

## EDUCAÇÃO

### AS ELETRONEGATIVIDADES DOS GASES NOBRES

Carlos A. L. Filgueiras

*Departamento de Química  
Universidade Federal de Minas Gerais  
30.000 – Belo Horizonte – MG.*

(Recebido em 17/03/80)

O conceito de eletronegatividade está na raiz de inúmeros problemas químicos. Por suas características peculiares, é importante analisar este conceito quando aplicado aos gases nobres. Pauling<sup>1</sup> definiu a eletronegatividade como sendo o “poder de um átomo numa molécula em atrair elétrons”. Este conceito é bastante vago e dá margem a várias interpretações. As unidades de eletronegatividade têm sido tomados como raiz quadrada de energia<sup>1</sup>, energir<sup>2</sup>, força<sup>3</sup>, ou mesmo parâmetros derivados de relações adimensionais<sup>4</sup>. Os diferentes métodos de se calcular as eletronegatividades têm sido objeto de várias revisões<sup>5</sup>.

O método de Pauling se baseia em dados termoquímicos não disponíveis para todos os gases nobres. Já o método de Gordy simplifica bastante o problema, donde sua pouca adequação. O método de Mulliken, aperfeiçoado por Izzkowski e Margrave<sup>6</sup> e por Hinze e Jaffé<sup>7</sup>, é o mais satisfatório do ponto de vista teórico. A energia de um átomo em função da carga pode ser descrita por uma equação do tipo

$$E = a + bq + cq^2 + dq^3 + \dots \quad (1)$$

denominada equação de Izzkowski e Margrave, onde a, b, c, d, ... são constantes a serem determinadas e q é a carga do átomo. Os coeficientes de d em diante são desprezíveis em relação aos outros, de modo que a equação se torna

$$E = a + bq + cq^2 \quad (2)$$

Se se fizer q = 0, +1 e -1, obtém-se respectivamente

$$E^0 = a = 0 \quad (\text{energia do átomo com carga zero}) \quad (3)$$

$$E^{+1} = -b + c = I \quad (\text{energia de ionização}) \quad (4)$$

$$E^{-1} = -b + c = A \quad (\text{energia de eletroafinidade}) \quad (5)$$

Diferenciando a Eq.(2) em relação a q, obtém-se

$$\frac{dE}{dq} = b + 2cq \quad (6)$$

Combinando as Eqs. (3), (4), (5) e (6), resulta

$$\frac{dE}{dq} = \frac{I - A}{2} + (I + A)q \quad (7)$$

ou, levando em conta a convenção de que A é definida como a energia liberada ao se adicionar um elétron a um átomo isolado,

$$\frac{dE}{dq} = \frac{I + A}{2} + (I - A)q \quad (8)$$

Izzkowski e Margrave<sup>6</sup> definiram a eletronegatividade de um átomo como sendo igual a  $\frac{dE}{dq}$ , ou seja, a tangente à curva descrita pela Eq.(2) num ponto qualquer. Vê-se daí que a eletronegatividade consiste num termo fixo,  $\frac{I + A}{2}$ , coincidente com a proposição de Mulliken, e de um termo variável com a carga, (I - A). O termo fixo pode ser comparado com o conceito de Pauling: a diferença de eletronegatividade entre dois átomos A e B gera uma energia de estabilização na ligação A-B, denominada energia de ressonância iônica. Se A e B tiverem a mesma eletronegatividade, a energia necessária para se passar da forma covalente A-B para as formas iônicas A<sup>+</sup> B<sup>-</sup> e A<sup>-</sup> B<sup>+</sup> será a mesma. Então a eletronegatividade será função de I e de A.

A Eq.(8) pode ser utilizada para o cálculo de eletronegatividades levando-se em conta não só a variação da carga, mas também da hibridação do átomo<sup>7</sup>. Isto pode ser feito desde que se conheçam os valores de  $I_{EV}$  e de  $A_{EV}$ , ou sejam, as energias de ionização e de eletroafinidade do átomo no estado de valência. O estado de valência de um átomo numa molécula foi definido por van Vleck<sup>8</sup> como o estado energético obtido pela remoção adiabática de todos os outros átomos ligados ao átomo considerado, isto é, sem qualquer rearranjo eletrônico. Os valores de  $I_{EV}$  e de  $A_{EV}$  podem ser calculados para a grande maioria dos elementos em diversos estados de valência<sup>7</sup>. Com os valores calculados podem-se obter as eletronegatividades desejadas pela aplicação da Eq.(8). Graficamente, a Eq.(2) é uma parábola, tal como ilustrado para o caso do hidrogênio (Fig. 1). O valor obtido para o hidrogênio é:  $\frac{dE}{dq} = 7,17 + 12,84 q$ , o qual pode ser convertido facilmente em unidade de Pauling pela relação<sup>7</sup>

$$0,168 (2\chi_M - 1,23) = \chi_P \quad (9)$$

onde  $\chi_M$  = eletronegatividade de Mulliken

$\chi_P$  = eletronegatividade de Pauling

Para os gases nobres, entretanto, há duas dificuldades: só se dispõe do ramo positivo da curva, uma vez que os valores das eletroafinidades dos gases nobres são desconhecidos ou duvidosos. De qualquer maneira, essas eletroafinidades são negativas e se referem à entrada de elétrons em subnível diferente daquele considerado no ramo positivo (energia de ionização), de modo que o ponto  $q = 0$  representa uma descontinuidade na curva, obtendo-se um resultado semelhante àquele mostrado esquematicamente na Fig. 2. Em segundo lugar, é extremamente difícil definir e calcular os valores de  $I_{EV}$  e de  $A_{EV}$  para os gases nobres, de modo que os resultados obtidos estão sujeitos a grandes variações.

Foram já efetuados vários cálculos por diferentes autores para as eletronegatividades dos gases nobres, envolvendo tanto o método de Mulliken e suas variações, como outros métodos<sup>9-12</sup>. Todos eles envolvem, porém, dificuldades que tornam os resultados algo duvidosos.

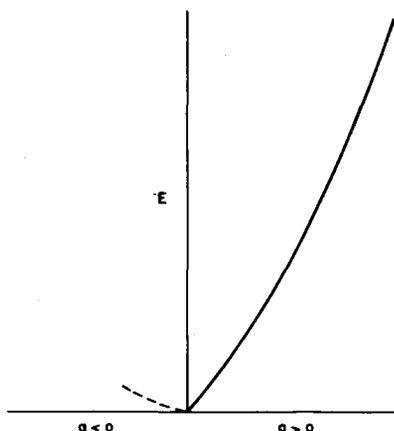


Fig. 1 - Curva de Energia total para o Hidrogênio

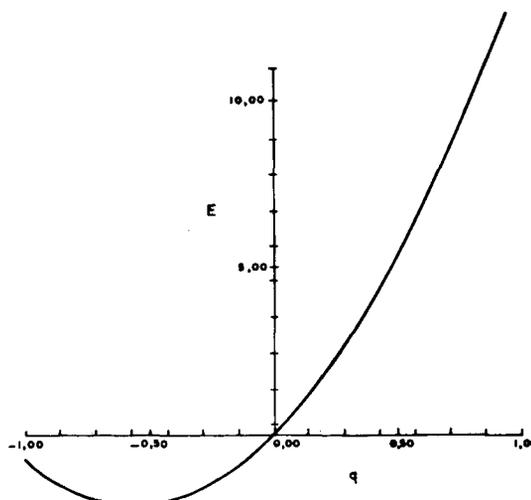


Fig. 2 - Curva de Energia total para um Gás Nobre.

Neste trabalho, foi escolhido o método de Allred e Rochow para se fazer o cálculo das eletronegatividades dos gases nobres. Este método evita várias das dificuldades encontradas por outros e mostra claramente a razão do alto valor da eletronegatividade do neônio, que apresenta o maior valor entre todos os elementos.

Allred e Rochow<sup>3</sup> definiram a eletronegatividade de um átomo como sendo a razão entre  $Z^*$ , a carga nuclear efetiva no elétron responsável pela ligação covalente, e o quadrado do raio covalente do átomo. As eletronegatividades são então dadas em termos da força de atração eletrostática, o que daria uma medida de como um átomo numa molécula atrai elétrons para si. Os valores de  $Z^*$  são calculados de acordo com as regras de Slater<sup>13</sup>, com a modificação de se contar também o último elétron ao computar-se a constante de blindagem. Os valores das eletronegatividades de Allred e Rochow podem ser convertidos à escala de Pauling pela relação<sup>3</sup>

$$\chi_P = 0,359 \chi_{AR} + 0,744 \quad (10)$$

Os valores dos raios covalentes para os gases nobres foram obtidos por B. Fung<sup>9</sup> por extrapolação a partir do valor de 1,30 Å para o xenônio e supondo que os raios covalentes variem da mesma forma que os raios univalentes.

Os dados utilizados, bem como os resultados, estão mostrados na Tabela 1, onde também se mostra o cálculo das eletronegatividades dos halogênios para comparação. Os raios covalentes dos halogênios foram obtidos da ref. 14.

Dos resultados mostrados, nota-se que os gases nobres são consistentemente mais eletronegativos que os halogênios que os precedem. Deste modo, o neônio é o elemento mais eletronegativo. Isto não significa, porém, que os gases nobres sejam mais reativos que os halogênios, ou que se reduzam mais facilmente, mas sim que apresentam grande resistência à perda de elétrons.

Elemento	Z*	$r_{cov}(\text{Å})$	$r_{cov}^2(\text{Å}^2)$	$Z^*/r_{cov}^2$	$0.359Z^*/r_{cov}^2 + 0,744$
He	1,40	0,50 <sup>a</sup>	0,250	5,60	2,75
He	5,50	0,70	0,490	11,22	4,77
Ar	6,40	0,94	0,884	7,24	3,34
Kr	7,90	1,09	1,19	6,65	3,13
Xe	7,90	1,30	1,69	4,67	2,42
Rn	7,90	1,45 <sup>a</sup>	2,10	3,76	2,09
F	4,85	0,71	0,50	9,62	4,20
Cl	5,75	0,99	0,98	5,87	2,85
Br	7,25	1,14	1,30	5,58	2,75
I	7,25	1,33	1,77	4,10	2,21
At	7,25	1,4	1,96	3,70	2,07

a – valor médio

Tabela 1 – Eletronegatividades de Allred e Rochow para os Gases Nobres e os Halogênios

Elemento	A.B.Neiding <sup>a</sup>	R.E.Rundle <sup>b</sup>	R.T.Sanderson <sup>c</sup>	B.Fung <sup>d</sup>	este trabalho
H					
He	3,83-3,99	4,5	–	2,5-3,0	2,75
He	3,32-3,49	4,0	4,37	4,4	4, 4,77
Ar	2,31-2,48	2,9	3,92	3,5	3,34
Kr	1,98-2,15	2,6	3,17	3,0	3,13
Xe	1,81	2,25	2,62	2,6	2,42
Rn	1,47-1,64	2,00	–	2,3-2,5	2,09

Tabela 2 – Eletronegatividades dos Gases Nobres em Unidades de Pauling

- a – ref. 10 – valores obtidos pelo método de Mulliken, não levando em conta a necessidade de se usar  $I_{ev}$  e  $A_{ev}$  em lugar de  $I$  e  $A$ ;  
b – ref. 11 – valores obtidos pelo método de Mulliken, desprezando as eletroafinidades e usando-se  $I$  em lugar de  $I_{ev}$ ;  
c – ref. 12 – valores obtidos a partir das compacidades eletrônicas relativas dos átomos;  
d – ref. 9 – valores obtidos pelo método de Iczkowski e Margrave (Eq. 1), o qual é menos preciso para átomos maiores.

A Tabela 2 compara as eletronegatividades dos gases nobres obtidas por vários autores e utilizando diversos métodos.

Numa expressão como a Eq. (1) ou a Eq.(2), a inclinação da curva é maior para um gás nobre do que para o halogênio correspondente. Como a função da curva apresenta uma descontinuidade no ponto zero, mudando o sinal da inclinação, como se discutiu anteriormente, a tangente à curva em qualquer ponto para  $q < 0$  (ou seja, a eletronegatividade) será também negativa, significando uma repulsão por elétrons. Deste modo pode-se concluir dizendo que os gases nobres são muito eletronegativos para qualquer valor de  $q \geq 0$  mas que para qualquer valor de  $q < 0$  eles se tornam eletropositivos. Em outras palavras, apesar de sua alta apesar de sua alta eletronegatividade mesmo quando  $q = 0$ , eles não são capazes de estabilizar cargas negativas. Quanto à variação da eletronegatividade na família, esta depende da força com que o núcleo atrai o último elétron, ou seja, o elétron responsável por uma ligação covalente com um outro átomo. Esta força será máxima para o neônio, em virtude de seu número atômico efetivo relativamente alto e pequeno raio covalente, tornando este elemento o mais eletronegativo de todos.

<sup>1</sup> L. Pauling, "The Nature of The Chemical Bond", 3ª ed., Cornell University Press, 1960, p. 88;

<sup>2</sup> W. Gordy, Phys. Rev. 69, 604 (1946); R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 2, 782 (1934);

<sup>3</sup> A. L. Allred & E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 264 (1958);

<sup>4</sup> R. T. Sanderson, J. Chem. Ed., 29, 539 (1952); 31, 2 (1954); 31, 238 (1954);

- <sup>5</sup>H. O. Pritchard & H. A. Skinner, *Chem. Rev.*, **55**, 745 (1955); E. J. Little, Jr. & M. M. Jones, *J. Chem. Ed.*, **37**, 231 (1960); S. S. Batsanov, *Russ. Chem. Rev.*, **47**, 5 (1968);
- <sup>6</sup>R. P. Iczkowski & J. L. Margrave, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3547 (1961);
- <sup>7</sup>J. Hinze & H. H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 540 (1962); J. Hinze, M. A. Whitehead & H. H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 148 (1963); J. Hinze & H. H. Jaffé, *Can. J. Chem.*, **41**, 1315 (1963); *J. Phys. Chem.*, **67**, 1501 (1963);
- <sup>8</sup>J. H. van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **2**, 20 (1934);
- <sup>9</sup>B. Fung, *J. Phys. Chem.*, **69**, 596 (1965); quanto aos raios covalentes dos gases nobres, ver também J. H. Holloway, "Noble-Gas chemistry", *Science Paperbacks*, 1968, p. 109, 115, 172;
- <sup>10</sup>A. B. Neiding, *Russ. Chem. Rev.*, **32**, 224 (1963);
- <sup>11</sup>R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 112 (1963);
- <sup>12</sup>R. T. Sanderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 984 (1965);
- <sup>13</sup>J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry-Principles of Structure and Reactivity", Harper and Row, 1972, p. 14;
- <sup>14</sup>J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm & A. F. Trotman-Dickenson, eds., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 2, Pergamon Press, 1973, p. 1109.

## EDUCAÇÃO

### UMA VISÃO DIFERENTE DO CICLO DE CARNOT

Aécio Pereira Chagas

*Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas  
Caixa Postal 1170 – 13.100 – Campinas – SP – BRASIL*

(Recebido em 9/04/80)

A célebre monografia de Carnot "Réflexions sur la puissance motrice du feu", editado em 1824, é um dos trabalhos fundamentais da Termodinâmica, mas no entanto não foi bem compreendido nas épocas que se seguiram (quicã até hoje), conforme aponta La Mer<sup>1</sup> e outros<sup>2,3</sup>. Além disso somam-se também traduções inadequadas e a pouca divulgação do mesmo. Essencialmente a análise de Carnot baseia-se na analogia da máquina térmica com a máquina hidráulica e a entropia ("calorique", segundo Carnot) era algo que "flua" de uma temperatura mais alta para uma temperatura mais baixa. Uma máquina térmica era um sistema que transformava esta "queda" de entropia em trabalho mecânico<sup>1</sup>.

Brønsted fez uma revisão crítica da Termodinâmica Clássica, chamando atenção para este fato e ao mesmo tempo apresenta uma formulação diferente da Termodinâmica de processos, baseando-se muito nas idéias originais de Carnot. Os trabalhos de Brønsted de mais fácil acesso (em língua inglesa) são as das referências<sup>4</sup> e <sup>5</sup>. Outros artigos<sup>6-9</sup> apresentam também as ideias fundamentais de Brønsted de uma maneira mais simples e mais crítica, de modo que exporem apenas o mínimo necessário para uma vista rápida do ciclo de Carnot generalizado.

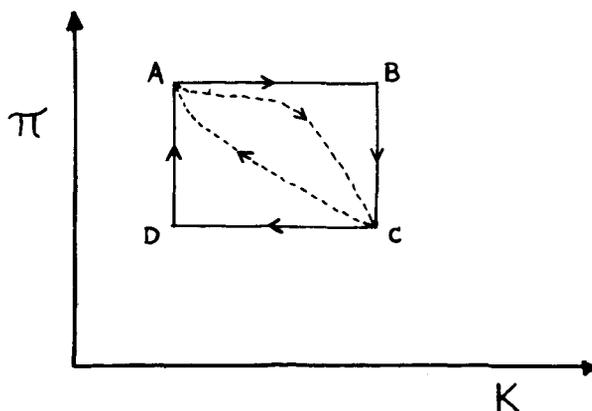
Os processos naturais reversíveis podem ser descritos como o acoplamento de 2 ou mais processos simples ou básicos: A cada processo simples podemos associar um trabalho ( $\tau$ ), que pode ser calculado pela expressão.

$$\delta\tau = (\pi_2 - \pi_1) \delta K$$

sendo que  $\pi_2$  e  $\pi_1$  são grandezas de natureza intensiva, dependendo apenas do estado inicial (1) e final (2) e denominados potenciais. A cada potencial está associada uma grandeza extensiva  $K$ , chamada capacidade energética. Um processo pode ser descrito como o transporte de  $K$  de  $\pi_2$  a  $\pi_1$ . Alguns processos simples estão exemplificados na tabela 1.

Tabela 1

Processo Simples	$\tau$	$\pi$	K	h = altura g = aceleração da gravidade P = pressão V = volume E = potencial elétrico $\tau$ = carga elétrica T = temperatura S = entropia $\mu$ = potencial químico n = quantidade de substância
gravitacional	$(\theta_2 - \phi_1) \delta m$	$\phi = h.g.$	m	
elástico ou especial	$-(P_2 - P_1) \delta V$	-P	V	
elétrico	$(E_2 - E_1) \delta q$	E	q	
térmico	$(T_2 - T_1) \delta S$	T	S	
químico	$(\mu_2 - \mu_1) \delta n$	$\mu$	n	



CICLO DE CARNOT GENERALIZADO

FIG. 1