
Séries de elementos como a que é apresentada na Figura 4 são conhecidas como séries ou filas eletroquímicas, e as reatividades dos elementos nessas séries são quantificadas pelos respectivos potenciais de redução, tendo valores como os que são apresentados na Tabela 1 para alguns elementos.

Tabela 1. Série de atividade química de alguns metais.

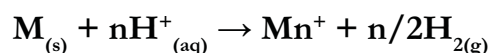
Forma		Potencial de redução (E_{red}^0) em volts
Oxidada	Reduzida	
Cs^+	<i>Cs</i>	-3,02
Li^+	<i>Li</i>	-3,02
Rb^+	<i>Rb</i>	-2,99
K^+	<i>K</i>	-2,92
Ba^{++}	<i>Ba</i>	-2,90
Sr^{++}	<i>Sr</i>	-2,89
Ca^+	<i>Ca</i>	-2,87
Na^+	<i>Na</i>	-2,71
Mg^{++}	<i>Mg</i>	-2,34
Al^{+++}	<i>Al</i>	-1,67
Mn^{++}	<i>Mn</i>	-1,05
Zn^{++}	<i>Zn</i>	-0,76
Cr^{+++}	<i>Cr</i>	-0,71
Fe^{++}	<i>Fe</i>	-0,44
Co^{++}	<i>Co</i>	-0,28
Ni^{++}	<i>Ni</i>	-0,25
Sn^{++}	<i>Sn</i>	-0,14
Pb^{++}	<i>Pb</i>	-0,13
H^+	<i>H</i>	0,00
Bi^{+++}	<i>Bi</i>	+0,32
Cu^+	<i>Cu</i>	+0,35
Hg_2^{++}	<i>Hg</i>	+0,80
Ag^+	<i>Ag</i>	+0,80
Hg^{++}	<i>Hg</i>	+0,85
Pt^{++}	<i>Pt</i>	+1,20

Para efeitos de comparação, a Tabela 1 inclui metais que não são de transição, bem como o hidrogênio, pelo fato desse elemento ser usado como referência para determinação dos potenciais de redução (ou de oxidação) de todos os elementos. Nessa tabela, os elementos que têm maior tendência a se oxidarem são os que estão na parte superior, apresentando os maiores potenciais de redução, enquanto os metais de menor tendência à oxidação ficam na parte inferior da tabela, tendo os menores potenciais de redução.

Por essas características, os metais alcalinos reagem diretamente com a água fria, enquanto os alcalinos terrosos e os elementos com potenciais de redução superiores ao do ferro reagem com a água quente ou com vapor de água, formando bases de Arrhenius e liberando hidrogênio, através de reações do tipo:



Já os elementos que têm potenciais de redução inferiores ao do ferro e superiores ao do hidrogênio não reagem com a água, mas reagem com os ácidos de Arrhenius convertendo-se em cátions e liberando hidrogênio gasoso em reações do tipo:

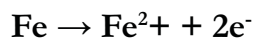


Para os metais do início da lista, essa reação ocorre com velocidade elevada, enquanto para os metais do meio da lista a velocidade das reações é moderada.

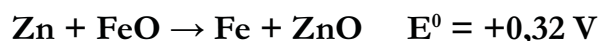
Com base nesses potenciais, pode-se também prever o sentido de uma dada reação, e um bom exemplo para isso são as reações que ocorrem nos arames de ferro galvanizados (recobertos por finas camadas de zinco).

Nesses arames, uma eventual dobra, ou outro fator que exponha a superfície de ferro ao ambiente, pode facilitar sua oxidação (como parte do processo de enferrujamento), formando óxido de ferro, com esse elemento passando para o estado de oxidação 2+.

Na realidade, tanto o ferro quanto o zinco podem se oxidar gerando íons 2+:



Os dados tabelados mostram que o zinco é oxidado mais facilmente do que o ferro. Assim, caso o ferro do arame sofra oxidação, imediatamente começa a haver a sua redução pelo zinco, através da reação:



DENSIDADE, PONTO DE FUSÃO E PONTO DE EBULIÇÃO

Os volumes atômicos dos elementos de transição são baixos quando comparados com os elementos dos grupos vizinhos (1 e 2). Isso se deve à fraca proteção da carga nuclear aumentada, que assim atrai mais fortemente todos os elétrons. Além disso, os novos elétrons adicionados ocupam orbitais internos. Em consequência, as densidades dos elementos do bloco d são elevadas. Praticamente todos têm densidade superior a 5 g/cm^3 .

Os pontos de fusão e ebulição dos elementos do bloco d geralmente são elevados. Normalmente eles fundem a temperaturas superiores a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Três exceções dignas de menção são o Zn, o Cd e o Hg (grupo 12), que fundem a, respectivamente, $420 \text{ }^\circ\text{C}$, $321 \text{ }^\circ\text{C}$ e $-38 \text{ }^\circ\text{C}$ (o mercúrio, portanto, é líquido à temperatura ambiente). Isso ocorre porque esses três elementos têm os dois últimos subníveis (d e s) completos, e os elétrons d não participam da ligação metálica; logo, essa ligação é menos eficiente.

ENERGIAS DE IONIZAÇÃO

A facilidade com que se pode remover um elétron de um átomo de transição, isto é, sua energia de ionização, é intermediária entre aquelas dos blocos s e p. Os valores para as primeiras energias de ionização variam num amplo intervalo, de 541 kJ/mol para o lantânio até 1007 kJ/mol para o mercúrio. Os elementos do bloco d podem, portanto, formar ligações iônicas ou covalentes, dependendo das condições. Geralmente os estados de oxidação mais baixos favorecem a ligação iônica e os mais altos favorecem a covalência. Os elementos da primeira série de transição formam um número maior de compostos iônicos do que os da segunda e terceira séries.

COR DOS COMPOSTOS

Diversos compostos iônicos e covalentes dos metais de transição são coloridos, devido à presença de orbitais d para as transições eletrônicas que absorvem radiações na região visível do espectro. Também podem apresentar cor por causa da existência de orbitais parcialmente preenchidos, que permitem transições eletrônicas, responsáveis pela emissão luminosa. Os compostos dos elementos que apresentam todos os orbitais preenchidos (Zn, Cd e Hg) normalmente não são coloridos.

OUTRAS PROPRIEDADES

Muitos dos compostos dos elementos de transição são paramagnéticos, isto é, podem ser atraídos por um campo magnético, pois contêm níveis

eletrônicos semipreenchidos. Em particular, Fe, Co e Ni são ferromagnéticos, isto é, são magnetizados por um ímã - os átomos se alinham e apontam todos para uma mesma direção.

Vários metais de transição e seus compostos são utilizados em sínteses de outros compostos devido à sua propriedade catalítica, podendo formar compostos intermediários instáveis ou fornecer a superfície de contato adequada para a reação. Os metais de transição estão presentes inclusive em algumas enzimas (proteínas que agem como catalisadores biológicos) do corpo humano.

FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

Os elementos do bloco *d* apresentam uma grande tendência em formar compostos de coordenação com bases de Lewis, isto é, com grupos capazes de doar um par eletrônico. Esses grupos, que chamaremos de ligantes, podem ser moléculas ou íons. Essa capacidade excepcional dos elementos do bloco *d* para formarem complexos está relacionada com o fato de formarem íons pequenos com carga elevada, contendo orbitais vazios de baixa energia, capazes de receber pares de elétrons dos grupos ligantes.

CONCLUSÃO

Nesta aula foram apresentadas as propriedades dos elementos do bloco *d* e as tendências sistemáticas destas ao longo do bloco. Os 39 elementos deste bloco são muito importantes, pois as propriedades de muitos dos elementos e compostos são relevantes para a indústria. As correlações entre as tendências nas propriedades e suas estruturas eletrônicas são de fundamental importância para compreensão da sua localização na tabela periódica, da química destes elementos, e do tipo de ligações. Uma das tendências mais importantes é a variação dos estados de oxidação.



RESUMO

Em condições ordinárias, todos os elementos do bloco *d*, exceto o Hg, são metais sólidos, geralmente de cor branca, ou cinza clara, que podem ser polidos até um brilho intenso. Geralmente são duros, maleáveis e dúcteis, com excelentes propriedades mecânicas. Por essas razões, eles encontram extensas aplicações em muitas áreas tecnológicas. Como regra geral, os elementos de transição formam compostos coloridos devido ao preenchimento incompleto dos orbitais *d* dos íons desses elementos.

Todos os elementos de transição, exceto Sc e os elementos mais pesados do grupo 3 (Y, La) exibem uma variedade de estados de oxidação. Em seus estados de oxidação mais elevados, +5, +6, +7, formam ânions complexos. Nos estados de oxidação +2 e +3, formam compostos iônicos com elementos mais eletronegativos. Com elementos mais polarizáveis e menos eletronegativos, formam ligações que têm um apreciável caráter covalente. Todos os elementos da primeira série de transição são eletropositivos e podem se dissolver em soluções aquosas de ácidos não oxidantes com despreendimento de hidrogênio.



ATIVIDADES

1. Qual a definição, segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), para um elemento de transição?
2. Quais elementos participam das séries 3d, 4d e 5d?
3. A maioria dos metais do bloco d tem um estado de oxidação +2 e muitos podem ter +3, porém outros estados de oxidação também ocorrem. Para os íons listados abaixo indique as configurações eletrônicas.
 - a) Ti^{3+}
 - b) Cr^{+}
4. Muitos metais d apresentam uma grande variedade de estados de oxidação, levando a uma química rica e interessante. Indique o número de oxidação máximo para cada grupo de elementos do bloco d e os estados de oxidação mais comuns considerando a série 3d.
5. Indique a tendência na estabilidade do número de oxidação do grupo quando descemos num grupo de elementos metálicos do bloco *d*.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. São elementos que tem um subnível d incompleto no átomo neutro ou em seus íons.
2. A série 3d é composta pela primeira linha de elementos do bloco *d* (elementos do quarto período): Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn. A série 4d é composta pela segunda linha de elementos do bloco *d* (elementos do quinto período): Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag e Cd. A série 5d é composta pela terceira linha de elementos do bloco *d* (elementos do sexto período): La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au e Hg.

3. a) O íon Ti^{3+} tem configuração $[Ar] 3d^1$.

b) O íon Cr^+ tem configuração $[Ar] 3d^5$.

4. O número de oxidação máximo que um grupo dos elementos do bloco d pode assumir é o número do grupo. Por exemplo, para o grupo 3, o estado de oxidação máximo é +3, para o grupo 4 é o +4, para o grupo 5 é o +5, e assim por diante até o grupo 12 que teoricamente seria +12. Porém, estado de oxidação correspondente pode ser alcançado pelos elementos que se encontram a esquerda do bloco d , mas não pelos elementos a direita. Em geral, podemos dizer que o estado de oxidação +3 é comum a esquerda da série $3d$, e o estado de oxidação +2 é comum para os metais do meio para a direita do bloco.

5. Quando descemos num grupo os estados de oxidação maiores tornam-se mais estáveis.



AUTOAVALIAÇÃO

1. Defina elemento de transição e cite algumas propriedades associadas a esses elementos.
2. Como varia os raios atômicos e iônicos dos metais do bloco d ao longo dos períodos e dos grupos?
3. Quais os fatores que afetam nas variações nos raios dos metais do bloco d ?
4. Defina número de oxidação do grupo de um elemento e indique em quais casos são alcançados este número de oxidação.
5. Discuta a estabilidade dos diferentes estados de oxidação os metais do bloco d ;
6. Discutir a reatividade dos metais de transição;
7. Como varia a densidade, o ponto de fusão e o ponto de ebulição nos metais do bloco d ?
8. Por que a maioria dos compostos de metais do bloco d são coloridos?

REFERÊNCIAS

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. 4ª. Ed., Porto Alegre: Bookman, 2008.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ª. Ed, São Paulo:Edgard Blucher, 1999.

FARIAS, R. F.; OLIVEIRA, O. A.; BEZERRA, C. W. B.; OLIVEIRA, A. B.; AIROLDI, C.; MAIA, E.C.P.; DEMICHELI, C. P.; SALLES, M. R.; GONÇALVES, N. S.; MACHADO, S. P. **Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades**. Campinas: Editora Átomo, 2005.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

HUHEEY, J. E. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, 1976.