

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE GOIÁS
ESCOLA DE CIÊNCIAS EXATAS E DA COMPUTAÇÃO
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA

Estudo Dirigido - Grupo 13 Família do Boro

19/05/2016

Aluno –

Propriedades Gerais

O grupo 13 é o primeiro grupo do bloco “p”. Os elementos desse grupo têm uma configuração eletrônica do tipo ns^2np^1 e o Nox máximo esperado é +3.

Elementos Símbolo Configuração Eletrônica Estados de Oxidação

Boro	B	[He] $2s^2 2p^1$	III
Alumínio	Al	[Ne] $3s^2 3p^1$	(I) III
Gálio	Ga	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	I, III
Índio	In	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	I, III
Tálio	Tl	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	I, III

Descendo no grupo, há uma tendência crescente de se formarem compostos monovalentes.

O B é um não metal e sempre forma ligações covalentes, enquanto o Al, Ga, In e Tl são metais.

Questão 1 – Sugira uma explicação para o comportamento diferente do boro.

Estados de Oxidação e Tipos de Ligação

A carga elevada (+3) e o tamanho reduzido aliada a soma das três EI muito alta favorecem a ligação covalente.

Os valores das eletronegatividades são maiores que os grupos 1 e 2, logo quando os elementos do grupo 13 reagem com outros elementos as diferenças de eletronegatividades não deverão ser muito grandes o que também favorece ligações covalentes.

O Nox +1 – O efeito do par inerte

Descendo na família aumenta a tendência de se formarem compostos monovalentes. Compostos de tálio (I) são mais estáveis do que compostos de tálio (III)..

A monovalência pode ser explicada se os elétrons “s” permanecerem emparelhados, não participando das ligações, este é o chamado “efeito do par inerte.”

Se a energia necessária para desemparelhar os elétrons for maior que a energia liberada quando formarem as ligações, então os elétrons “s” permanecerão emparelhados.

A energia das ligações MX_3 diminui de cima para baixo dentro do grupo.

Os elementos desse grupo apresentam 3 elétrons no nível mais externo. Com exceção do Tl, eles normalmente utilizam os 3 elétrons para formar três ligações conduzindo ao $Nox +3$.

O Boro possui uma EI elevada e sempre forma ligações covalentes. Muitos compostos simples dos demais elementos, tais como $AlCl_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, são covalentes quando anidros, entretanto Al, Ga, In e Tl formam compostos iônicos quando em solução.

O $Nox +3$ – Covalente ou Iônico?

O tipo de ligação depende do que é mais favorável em termos de energia.

Essa mudança de covalente para iônico ocorre porque nos íons hidratados a energia de hidratação liberada excede a energia de ionização.

Questão 2 - Por que os compostos talosos (composto de tálio I) são mais estáveis que os compostos tálicos (compostos de tálio III)?

O aparente $Nox +2$

O composto $GaCl_2$ aparentemente é divalente mas, pode ser melhor representado pelo composto $(Ga[GaCl_4])$ de valência mista.

Questão 3 - Quais são os números de oxidação do Ga no composto $Ga[GaCl_4]$?

Pontos de fusão, ebulição e estruturas cristalinas.

Não há uma variação regular dos PF.

Elemento	P.F. (°C)	P. E. (°C)
Boro	2180	3650
Alumínio	660	2467
Gálio	30	2403
Índio	157	2080
Tálio	303	1457

Rigorosamente não se pode comparar os valores porque o B e o Ga apresentam estruturas cristalinas incomuns.

O B possui várias formas alotrópicas. Quatro formas alotrópicas possuem unidades icosaédricas e os átomos de B ocupam os 12 vértices do icosaédro. As outras formas possuem estruturas mais complicadas. O Ga tem também uma estrutura incomum que mais se assemelha a moléculas diatômicas discretas do que a uma estrutura metálica. As

diferenças das formas alotrópicas decorrem da maneira pela qual os icosaedros estão ligados entre si.

Pontos de Fusão e Ebulição

O baixo PF do Ga reflete a sua estrutura inusitada que contém unidades Ga_2 . O P.E. do Boro é extraordinariamente elevado devido a sua estrutura cristalina incomum.

Entretanto, como esperado, os valores dos PE diminuem de cima para baixo dentro do grupo.

Tamanho dos Átomos e Íons.

Os raios metálicos dos átomos não aumentam regularmente dentro do grupo e não são comparáveis.

Elemento	Raio Atômico (Å)	Ei (Kj/mol)
Boro	0,885	801
Alumínio	1,43	577
Gálio	1,225	579
Índio	1,67	558
Tálio	1,70	589

Questão 4 – Dê uma explicação para esse fato.

Quanto aos raios iônicos dos íons trivalentes eles aumentam de cima para baixo na família, embora não com a regularidade observada nos grupos 1 e 2.

Energias de Ionização

ELEMENTOS	1ª EI (kJ/mol)	2ª EI (kJ/mol)	3ª EI (kJ/mol)
B	801	2427	3659
Al	577	1816	2744
Ga	579	1979	2962
In	558	1820	2704
Tl	589	1971	2877

As energias de ionização aumentam da forma esperada ($1^\circ\text{EI} < 2^\circ\text{EI} < 3^\circ\text{EI}$). A soma das três primeiras energias de ionização, para todos os integrantes do grupo, é muito elevada.

O Boro não apresenta nenhuma tendência a formar íons, enquanto os outros elementos normalmente formam ligações covalentes, exceto em solução.

Questão 5 – Explique por que os valores das energias de ionização não decrescem regularmente dentro do grupo.

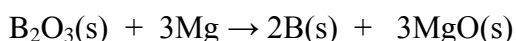
Ocorrência e Obtenção

ELEMENTO	OCORRÊNCIA	OBTENÇÃO
Boro	Bórax	Redução pelo Mg
Alumínio	Bauxita	Eletrólise
Gálio	Traços na bauxita	Subproduto do refino do alumínio
Índio	Traços em minérios (zns e pbs)	Subproduto do refino de sulfetos
Tálio	Ídem ao índio	Ídem ao índio

O boro e o alumínio são encontrados na natureza primariamente como óxidos e oxoânions.

O alumínio é o metal mais abundante e o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre. Os elementos Ga, In e Tl ocorrem na forma de sulfetos.

Obtenção do Boro



Obtenção do Alumínio

Eletrólise do óxido fundido (1000°C)

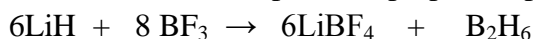
$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ Cátodo Al fundido + oxo complexos

Anodo \rightarrow oxigênio e flúor gasosos + oxo- complexos de alumínio

Compostos de boro e hidrogênio : boranos

O BH_3 reage com ele mesmo para formar diborano, B_2H_6 .

O diborano também pode ser preparado pela reação do LiH com BF_3

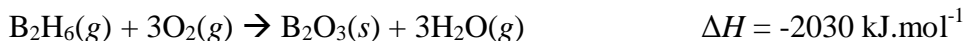


As ligações e estruturas nos boranos são diferentes de todos os outros hidretos.

As ligações covalentes usuais são ligações do tipo 2c-2e. (ligação bicentrada)

No diborano o sistema B-H-B envolve uma ligação do tipo 3c-2e (ligação tricentrada)

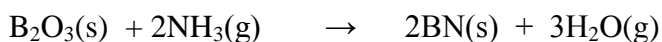
O diborano é muito reativo:



Alguns boranos são reativos (B_5H_9) enquanto outros são estáveis ao ar à temperatura ambiente ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$).

Compostos de boro e nitrogênio

O composto mais simples de boro e nitrogênio, BN, é facilmente sintetizado aquecendo-se o óxido de boro com amônia



O BN cúbico é análogo do diamante e o BN hexagonal é análogo do grafite. O BN cúbico é um composto muito duro enquanto o BN hexagonal é um material escorregadio.

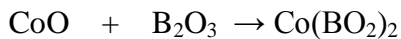
No BN hexagonal as distâncias B-N são de 145pm e as distâncias intercamadas são de 330pm.

Compostos de boro e oxigênio

ÓXIDOS

Trióxido de boro

O B_2O_3 é um óxido não metálico com propriedades ácidas e reage com óxidos básicos formando sais denominados metaboratos

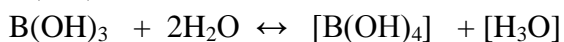


Contudo é possível forçar o B_2O_3 atuar como o óxido básico reagindo-o com um óxido fortemente ácido



Oxoácidos de boro - H_3BO_3

O ácido ortobórico é solúvel em água e se comporta como um ácido monobásico fraco. Ele não doa prótons para o solvente como a maioria dos ácidos, de fato o H_3BO_3 é um ácido de Lewis, ele aceita íons OH^- sendo representado mais corretamente como $\text{B}(\text{OH})_3$



Boratos

Os ortoboratos são constituídos por íons boratos discretos

Ex. $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$, LaBO_3 onde $\text{La}=3+$

Questão 6 - Complete e equilibre as seguintes reações. Considere que todos os metais do grupo 13 formam com o oxigênio óxidos do tipo M_2O_3 (onde M= metal do grupo 13)

a) alumínio metálico + oxigênio gasoso →

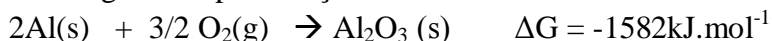
b) gálio metálico + oxigênio gasoso →

c) índio metálico + oxigênio gasoso →

ALUMÍNIO

O minério de alumínio mais importante é a bauxita. A bauxita é o óxido de alumínio hidratado impuro ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Dentre as impurezas da bauxita destacamos o óxido de ferro (III) e o dióxido de silício.

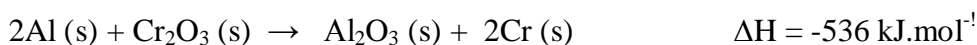
O alumínio é termodinamicamente muito reativo. A reatividade do alumínio pode ser analisada à luz do seu potencial padrão de redução ($E^\circ \text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1,66\text{V}$) e pela variação de energia livre para reações como:



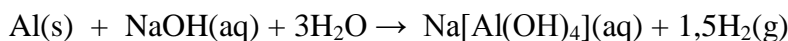
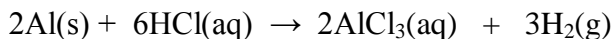
O alumínio é um forte agente redutor.

Aluminotermia

O óxido de alumínio é tão estável que o alumínio metálico irá reduzir quase todo óxido metálico ao estado elementar, através do processo denominado aluminotermia.



Anfoterismo do alumínio



O Al_2O_3 é um óxido anfótero. Os óxidos Ga_2O_3 e In_2O_3 também são óxidos anfóteros

Questão 7 - O B_2O_3 é um óxido ácido enquanto o Al_2O_3 é anfótero. Explique.

Questão 8 - Demonstre que o alumínio é um metal anfótero reagindo-o respectivamente com ácido clorídrico e hidróxido de sódio?

Alúmens

Alúmens são sulfatos hidratados contendo íons mono e tripositivos: $\text{AB}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Onde: A = Li, Na e K e B = Cr, Fe e Al

O alúmen mais comum é o sal $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$

O cloreto de alumínio

O cloreto de alumínio se cristaliza em soluções aquosas como um hidrato. $[Al(H_2O)_6]Cl_3$. O cloreto de alumínio hidratado é um sal iônico típico, contendo o cátion hidratado Al^{3+}

Por outro lado o cloreto de alumínio anidro, consiste em uma rede tridimensional covalente, na qual os átomos de cloro formam pontes entre átomos adjacentes de alumínio. O $AlCl_3$ anidro sublima a $178^\circ C$ (a 1 atm de pressão), formando um gás que é constituído de dímeros Al_2Cl_6

GÁLIO, ÍNDIO E TÁLIO

O Ga, In e Tl não são tão metálicos como seria de esperar; isto é consequência da série de metais de transição que os precedem na tabela periódica.

Questão 9 – Sabendo que esses metais possuem o subnível (n-1)d preenchido e que são pequenos, explique como este fato interfere no caráter metálico deles.

O Tl é o único elemento do grupo que ilustra o efeito do par inerte. Os compostos talosos, em solução aquosa, são muito mais estáveis que os compostos tálicos.

Questão 10 – Explique o que é efeito do par inerte.

USOS

Usos do boro

O BN hexagonal é usado como lubrificante e isolante. Enquanto o BN cúbico é utilizado como abrasivo onde o diamante não pode ser usado.

Os vidros de borossilicatos (como pyrex) são obtidos a partir da fusão do borato de sódio com a sílica e são amplamente utilizados em utensílios de cozinha e laboratório.

Usos do alumínio

O alumínio além de ser utilizado em diversas ligas, é empregado como material estrutural, sendo usado na fabricação de utensílios domésticos e embalagens para alimentos.

Transmissão elétrica: Ainda que a condutibilidade elétrica do alumínio seja 60% menor que a do cobre, o seu uso em redes de transmissão elétricas é compensado pelo seu menor custo e densidade, permitindo maior distância entre as torres de transmissão.

Como recipientes criogênicos até $-200^\circ C$ e, no sentido oposto, para a fabricação de caldeiras

Meios de Transporte: Como elementos estruturais em aviões, barcos, automóveis, bicicletas, tanques, blindagens e outros.

Embalagens: Papel de alumínio, latas, embalagens Tetra Pak e outras.

Construção civil: Janelas, portas, divisórias, grades e outros.

Bens de uso: Utensílios de cozinha, ferramentas e outros.

Alguns usos dos alumínio

São comumente usados em purificação de água, curtimento de couro, têxteis a prova de fogo, e produção de pão. Tem aplicação em fotografia como endurecedor da gelatina e emulsões. Tem também usos em cosméticos como desodorante e no tratamento pós-barba.

O alumínio encontra aplicação como um mordente, na preparação de lacas para aderir ao papel artesanal e na clarificação de líquidos turvos (como agente floculante).

Usos dos outros elementos do grupo 13

O gálio é empregado na fabricação de termômetros especiais e tubos de quartzo. Esses materiais podem ser usados em altas temperaturas (≥ 1200 °C). Utilizado como impureza na fabricação de semicondutores e como componente de ligas. O arseneto de gálio é empregado em lasers sólidos.

O índio é empregado na fabricação de rolamentos para motores de avião (combinado com o chumbo), na confecção de lâmpadas de mercúrio junto com o vapor de mercúrio e nos reatores atômicos para medir o fluxo de nêutrons. Ainda tem sido utilizado na construção de mancais.

O tálio é usado na fabricação de fotocélulas, detectores de infravermelho e na manufatura de vidros especiais.

Questões Gerais

- 1) Por que os elementos do grupo IIIA formam ligações essencialmente covalentes?
- 2) Quais as fontes comuns destes elementos e como os elementos podem ser obtidos a partir delas? Quais as aplicações deles?
- 3) Por que o Al é usado como material estrutural de baixo peso?
- 4) Quais as estruturas cristalinas nas quais apresenta-se o boro, segundo essas estruturas como se explica a dureza deste material? Qual o ponto de fusão deste metal?
- 5) O fluoreto de gálio (III) sublima a 950°C , enquanto que o cloreto de gálio (III), funde-se a 68°C . Sugira uma explicação para a diferença significativa?