

DETERMINAÇÃO DAS ENERGIAS DE LIGAÇÃO EM ADUTOS DE HALETOS DE CÁDMIO E LIGANTES BIDENTADOS

Pedro Oliver Dunstan (PQ) dunstan@iqm.unicamp.br

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, UNICAMP

Palavras Chave: Termoquímica de adutos, energias médias de ligação, calorimetria

Introdução

A interação, à quente, de soluções de CdX_2 (onde $X = Cl$ ou Br) com 2,2'-bipiridina (Bip) ou 2,2'-bipiridina N,N'-dióxido (BipO), leva à produção de compostos sólidos. Após filtração, lavagem e secagem a vácuo, estes sólidos foram caracterizados através de análise elementar, pontos de fusão, espectroscopia na região do infravermelho e curvas TG/DTG e DSC. Através da medida dos calores de solução de CdX_2 , ligantes e adutos em HCl 1,4 M e aplicando ciclos termodinâmicos apropriados, foram determinados os seguintes parâmetros termoquímicos para os adutos: entalpia padrão de reação ácido/base ($\Delta_r H^\theta$), entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^\theta$), entalpia padrão de decomposição ($\Delta_d H^\theta$), entalpia padrão reticular ($\Delta_M H^\theta$), entalpia padrão de reação ácido/base na fase gasosa ($\Delta_r H^\theta(g)$) e a entalpia padrão média da ligação coordenada cádmio-nitrogênio e cádmio-oxigênio ($\bar{D}$) [1,2].

Resultados e Discussão

Os compostos foram obtidos pela reação, à quente, de soluções em etanol dos haletos de cádmio e os ligantes, numa relação molar sal/ligante de 1/1.

Os espectros na região do infravermelho dos adutos de bip mostram o deslocamento de algumas bandas em relação ao ligante livre. Duas novas bandas nas regiões de 1322-1313 e 752-735 cm^{-1} são observadas após coordenação e são indicativas da coordenação do ligante através dos átomos de nitrogênio. Nos adutos de bipO é observado o deslocamento para frequências menores, das bandas de absorção características devidas ao estiramento e deformação angular do grupo NO. Isto é indicativo da coordenação do ligante através dos átomos de oxigênio.

Os pontos de fusão capilar e as curvas TG/DTG e DSC mostram que os adutos decompõem por aquecimento e são instáveis na fase líquida. As curvas TG/DTG mostram a eliminação de ligante em 3-4 etapas de perda de massa. As curvas DSC mostram picos exotérmicos devidos a eliminação parcial de ligante.

Foram medidos os calores de solução em HCl 4,2 M dos adutos e dos haletos de cádmio e dos ligantes nesta última solução, numa relação molar de 1/1. A aplicação da lei de Hess nesta série de reações de dissolução, leva a obtenção da entalpia 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

padrão de reação ácido/base. O uso de ciclos termodinâmicos permite o cálculo dos parâmetros termoquímicos já mencionados. Comparando os valores obtidos para as energias médias das ligações Cd-N e Cd-O, para os adutos com o mesmo haleto, obteremos a ordem de basicidade dos ligantes: Bip > BipO. Comparando os valores das energias médias de ligação para os adutos com o mesmo ligante, obteremos também a ordem de acidez dos haletos:

$CdCl_2 > CdBr_2$.

A variação de entalpia, para o processo hipotético de formação dos adutos na fase gasosa, também pode ser calculado. A tabela 1 apresenta os valores obtidos para as entalpias padrão de reação ácido/base ($\Delta_r H^\theta$), das entalpias padrão médias de ligação coordenada ($\bar{D}$) e das entalpias padrão médias de formação dos adutos na fase gasosa ($\Delta_f H^\theta$).

Tabela 1. Entalpias padrão médias de dissociação de enlace coordenado cádmio-nitrogênio e cádmio-oxigênio

Aduto	$\Delta_r H^\theta$ (kJ/mol)	$\bar{D}$ (kJ/mol)	$\Delta_f H^\theta$ (kJ/mol)
$CdCl_2 \cdot Bip$	$-56,53 \pm 2,36$	$128,9 \pm 1,3$	-2605
$CdBr_2 \cdot Bip$	$-34,15 \pm 1,75$	$92,7 \pm 1,1$	-2687
$CdCl_2 \cdot BipO$	$-2,91 \pm 0,70$	92 ± 7	-2551
$CdBr_2 \cdot BipO$	$-7,44 \pm 1,65$	80 ± 7	-2760

Conclusões

Os valores das energias médias da ligação coordenada cádmio-nitrogênio tem os valores de 93 e 129 kJ/mol. Os valores das energias médias da ligação coordenada cádmio-oxigênio tem os valores de 80 e 92 kJ/mol. O enlace Cd-N tem maior energia que o enlace Cd-O.

Agradecimentos

Agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro.

¹Dunstan P. O. e dos Santos, L. C. R., *Thermochim. Acta*, **1989**, 156, 153.

²Dunstan P. O., *J. Chem. Eng. Data*, **1990**, 39, 667.