

Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

Termodinâmica: equilíbrio de formação de complexos de coordenação e natureza da afinidade metal - ligante

Natureza da afinidade metal-ligante

OM DE FRONTEIRA → G. Klopman

BASES E ÁCIDOS DUROS E MOLES → R. G. Pearson

INTERAÇÃO: ÁCIDO /BASE DE LEWIS



$$\Delta H_F = - \frac{(ZM^{+n} \cdot ZL^{-n})e^2}{\epsilon \cdot r_{M-L}} - \frac{\sum c_M^2 c_L^2 \cdot H_{ML}}{H_{MM} - H_{LL}} + \Delta H_{solv}$$

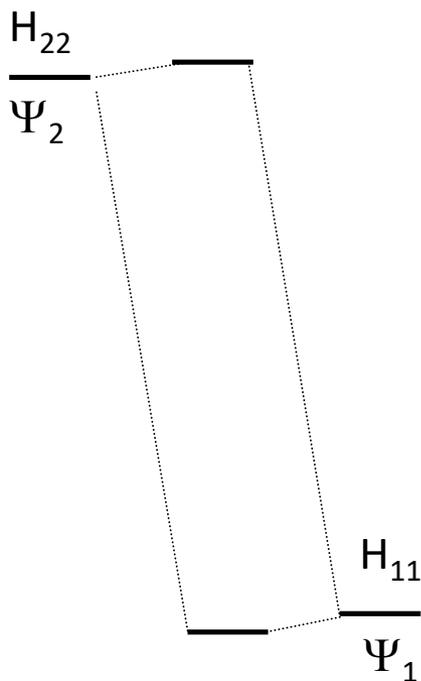
Termo eletrostático

Leva em conta cargas nucleares e distância M - L

Termo covalente

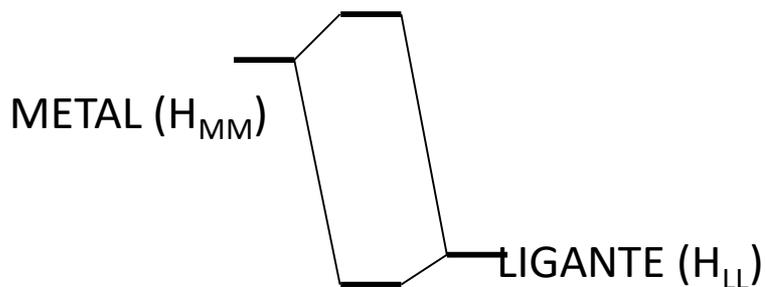
Leva em conta estabilização do sistema em função da ligação

Lembrar que $H_{ML} = \text{integral de ressonância } \langle \Psi_M | H | \Psi_L \rangle$



- diferença $H_{22} - H_{11}$ é muito grande, a mistura é baixa, a interação será predominantemente eletrostática.

LUMO
 $\Psi^* = c_1\Psi_1 - c_2\Psi_2$



HOMO
 $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$

$$\Delta H_{\text{estabilização}} = \frac{c_1^2 c_2^2 H_{ML}^2}{H_{MM} - H_{LL}}$$

- qdo H_{LL} cresce \rightarrow lig. + cov.
- qdo H_{MM} diminui \rightarrow lig. + cov.
- $>$ cov. Qto $>$ E HOMO
 $<$ E LUMO

CONCLUSÃO: comportamento de ácidos /bases duros/moles dependem da energia HOMO / LUMO!!!

≠ HOMO/LUMO grande; interação predominantemente IÔNICA

ÁCIDOS DUROS	BASES DURAS
→ pequenos	→ pequenos
→ Muito eletropositivos (carga iônica alta)	→ Muito eletronegativos (carga iônica alta)
→ Baixa tendência de receber elétrons	→ Baixa tendência de doar elétrons

MÁXIMA DA TEORIA: duros preferem duros; moles preferem moles

≠ HOMO/LUMO pequena; interação predominantemente COVALENTE

ÁCIDOS MOLES	BASES MOLES
→ grandes	→ grandes
→ carga baixa	→ carga baixa (ou deslocalizada)
→ alta tendência de receber elétrons	→ Alta tendência de doar elétrons

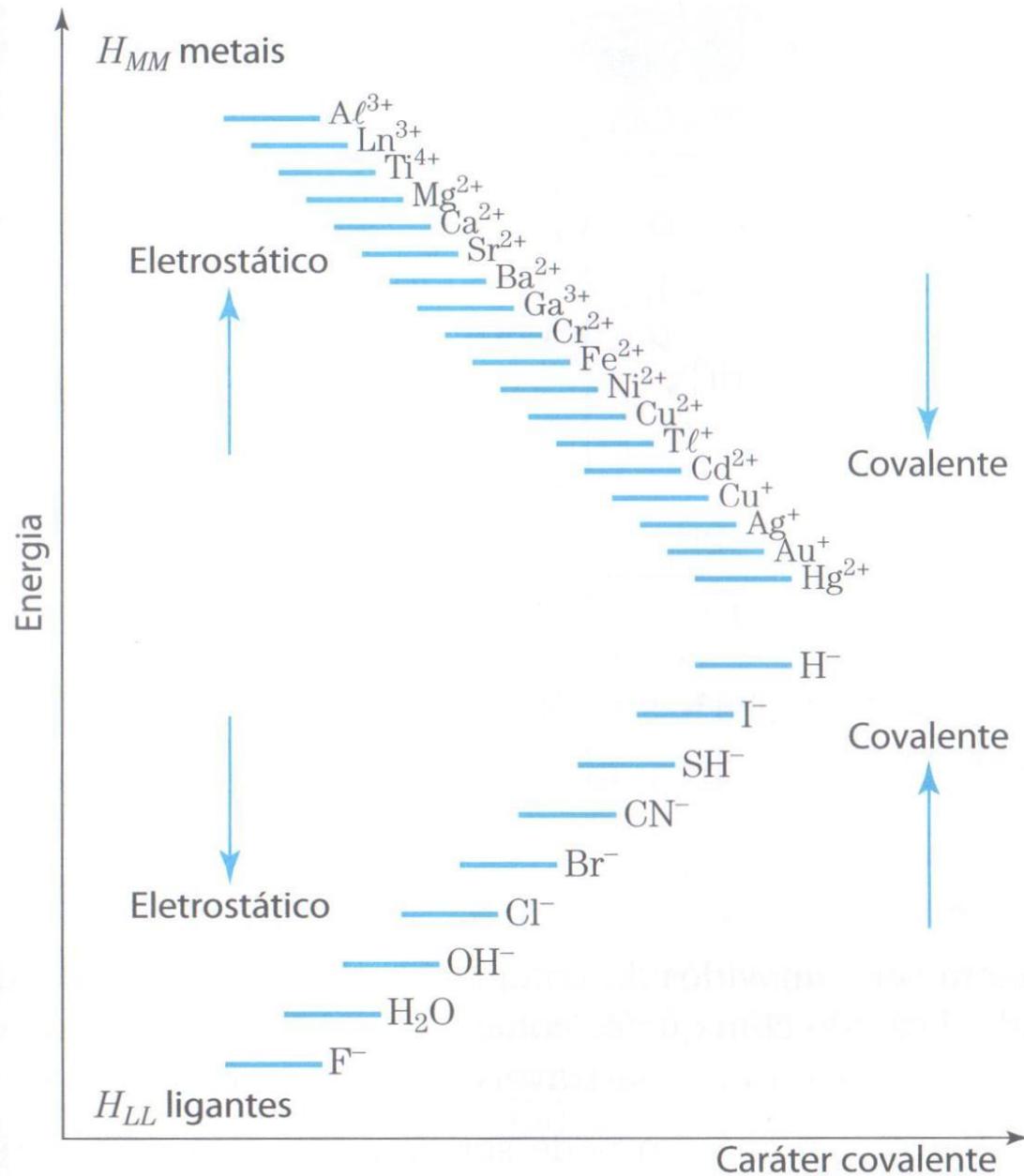


Figura 6.1

Ilustração da abordagem de Klopman, representando as energias dos níveis doadores e receptores envolvidos na interação metal-ligante, mostrando o aumento do caráter eletrostático quando H_{MM} e H_{LL} se afastam, e o aumento do caráter covalente quando H_{MM} e H_{LL} se aproximam.

Tabela 6.1 - Ácidos e bases, duros e moles

Tipos	Ácidos	Bases
Duros	Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} Sc^{3+} , La^{3+} - Lu^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} (s.a.), Al^{3+} , In^{3+} Ce^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , UO_2^{2+}	H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , RO^- , R_2O CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- R-SO_3^- , Cl^- , F^-
Intermediários	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}	N_3^- , N_2 , py , NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^- , NCS^-
Moles	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^+ , Tl^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$, Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Ru^{2+} , Os^{2+}	H^- , R^- , RS^- , I^- NO^+ , CO , CNR , CN^- , C_2H_4 , R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$, R_3As , R_2S , R_2SO

Tabela 6.2 – Preferência dos metais pelos átomos ligantes

Metais duros preferem:

$N \gg P > As > Sb$
 $O \gg S > Se > Te$
 $F > Cl > Br > I$

Metais moles preferem:

$N \ll P > As > Sb$
 $O \ll S, Se, Te$
 $F < Cl < Br < I$

Relembrando:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

IMPLICAÇÕES TERMODINÂMICAS DAS INTERAÇÕES DURO/DURO

ΔH dessolvatação: termo positivo; o sistema gasta energia para que o processo de dessolvatação ocorra.

• Quanto maior a carga do íons e menor seu tamanho (espécie dura), mais polariza o solvente e, portanto, solvata mais. Então, para espécies iônicas (predomínio de interação eletrostática) gasta-se mais energia no processo de dessolvatação

ΔH dessolvatação \uparrow carga \uparrow

ΔH eletrostático: termo negativo. A interação eletrostática é favorável, para promover a eletroneutralidade do sistema, portanto os produtos são mais estáveis que os reagentes e o estabelecimento desta interação é um processo exotérmico.

MAS: ΔH dessolvatação $\gg \gg$ ΔH eletrostático

PORTANTO: formação de ligações iônicas tem $\Delta H > 0$, são reações endotérmicas, ou seja, **ENTÁLPICAMENTE DESFAVORÁVEIS**

IMPLICAÇÕES TERMODINÂMICAS DAS INTERAÇÕES DURO/DURO

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ENTALPICAMENTE DESFAVORÁVEIS. Por que acontecem?

Espécies pequenas e com alta carga efetiva (**espécies duras**) são solvatadas em maior extensão. A formação do íon-complexo implica na liberação de um número maior de moléculas de solvente para o meio, AUMENTANDO A ENTROPIA DO SISTEMA

ΔS dessolvatação \uparrow para reações iônicas

ENTROPICAMENTE FAVORÁVEIS!!!!!!

Reações iônicas: CONTROLE ENTRÓPICO

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

IMPLICAÇÕES TERMODINÂMICAS DAS INTERAÇÕES MOLE/MOLE

ΔH dessolvatação: termo positivo; o sistema gasta energia para que o processo de dessolvatação ocorra.

- Quanto menor a carga do íons e maior seu tamanho (espécie mole), polariza menos o solvente e, portanto, solvata menos. Então, para espécies moles (predomínio de interação covalente) gasta-se relativamente pouca energia no processo de dessolvatação

ΔH covalência: termo negativo. A interação covalente é favorável para formação das ligações químicas, portanto os produtos são mais estáveis que os reagentes e o estabelecimento desta interação é um processo exotérmico.

Então: ΔH dessolvatação < ΔH covalência

PORTANTO: formação de ligações covalentes tem $\Delta H < 0$, são reações exotérmicas, **ENTALPICAMENTE FAVORÁVEIS**

IMPLICAÇÕES TERMODINÂMICAS DAS INTERAÇÕES MOLE/MOLE

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Em termos de entropia

Espécies grandes com baixa carga efetiva (**espécies moles**) são solvatadas em menor extensão. A formação do íon-complexo não implica na liberação de um número grande de moléculas de solvente para o meio, MANTENDO A ENTROPIA DO SISTEMA

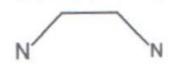
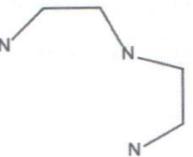
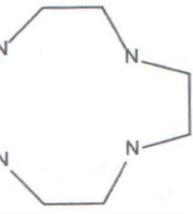
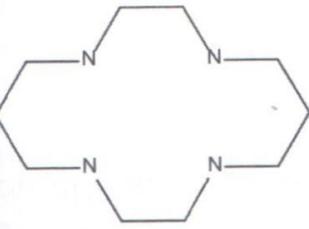
$$\Delta S \text{ moles} \sim 0$$

Reações covalentes: **CONTROLE ENTÁLPICO**

Outros aspectos termodinâmicos que podem ser considerados: EFEITO QUELATO; EFEITO DE SOLVENTE; INFLUÊNCIA DOS LIGANTES NOS POTENCIAIS REDOX DO CENTRO METÁLICO

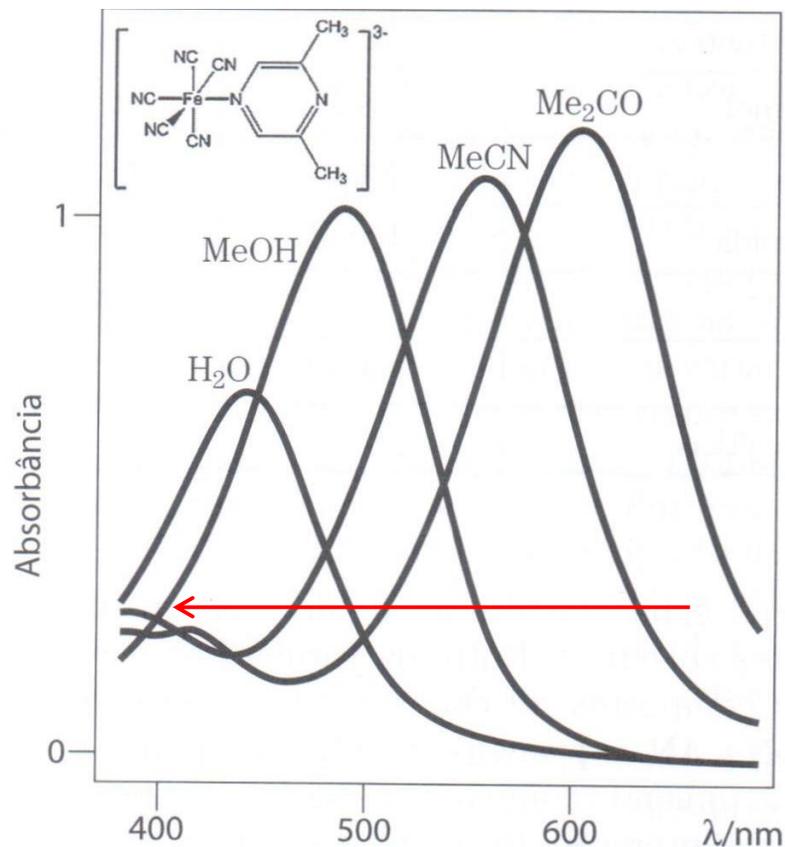
EFEITO QUELATO

Tabela 6.6 – Constantes de estabilidade ($\log K_1$) para complexos quelatos e macrocíclicos

Ligante	Abrev.	Cu ²⁺	Zn ²⁺
	en	10,6	5,9
	dien	16	8,9
	trien	20,4	12,1
	ciclam	26,2	15,5

- efeito cinético
- efeito entrópico
- efeito configuracional
- efeito de fechamento de maior número de anéis – EFEITO MACROCICLO

EFEITO DE SOLVENTE



Deslocamento **hipsocrômico** com o aumento do parâmetro AN (AN $\text{MeCN} = 14$; AN $\text{H}_2\text{O} = 54$)

INTERAÇÃO SOLUTO – SOLVENTE:

- promove variações de entropia e de entalpia, pois a interação com um determinado solvente pode influenciar tanto a energia dos níveis eletrônicos de uma molécula, que faz variar suas propriedades.

PARÂMETROS MAIS USUAIS:

- constante dielétrica ϵ ;
- “donor number”
- “acceptor-number”

Ex. $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_5(\text{dmpz})]^{3-}$

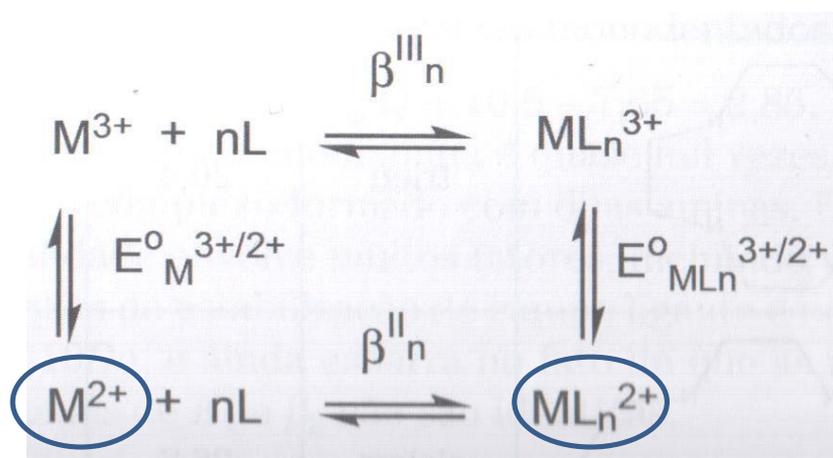
- Banda TCML = varia de $\sim 400\text{nm}$ a $\sim 600\text{nm}$;
- Potencial redox do par $\text{Fe}(\text{II})/(\text{III})$ varia $750\text{mV}!!$

Motivo....variação na energia dos orbitais $d\pi$ do metal em função da retro-doação com o ligantes CN^-

EFEITO DE SOLVENTE

- O deslocamento para o vermelho NÃO é uma regra. Há que se analisar caso a caso a estrutura do complexo, o tipo de transição e qual o parâmetro do solvente utilizado na correlação
- das várias interações possíveis (**efeito da polaridade, capacidade aceitadora ou doadora de densidade eletrônica do solvente, capacidade de doar ou receber ligações de hidrogênio**), o deslocamento de banda observado experimentalmente será uma resultante de mais de um efeito ou mostrará o efeito que prevalece sobre os demais

INFLUÊNCIA DOS LIGANTES NOS POTENCIAIS REDOX DO CENTRO METÁLICO



O potencial redox de um centro metálico VARIA quando variam os ligantes em sua esfera de coordenação.

- metais em estados de oxidação altos são estabilizados por ligantes σ -doadores
- metais em estados de oxidação baixos são estabilizados por ligantes π -aceptores

$$-RT \ln K_{eq} = -nF \Delta E^0$$

Quando a constante de estabilidade de um complexo em sua **forma reduzida é alta**, o valor do potencial eletroquímico para o processo de **oxidação será alto**. O raciocínio inverso é válido.



- compostos estáveis na forma reduzida são difíceis de oxidar
- compostos estáveis na forma oxidada são difíceis de reduzir (correlacionar com energia do HOMO e efeito do solvente!)

