

## 1ª AULA – ONDAS E PARTÍCULAS

- 1) Caracterização de um corpúsculo em movimento
  - 2) Caracterização de uma onda progressiva
  - 3) Relação de De Broglie
  - 4) Princípio de Incerteza
- 

### Feixe de electrões

- Onde há? Tubos de raios catódicos.
- Qual o comportamento esperado?

**Trajectória** de uma **massa**

$$m_e (\text{repouso}) = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

**Momento:**  $\vec{p} = m_e \frac{d\vec{x}}{dt}$  ,  $\vec{x}$  direcção de propagação

se houver uma força,  $F$ , aplicada: movimento não uniforme

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = m_e \frac{d\vec{v}}{dt} \quad , \quad \text{onde } \frac{d\vec{v}}{dt} \text{ é a aceleração}$$

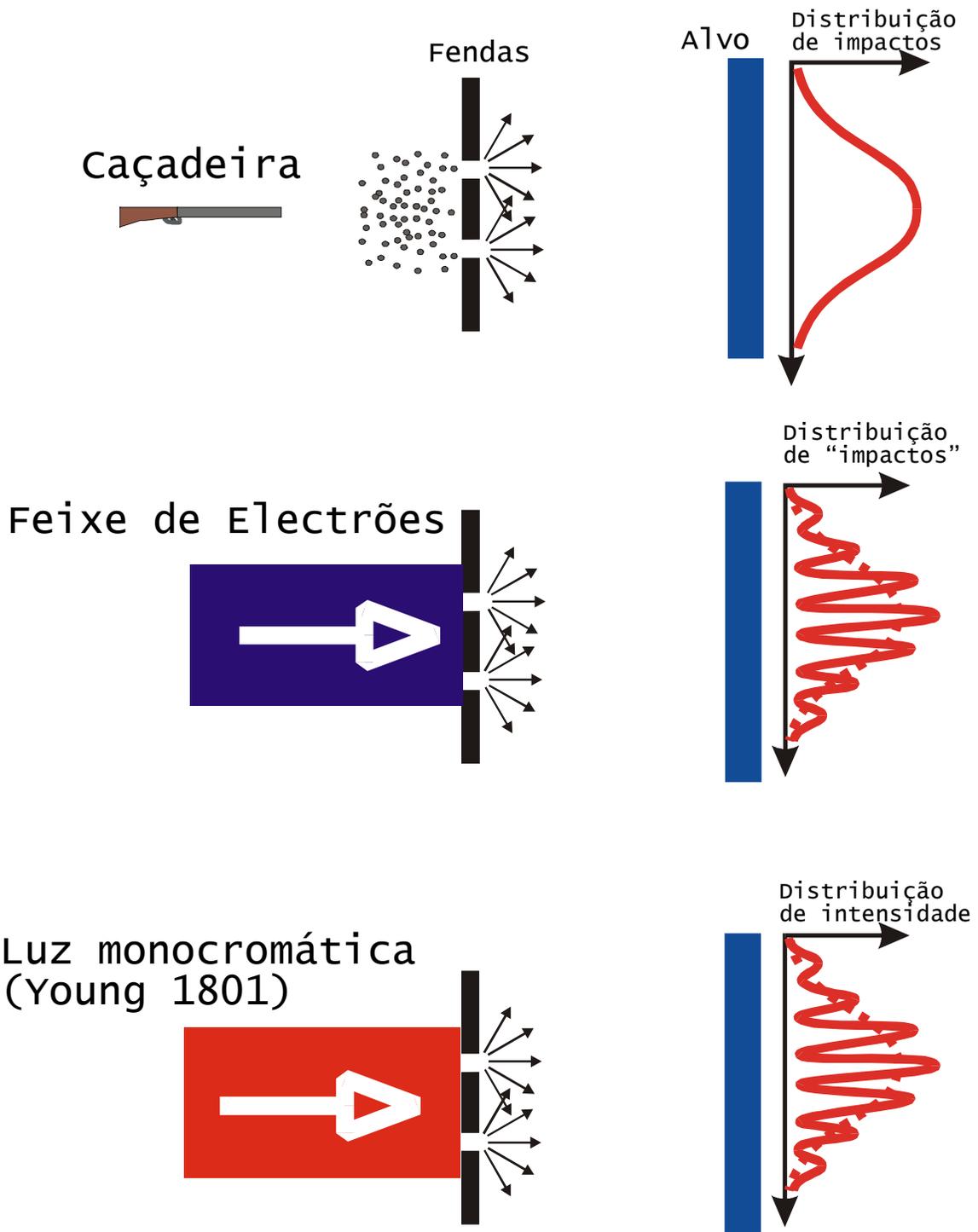
Sabendo-se tudo isto sabe-se a **trajectória**

### Experiência de Young

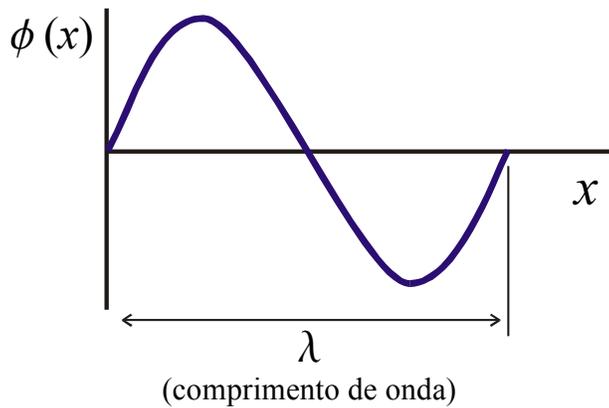
- a) Com chumbo miúdo
- b) Com electrões
- c) Com ondas electromagnéticas (luz)

Como se justifica a experiência de Young com ondas?

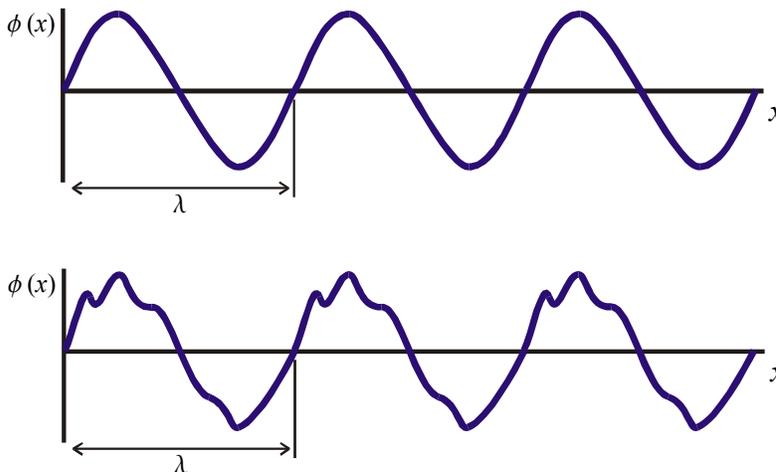
# Experiência de Young



## Caracterização de um fenómeno ondulatório



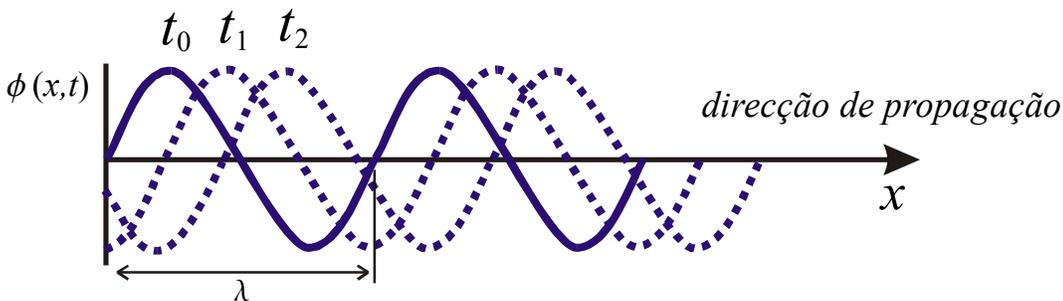
1) É um fenómeno **repetitivo** no *espaço* e no *tempo*



## 2) ONDA PROGRESSIVA

*Propaga-se* no espaço com uma velocidade  $v$ .

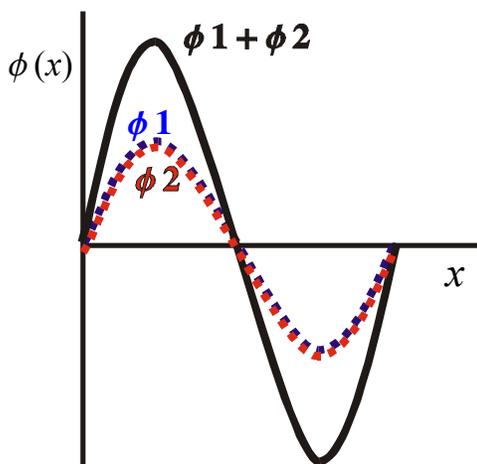
(a luz propaga-se no vácuo  $v = c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ )



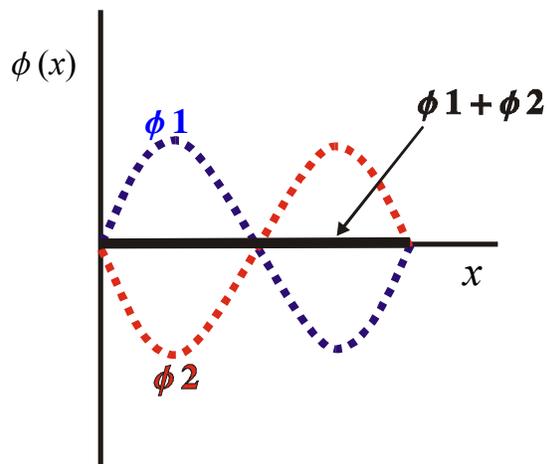
Caracterização:  $T = \text{período (s)}$ ,  $v = \frac{\lambda}{T}$ ,  $\nu = 1/T = \text{frequência}$

Note-se que  $v = \nu \times \lambda$

### 3) INTERACÇÃO ENTRE ONDAS – INTERFERÊNCIA

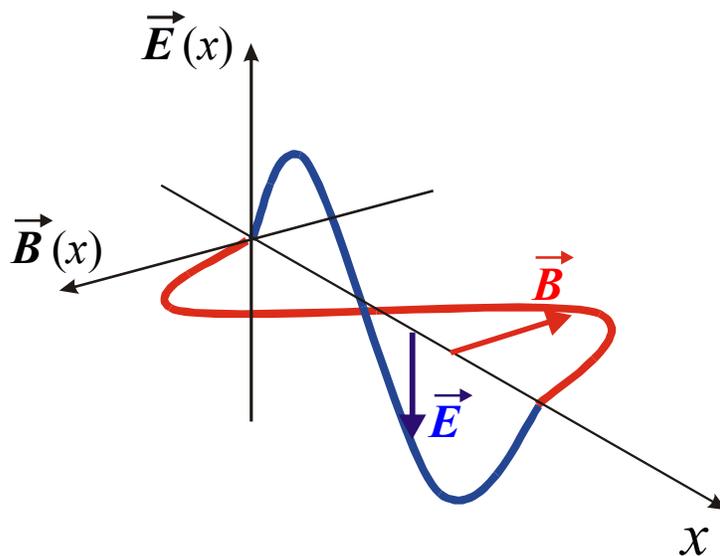


Construtiva Total



Destrutiva Total

### 4) RADIAÇÃO ELECTROMAGNÉTICA

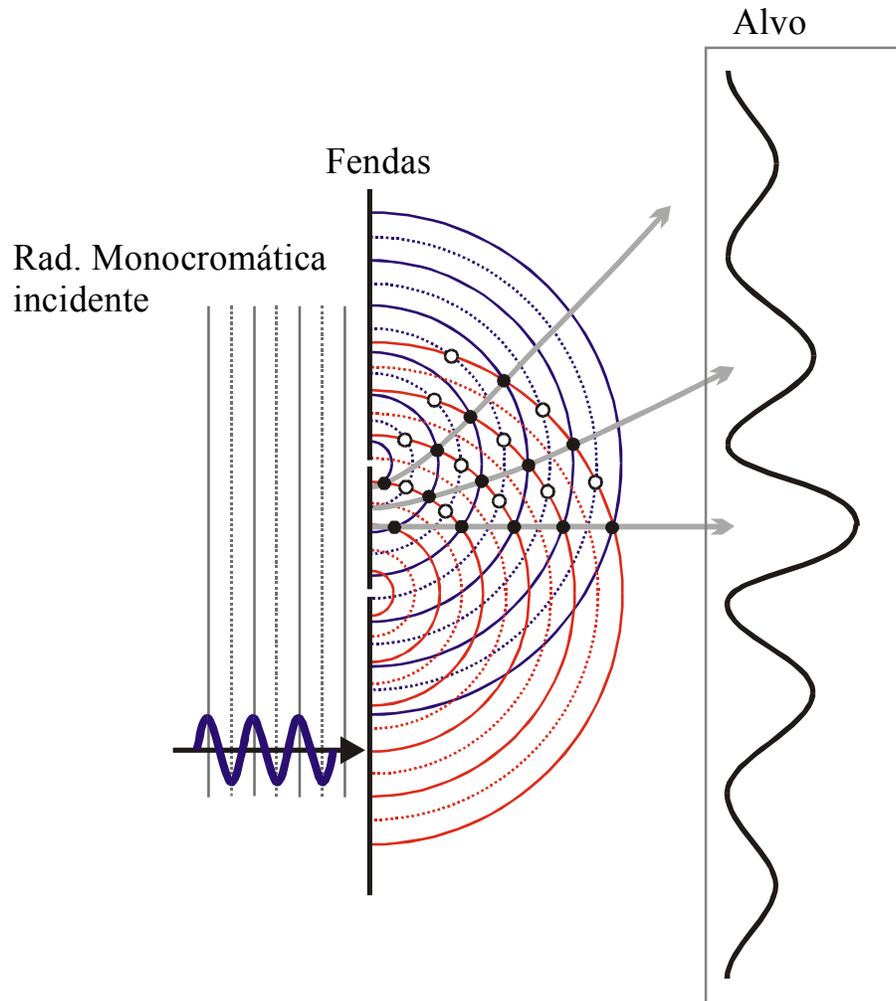


### 5) ESPECTRO DA RADIAÇÃO ELECTROMAGNÉTICA

Rad.  $\gamma$  ( $10^{-12}$ - $10^{-9}$  m), R X ( $10^{-9}$ - $10^{-7}$  m), **UV (100-400 nm)**, **Vis (400-800 nm)**, **IV (800nm-cm)**,  $\mu$ Ondas (cm-m), UHF...Rádio

## O Dualismo Onda-Corpúsculo

### 1) "Explicação" da experiência das fendas de Young



### Conclusão – efeito de interferência

Os electrões, pelo menos nestas condições, comportam-se como ondas.

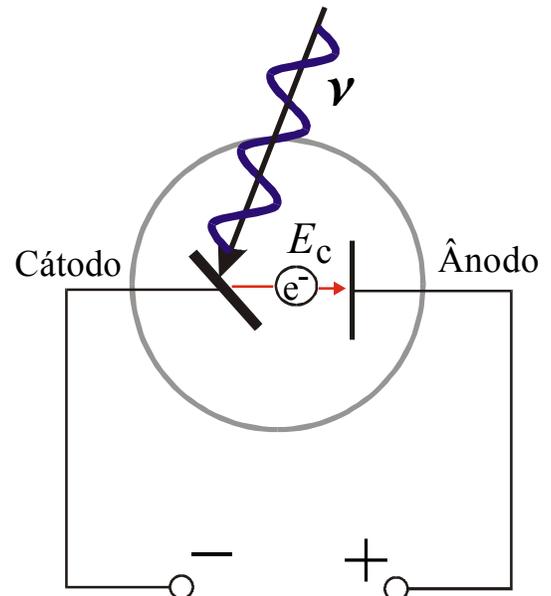
## 2) Efeito Fotoelétrico – os fótons (Lenard 1902)

$$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2 = E_r - w$$

$E_c$  – energia cinética dos **fotoelectrões**

$E_r$  – energia da radiação incidente

$w$  – trabalho de extracção do e



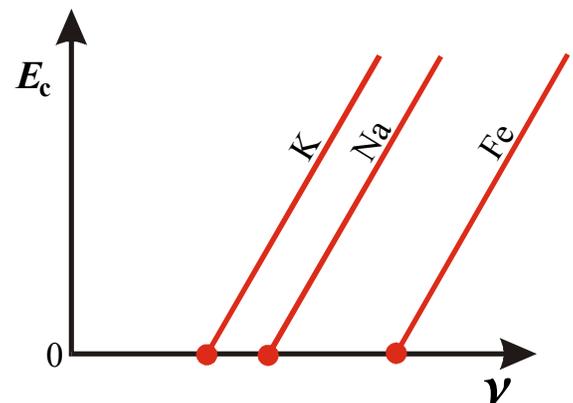
Só há fotoejectão quando  $\nu > \nu_0$

A energia

$$E_c = \text{constante} \times \nu - \text{constante} \times \nu_0$$

$\text{constante} \times \nu_0$  – Energia mínima para fotoejectão

Intensidade da radiação – no. de fotoelectrões, não energia destes.



### Conclusão – efeito fotoelétrico

A matéria absorve (e emite, Planck) energia electromagnética aos pacotes, não de forma contínua.

Estes pacotes, fótons, têm uma energia

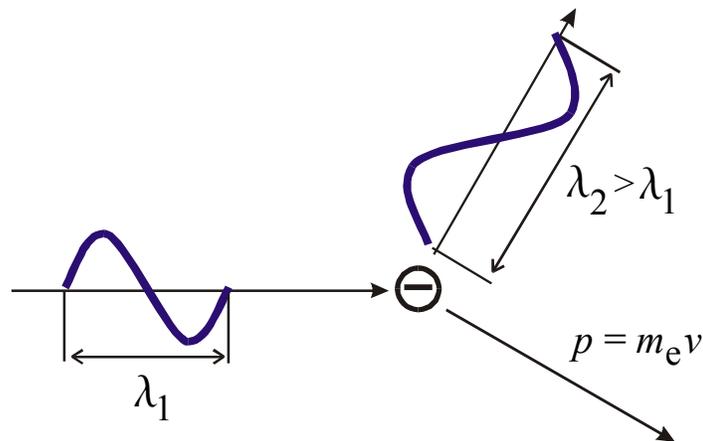
$$E = h \nu \quad \text{Equação de Planck-Einstein}$$

onde  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$  (constante de Planck)

$$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2 = h \nu - w$$

$w$  – trabalho de extracção de um electrão ao metal (característico do metal)

### 3) Efeito Compton – fótons com momento linear (1923)



Colisão elástica com conservação de momento linear.

Explicável se se atribuir ao fóton um momento linear  $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$

### De Broglie (1924)

Raciocínio de De Broglie:

Os **fótons** deslocam-se à velocidade da luz,  $c$ , e têm um momento associado.

$$E_{\text{fóton}} = m_{\text{fóton}} \times c^2, \quad \text{Einstein (relatividade): } m_{\text{fóton}} \text{ massa relativística}$$

$$E_{\text{fóton}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad \text{Planck-Einstein}$$

$$\text{Logo } m_{\text{fóton}} c^2 = \frac{hc}{\lambda}, \quad p_{\text{fóton}} = m_{\text{fóton}} c = \frac{h}{\lambda}$$

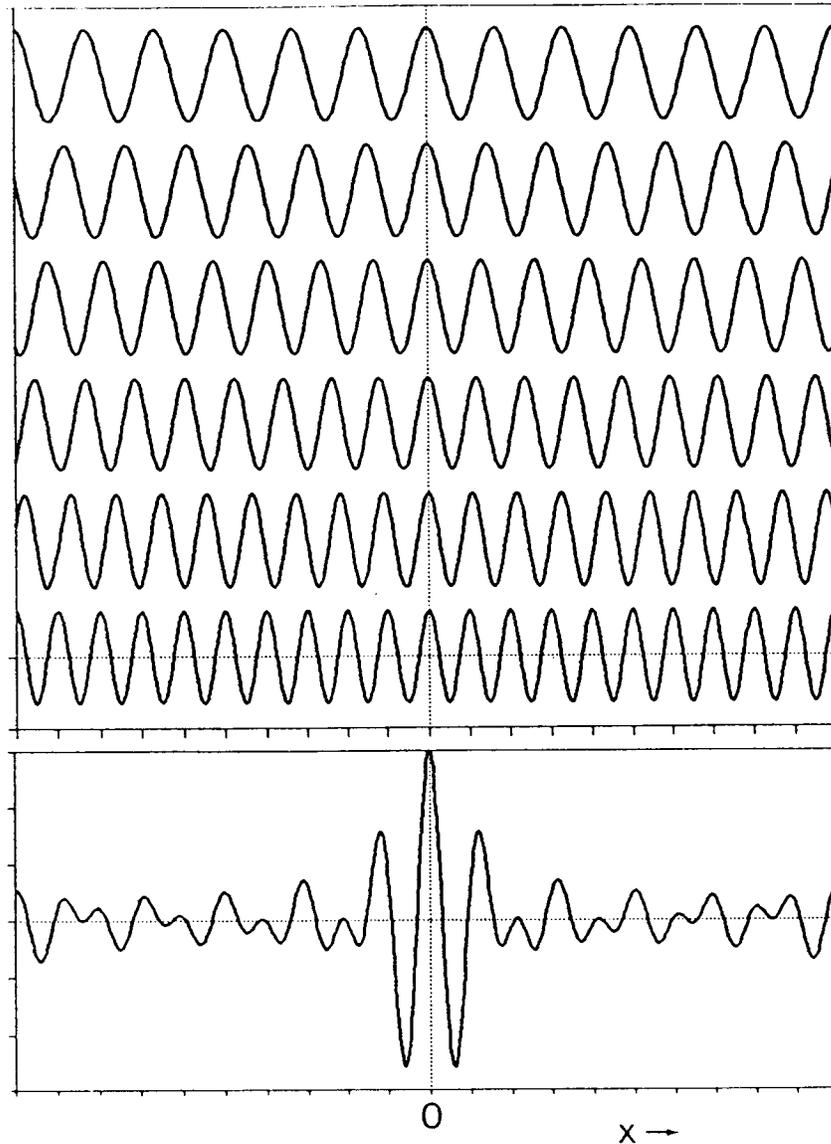
Os **electrões** com momento linear  $p_e = m_e v$  devem ter uma onda associada de comprimento de onda

$$\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v}$$

O mesmo se pode passar com outras partículas.

# Princípio de Incerteza de Heisenberg (1927)

Uma onda localizada no espaço?



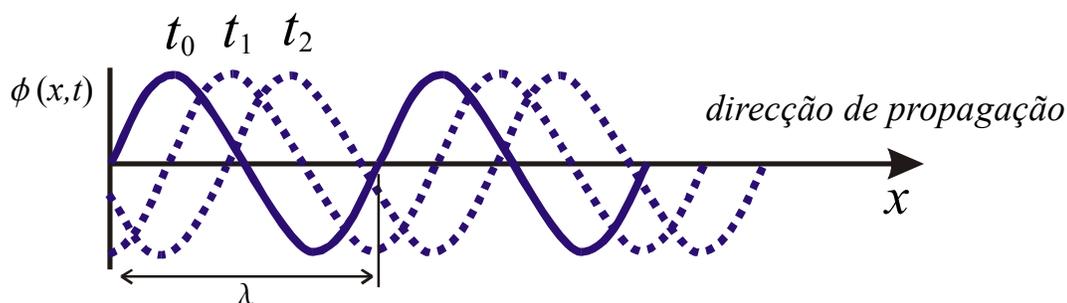
$$\Delta x \cdot \Delta p > \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2}$$

## 2ª AULA – A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER (1924)

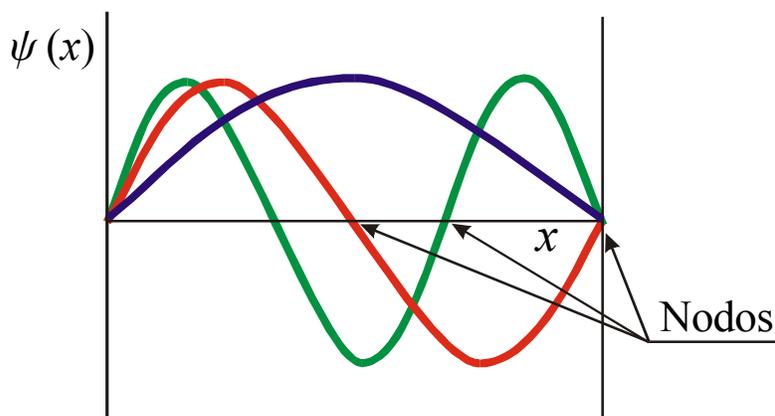
- 1) Ondas progressivas e ondas estacionárias
  - 2) Electrão numa caixa linear
    - a) Função de onda
    - b) Energia
- 

### 1 - Ondas Progressivas e Ondas Estacionárias

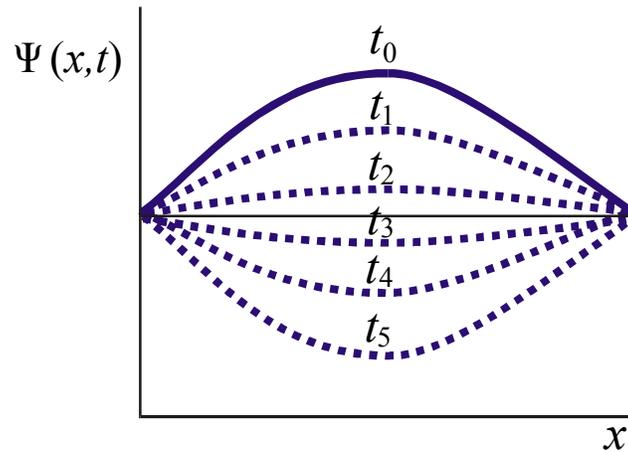
#### Onda *progressiva*



#### Onda *estacionária* (corda de uma viola)



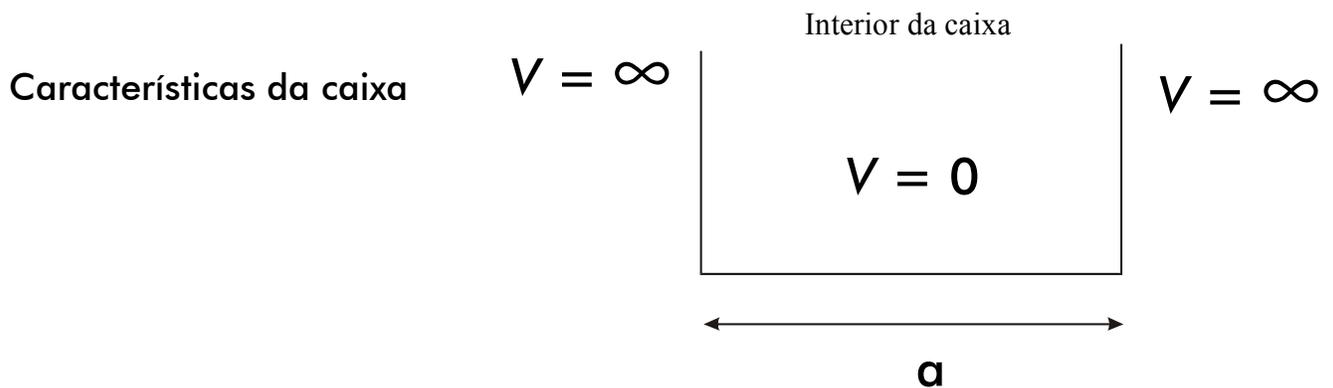
Fundamental, 1ª harmónica, 2ª harmónica, ...



$$\Psi(x, t) = \psi(x) \phi(t) \text{ proporcional a } \psi(x)$$

Intensidade de manifestação de um fenómeno ondulatório  $\propto \psi^2$

## 2a – Electrão numa Caixa Linear – Função de Onda



O electrão na caixa vai ser descrito por uma onda estacionária.

Onde se manifesta o electrão? Onde  $\psi^2(x)$  for maior.

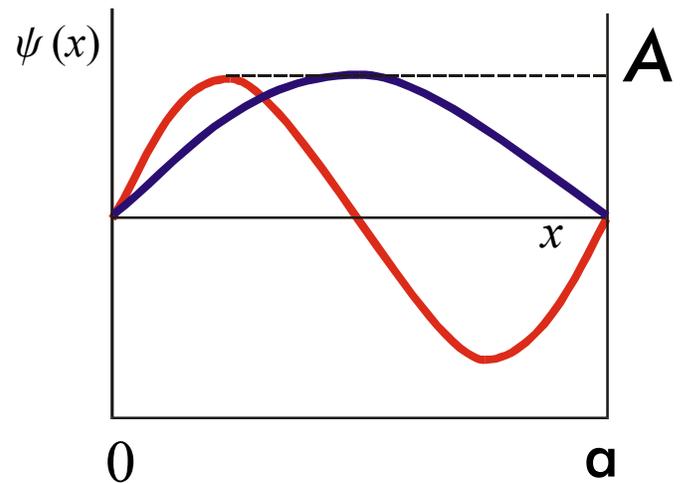
Função de onda independente do tempo-  $\psi(x)$

$$\psi(x) = A \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Fundamental  $n=1$

1ª harmónica  $n=2 \dots$



Qual o valor de  $A$  ? – NORMALIZAÇÃO

O electrão tem que estar algures dentro da caixa, logo:

$$\sum_{x=0}^{x=a} \psi^2(x) \Delta x = 1$$

quando  $\Delta x \rightarrow 0$  o somatório passa a integral

$$\int_0^a \psi^2(x) dx = 1$$

$$\int_0^a A^2 \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx = A^2 \int_0^a \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx = 1$$

$$A^2 \frac{a}{2} = 1 \quad , \quad A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Função de Onda QUANTIFICADA

$$\boxed{\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a} x\right)} \quad n=1, 2, 3, \dots$$

## 2b – Electrão numa Caixa Linear – Energia

$$\psi(x) = A \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right), \text{ porque } \lambda = 2\frac{a}{n}$$

$$\frac{d\psi}{dx} = A \frac{2\pi}{\lambda} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -A \frac{2\pi}{\lambda} \frac{2\pi}{\lambda} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right)$$

$$= -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} A \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da onda associada ao electrão

Introduzindo De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2} p^2 \psi$$

Equação para uma partícula com energia total  $E = E_c + V$

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$$

$$p^2 = 2mE_c = 2m(E - V)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2} 2m(E - V) \psi$$

*Equação de Schrödinger a 1 dimensão independente do tempo*

$$\boxed{-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi}$$

Relaciona  $\psi$  com a energia total,  $E$ , e a energia potencial,  $V$ .

Energia do electrão na caixa linear em função do comprimento da caixa,  $a$ .

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

$$V = 0$$

Derivando

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{n\pi}{a} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{n^2\pi^2}{a^2} \sqrt{\frac{2}{a}} \text{sen}\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{n^2\pi^2}{a^2} \psi$$

substituindo na eq. de Schrodinger ( $V=0$ )

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( -\frac{n^2\pi^2}{a^2} \psi \right) = E \psi$$

Energia QUANTIFICADA

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad n=1, 2, 3, \dots$$

### 3ª AULA – ÁTOMO DA MECÂNICA ONDULATÓRIA ÁTOMOS HIDROGENOIDES

- 1) Função de onda - Orbital
  - a) Electrão na caixa vs. em átomo
  - b) Função de onda em Coordenadas polares
  - c) O spin
  - d) "Forma" das orbitais
- 2) Energia

#### 1 – Função de Onda

##### 1.a – Electrão na caixa linear/electrão em átomo

*1 Dimensão (electrão na caixa) → 1 número quântico,  $n$*

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right), \quad E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

$n$  – número quântico principal       $n = 1, 2, 3, \dots$

Equação de Schrödinger a 1 dimensão independente do tempo

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

*2 Dimensões → 2 números quânticos,  $n$  e  $l$*

Pele de tambor

$n$  – número quântico principal       $n = 1, 2, 3, \dots$   
 $l$  – número quântico angular (azimutal)       $l = 0, 1, \dots, n-1$

### 3 Dimensões → 3 números quânticos

Equação de Schrödinger a 1 dimensão independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} \right) + V\psi = E\psi$$

$n$  – número quântico principal

$l$  – número quântico azimutal

$m_l$  – número quântico magnético

$n = 1, 2, 3, \dots$

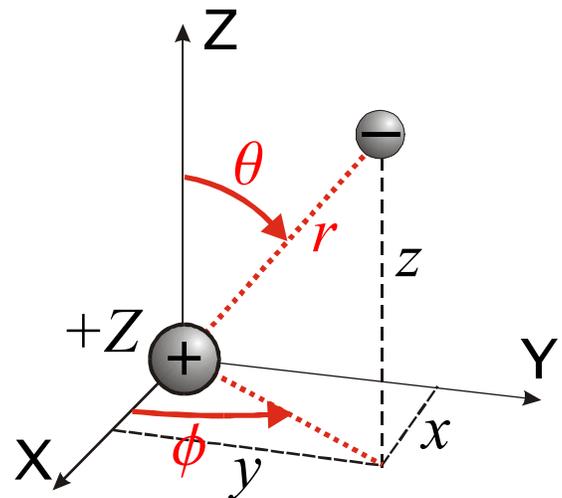
$l = 0, 1, \dots, n-1$

$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$

#### 1.b – Função de onda em Coordenadas polares

$$\Psi(x, y, z) \rightarrow \Psi(r, \theta, \phi)$$

$\Psi \equiv$  ORBITAL



$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{radial}} \cdot \underbrace{\Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)}_{\text{angular}}$$

$n$  – número quântico *principal*

$l$  – número quântico *azimutal*

$m_l$  – número quântico *magnético*

$n = 1, 2, 3, \dots$

$l = 0, 1, \dots, n-1$

$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$

$l =$	0	<i>s</i>	(sharp)
	1	<i>p</i>	(primary)
	2	<i>d</i>	(diffuse)
	3	<i>f</i>	(fundamental)

### 1.c – Spin – o 4º número quântico

$$m_s = \pm 1/2$$

número quântico magnético de spin



Resultado da introdução da quarta variável,  
o TEMPO (efeito relativista)

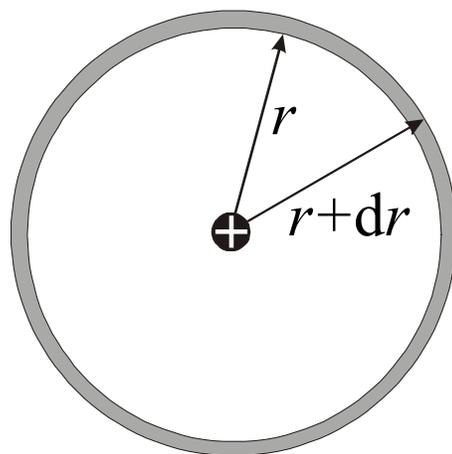
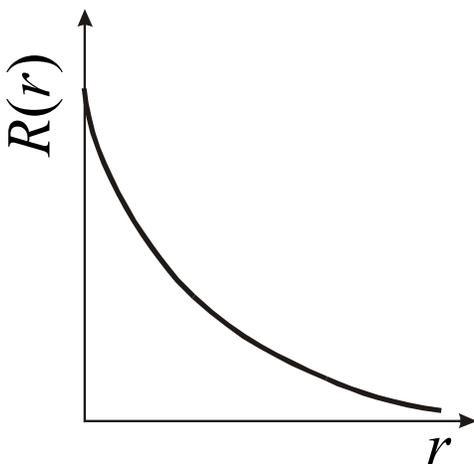
### 1.d – “Forma” das orbitais (distribuição espacial dos electrões)

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{radial}} \cdot \underbrace{\Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)}_{\text{angular}}$$

Orbitais  $s$  ( $l=0$ )       $\underbrace{\Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)}_{\text{angular}} = \text{constante}$       Simetria esférica

(i) *Componente radial*

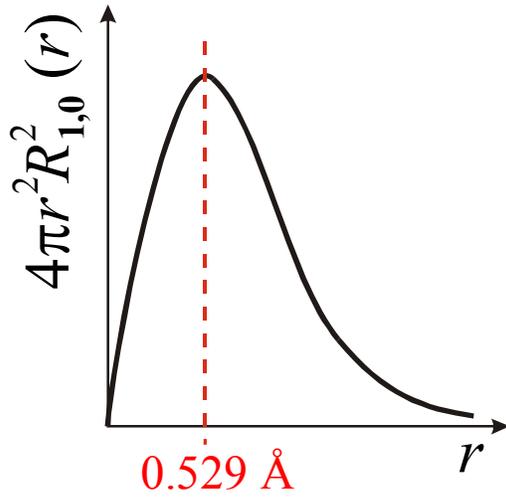
$1s$     ( $n = 1, l = 0$ )



$$dV_{\text{CE}} = \frac{4}{3}\pi dr^3 = 4\pi r^2 dr$$

Probabilidade de encontrar o electrão

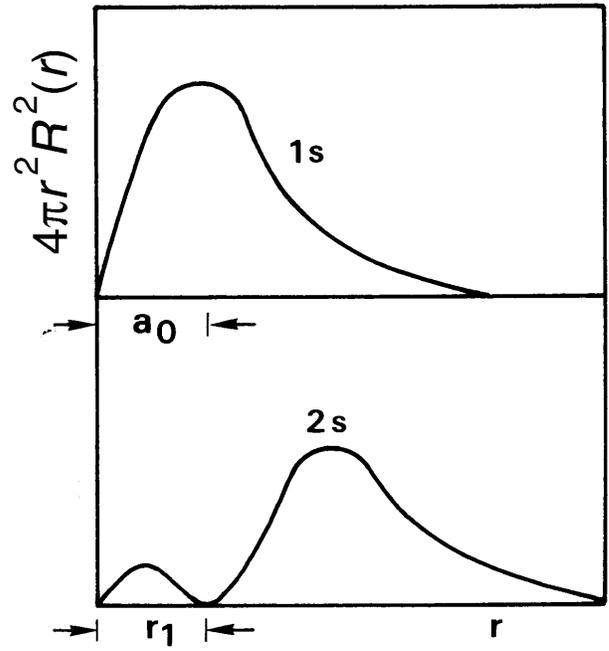
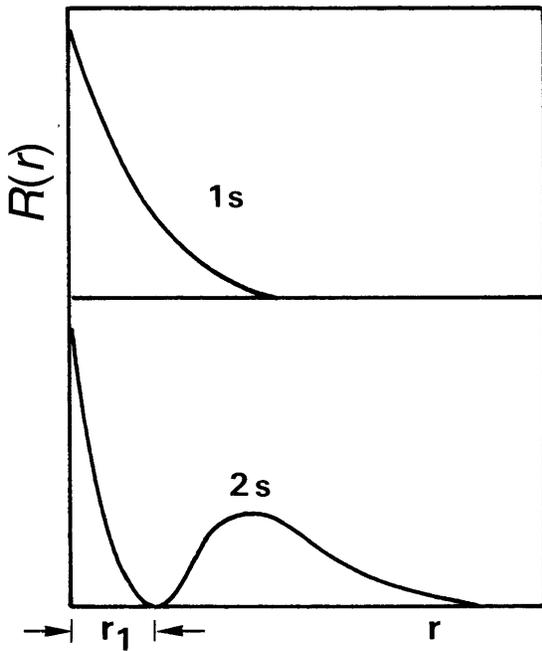
na coroa esférica de volume  $dV_{CE}$  :  $dV_{CE} R^2(r) = 4\pi r^2 R^2(r) dr$



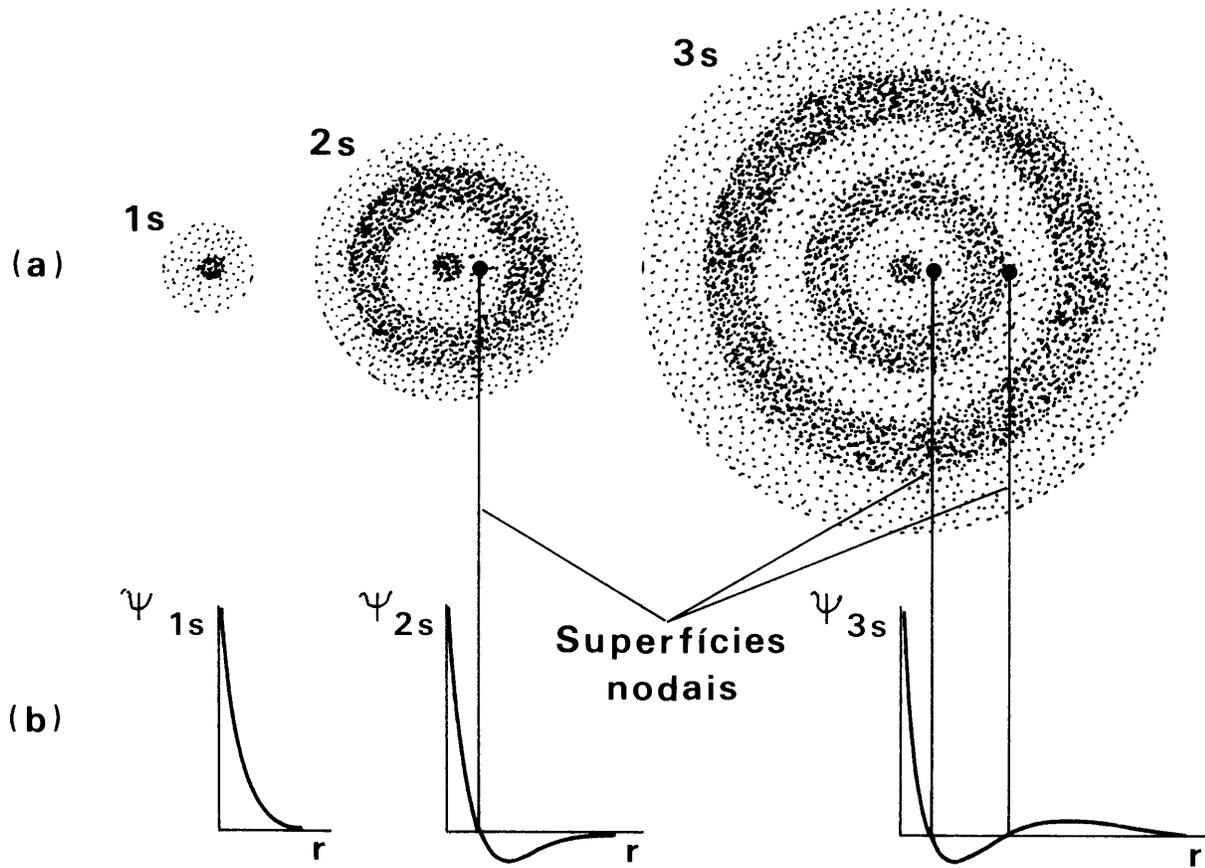
Nota

Para  $Z = 1$  o máximo a  $0.529 \text{ \AA}$  coincide com o raio da primeira órbita de Bohr para o hidrogénio.

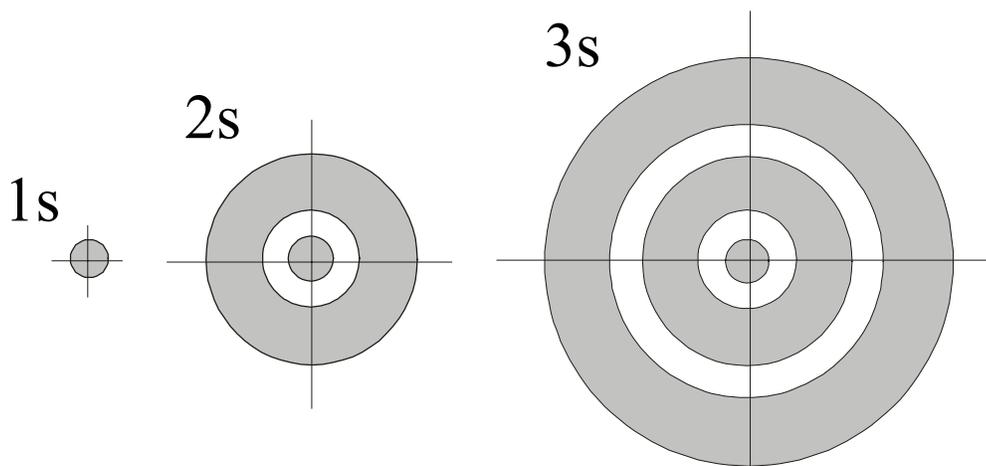
Orbitais  $s$  para números quânticos superiores



## Representação da "nuvem electrónica"

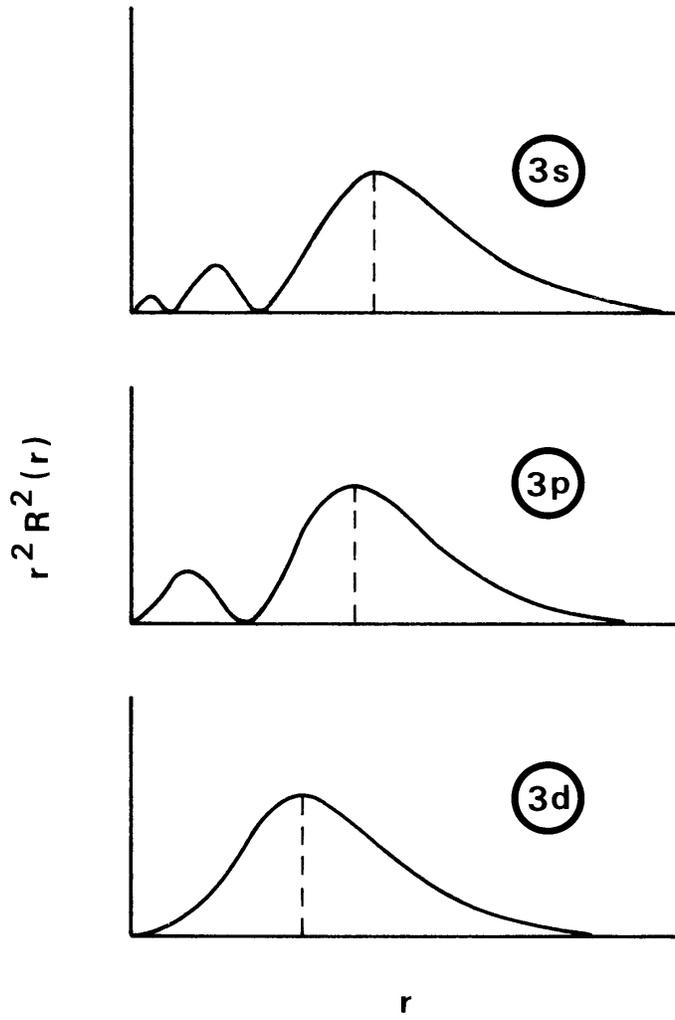


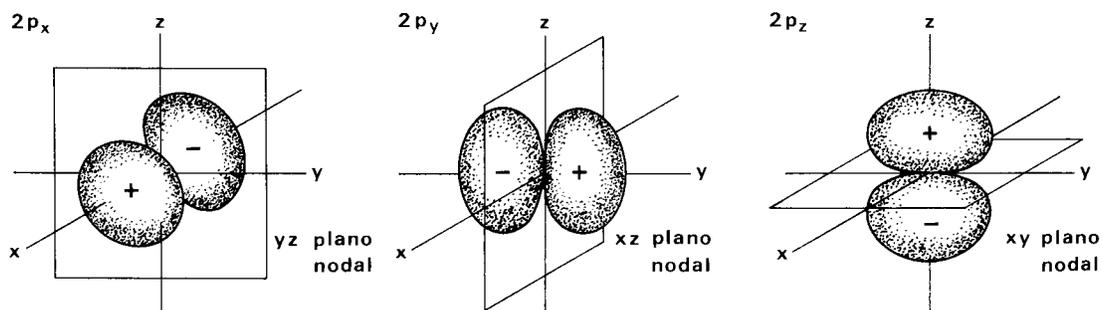
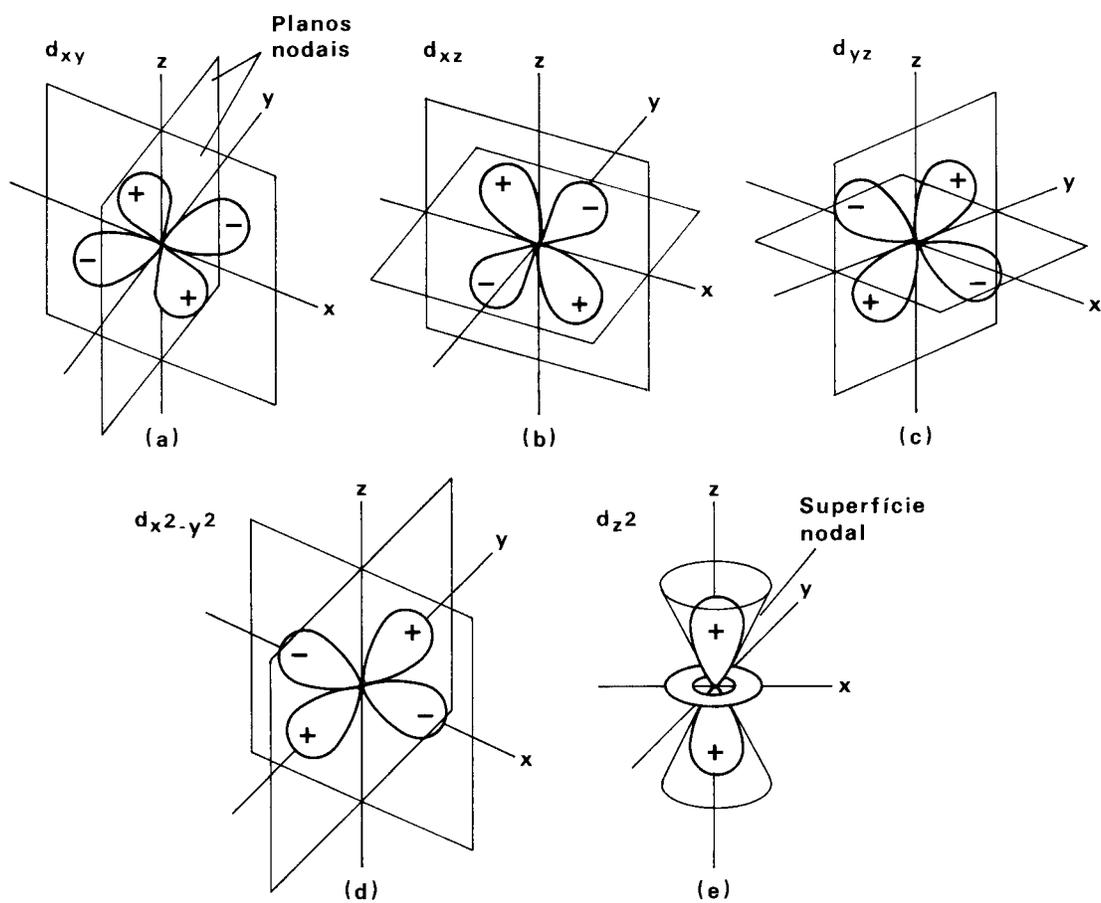
## Representação das superfícies de igual probabilidade



zona onde a probabilidade de encontrar o electrão é de 90%

Componente radial para  $l > 0$



*(ii) Componente angular*Orbitais *p*Orbitais *d*

## 2 – Energia do electrão em átomos hidrogenóides

Só depende de  $n$ . Independente de  $l$ ,  $m_l$  e  $m_s$

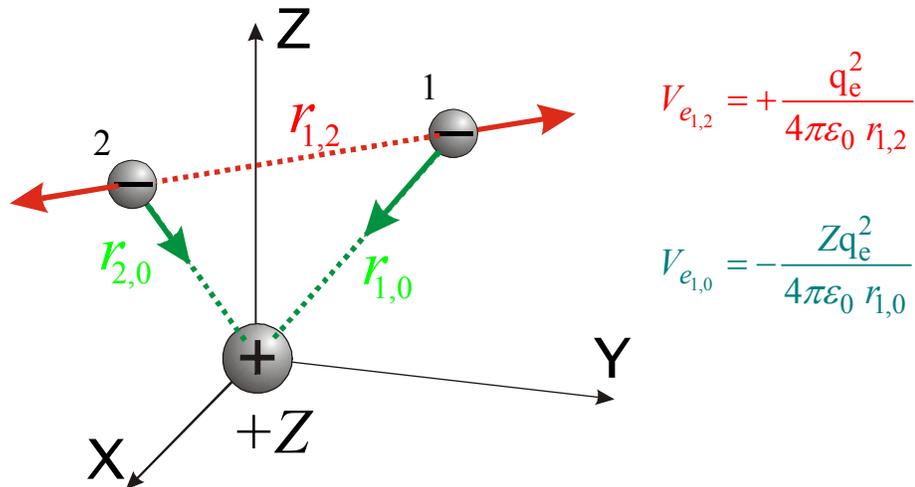
$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e q_e^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

Orbitais com o mesmo  $n$  têm a mesma energia – *orbitais degeneradas*

## 4ª AULA – ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

- 1) Orbitais
  - 2) Energia
  - 3) Regras de preenchimento
- 

### 1 – Orbitais



Temos um “many body problem”. Logo, não tem solução analítica.

Solução: processo iterativo (“self consistent field”).

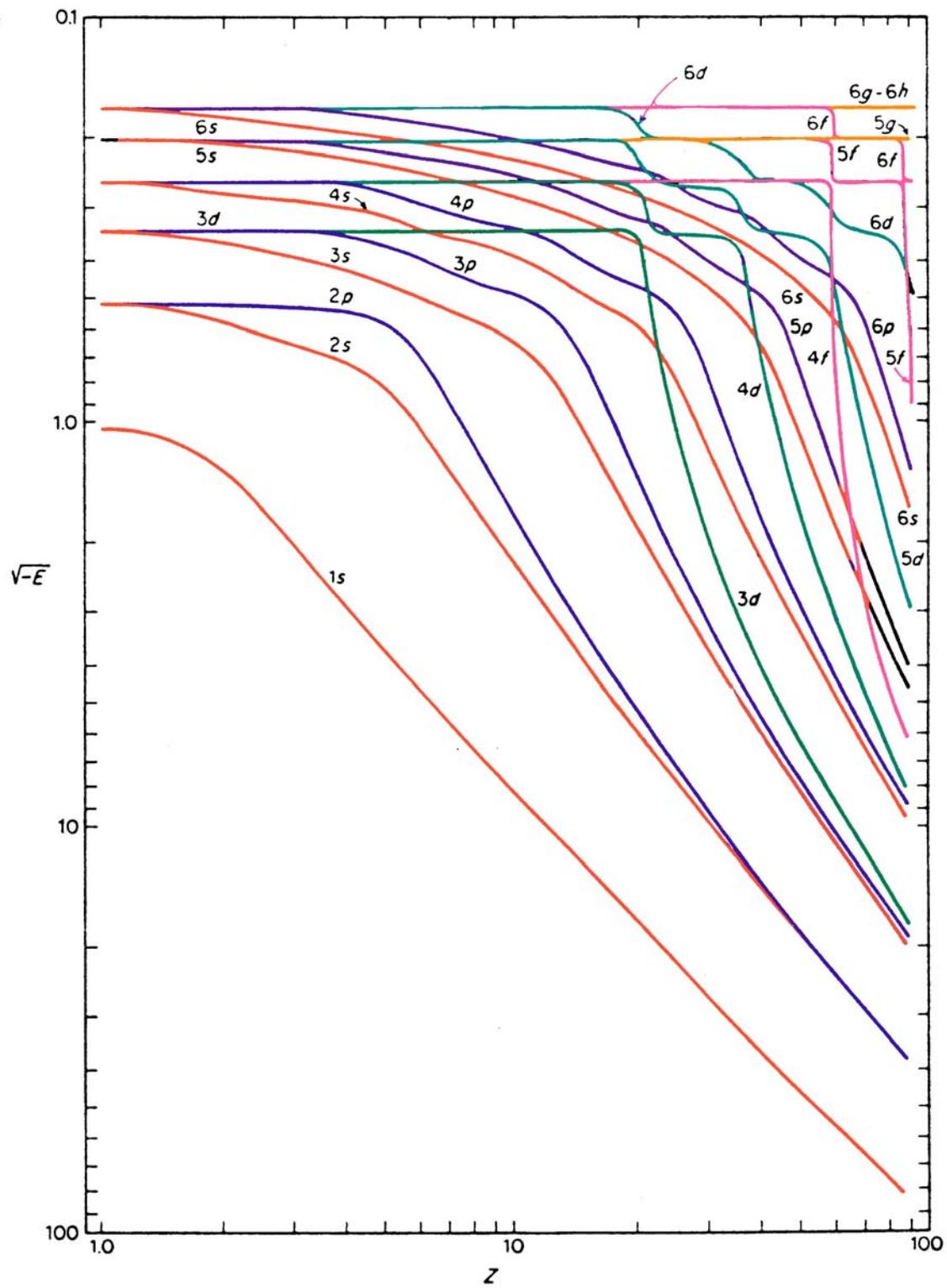
- RESULTADO:**
- Orbitais semelhantes em forma às dos átomos hidrogenóides.
  - Mais ou menos contraídas conforme a carga do núcleo e a repulsão dos outros electrões.

### 2 – Energia

As orbitais de igual  $n$  deixaram de ser degeneradas.

A energia depende agora de  $n$  e  $l$ .

Orbitais com o mesmo  $n$  e  $l$  são degeneradas.



### 3 – Regras de preenchimento

#### 1) Princípio de exclusão de Pauli

Num átomo polieletrónico não podem existir dois electrões caracterizados pelos mesmos 4 números quânticos.

#### 2) Princípio da energia mínima

Num átomo no estado fundamental os electrões ocupam as orbitais de forma a conferir a energia mínima à configuração.

#### 3) Regra de Wiswesser

- As orbitais são preenchidas por ordem de  $n+l$ .
- Para igual valor de  $n+l$  são preenchidas primeiro as orbitais de menor  $n$ .

#### 4) 1ª Regra de Hund

- Os electrões ocupam primeiro as orbitais vazias de energia idêntica (equivalentes ou degeneradas).
- Electrões isolados em orbitais degeneradas ficam com spin paralelo.

## 5ª AULA – PROPRIEDADES PERIÓDICAS

- 1) Tabela periódica
- 2) Número atômico efectivo
- 3) Raio Atômico
- 4) Energia de ionização
- 5) Afinidade electrónica
- 6) Electronegatividade

### 1- Tabela periódica

*Períodos* –  $n^\circ$  quântico principal,  $n$

*Grupos ou famílias* – Tipo de configuração electrónica externa

1																	18	
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Uuq	Uup	Uuh												
	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

## Blocos da tabela Periódica

### Representativos

1	2											18																																																																																							
3	4											13	14	15	16	17	18																																																																																		
5	6	7	8	9	10	11	12											13	14	15	16	17	18																																																																												
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																																																																
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106																																																
101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tm	Yb	Lu				
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

## 2- Número atómico efectivo, $Z_{ef}$

$$Z_{ef} = Z - S \text{ (número de protões – coeficiente de blindagem)}$$

### Regras de Slater

1) As orbitais atómicas são organizadas em *grupos de Slater*:

(1s) (2s 2p) (3s 3p) (3d) (4s 4p) (4d) (4f) (5s 5p) ...

2) O coeficiente de blindagem,  $S$ , é a soma das seguintes contribuições:

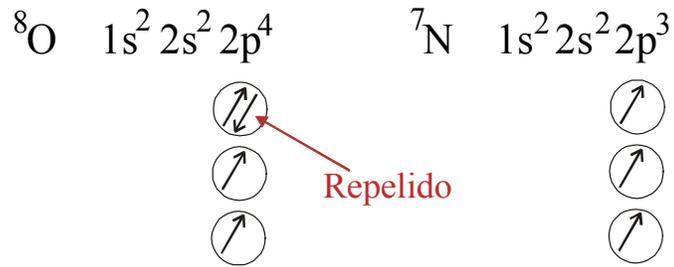
- i) Zero por cada electrão em *grupos de Slater exteriores* ao grupo do electrão a que se refere o cálculo.
- ii) 0,35 por cada electrão no *mesmo grupo* de Slater, excepto no 1º grupo (1s) onde a contribuição é de 0,30.
- iii) Se o electrão a que se refere o cálculo for um *electrão s ou p*, 0,85 por cada electrão cujo *número quântico principal* seja uma unidade inferior à do electrão a que se refere o cálculo e 1,0 por cada um dos restantes *electrões interiores*.
- iv) Se o electrão a que se refere o cálculo for um *electrão d ou f*, 1,0 por cada electrão em grupos de Slater interiores.

### Outros efeitos não contabilizados por Slater

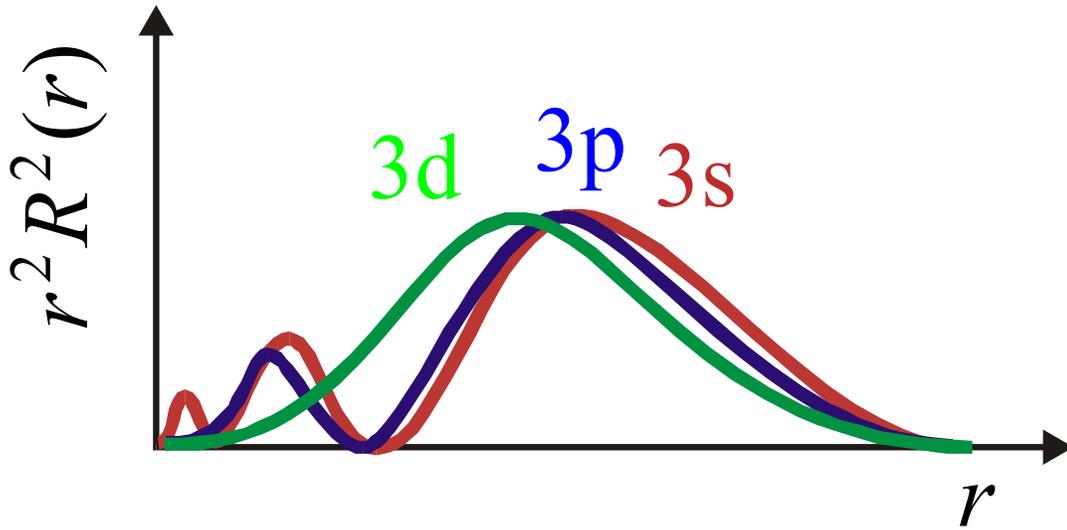
1) Blindagem negativa

Electrões exteriores blindam zero.

2) Electrões na mesma orbital



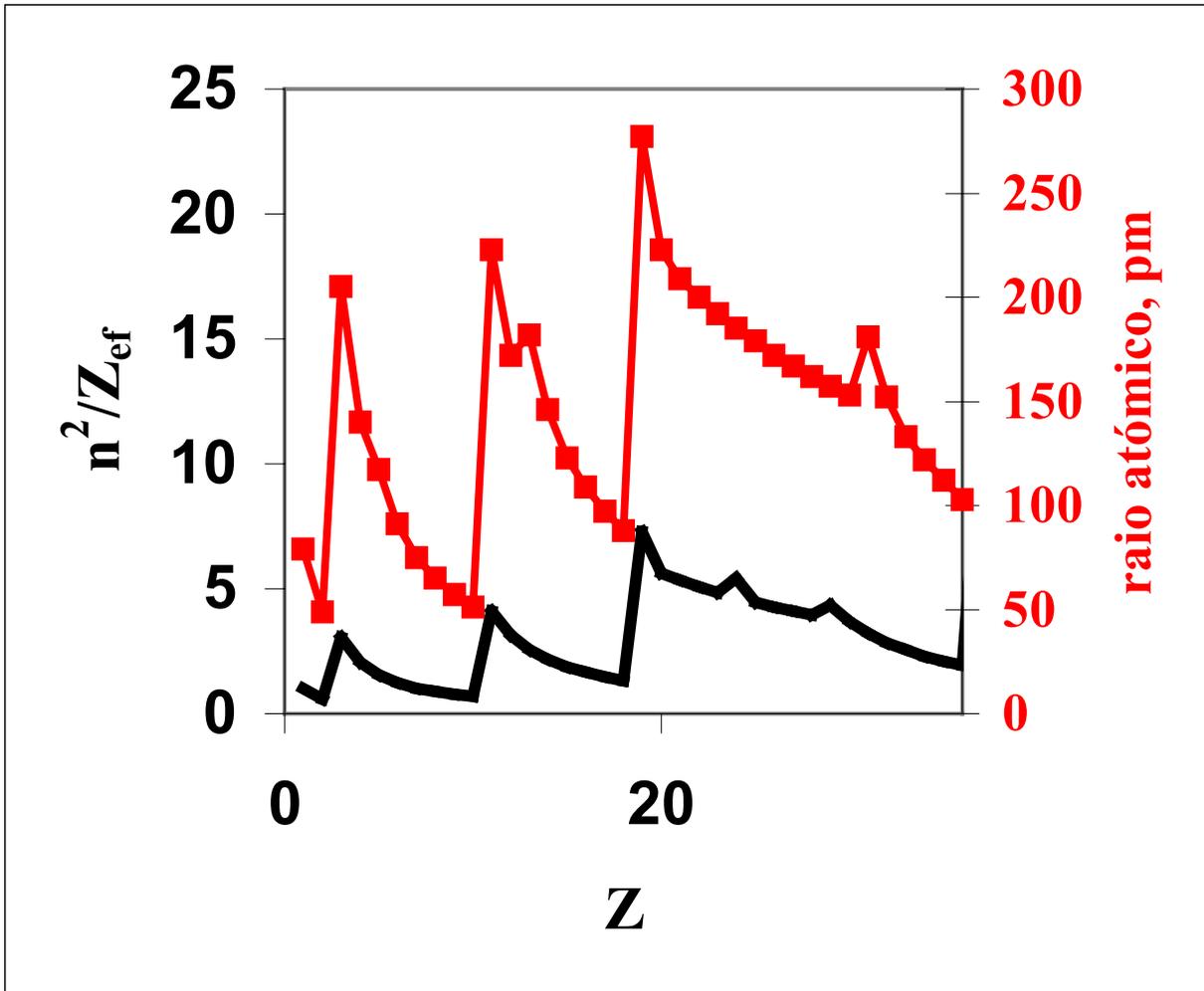
3) Efeito de penetração



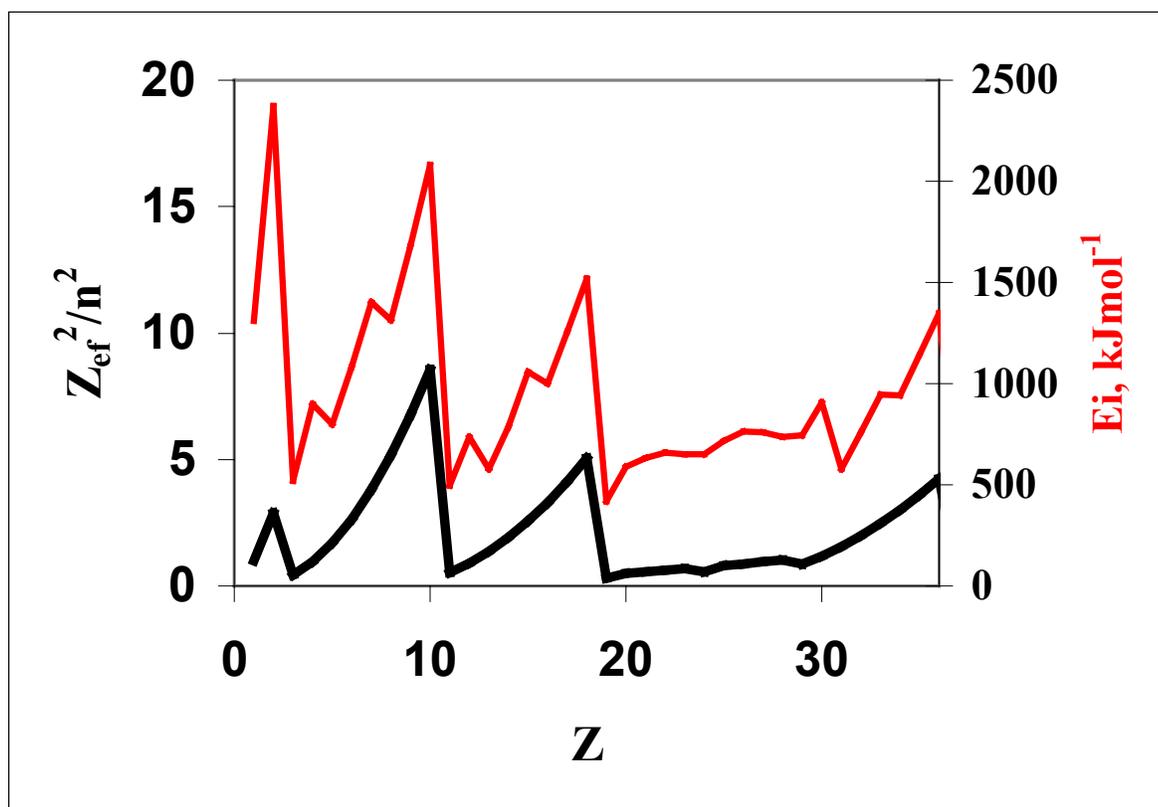
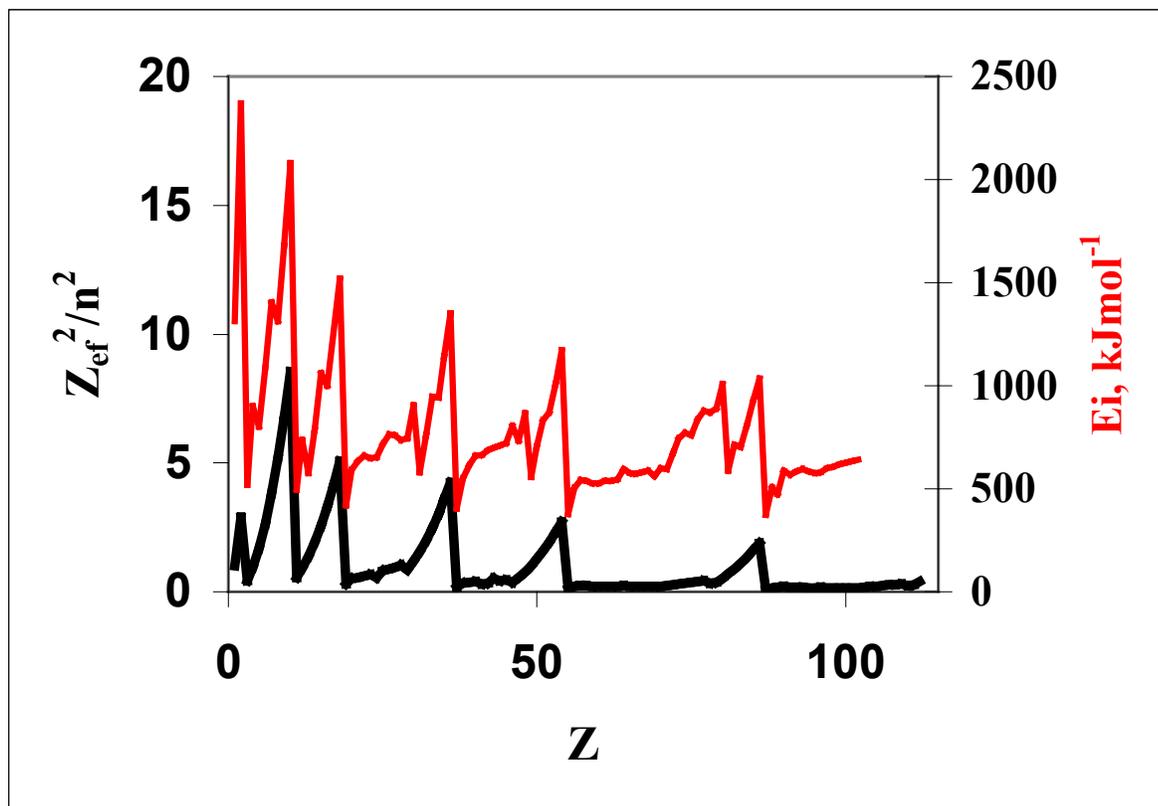
Variação na Tabela Periódica

1																	18						
1	2											13	14	15	16	17	18						
H	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne					
3	4											13	14	15	16	17	18						
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne						
11	12											13	14	15	16	17	18						
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar						
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cobalt	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
87	88	89	104	105	106												112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Ac	Cf	Uu	Uub												Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
* 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu																							
** 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No 103 Lr																							

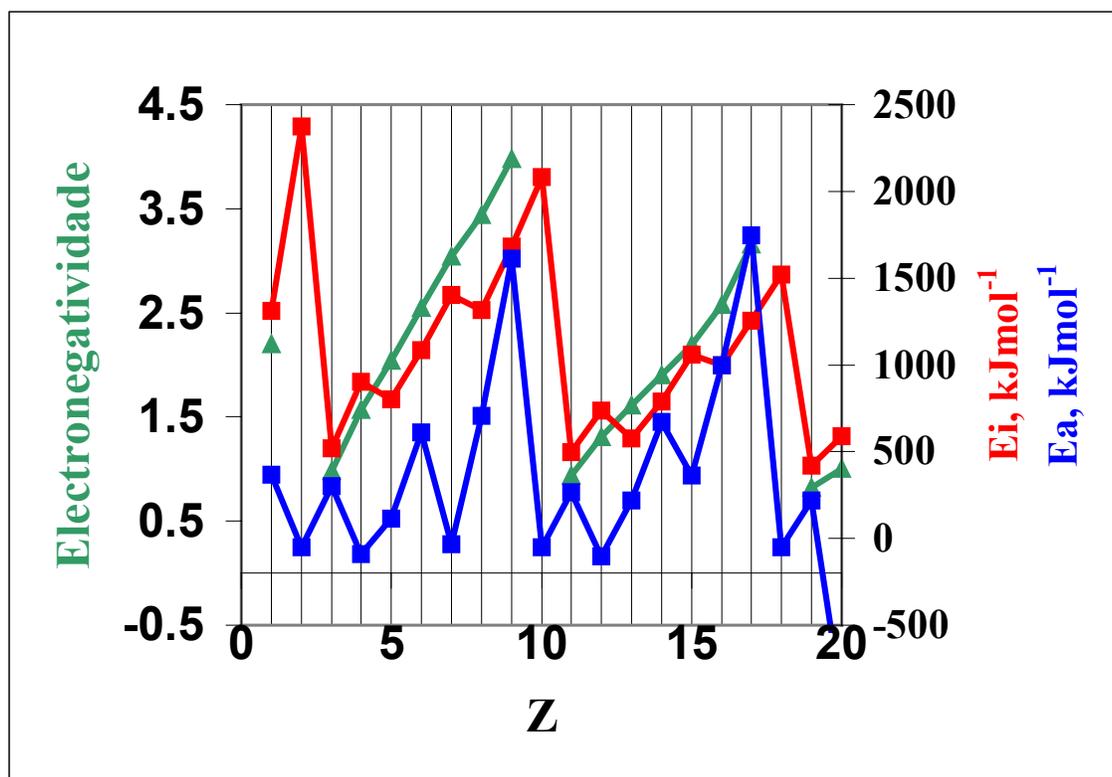
## 3- Raio Atômico



## 4- Energia de ionização



## 5- Afinidade electrónica



Raio atômico, energia de ionização e afinidade eletrônica para os átomos do 2º período

Elemento	$Z_{ef}$	Raio atômico (nm)	$E_i$ (kJ / mol)	$E_a$ (kJ / mol)
<b>Li</b>	1.30	0.205	519	60
<b>Be</b>	1.95	0.140	900	-48
<b>B</b>	2.60	0.117	801	23
<b>C</b>	3.25	0.091	1086	122
<b>N</b>	3.90	0.075	1402	-7
<b>O</b>	4.55	0.065	1314	141
<b>F</b>	5.20	0.057	1681	322
<b>Ne</b>	5.85	0.051	2081	-116

## 6- Eletronegatividade

Critério de Mulliken

Definição de Pauling

## Ligação Química e electronegatividade

	<b>Baixa Electronegatividade</b>	<b>Alta Electronegatividade</b>
<b>Alta Electronegatividade</b>	<b>Ligação iónica</b>	<b>Ligação covalente</b>
<b>Baixa Electronegatividade</b>	<b>Ligação Metálica</b>	<b>Ligação iónica</b>

Átomos – 1 núcleo + N electrões

Átomos Ligados – M núcleos + N electrões

Como interactuam os electrões externos com os vários átomos?  
Depende da **ELECTRONEGATIVIDADE** e da posição dos electrões (orbitais)  
face ao core de núcleos.

- 1) Ligação covalente localizada  
Electrões sob a acção de 2 átomos adjacentes.  
Não são afectados significativamente pelos átomos vizinhos.  
**Ambos muito electronegativos**
- 2) Ligação covalente deslocalizada e Ligação metálica  
Electrões sob a acção de mais de 2 átomos.  
**Átomos pouco electronegativos ou electrões em orbitais muito externas.**
- 3) Ligação iónica ou Covalente polar  
Electrões deslocados para um dos átomos.  
**Diferença de electronegatividade dos átomos.**

Uma só teoria permite modelar tudo:

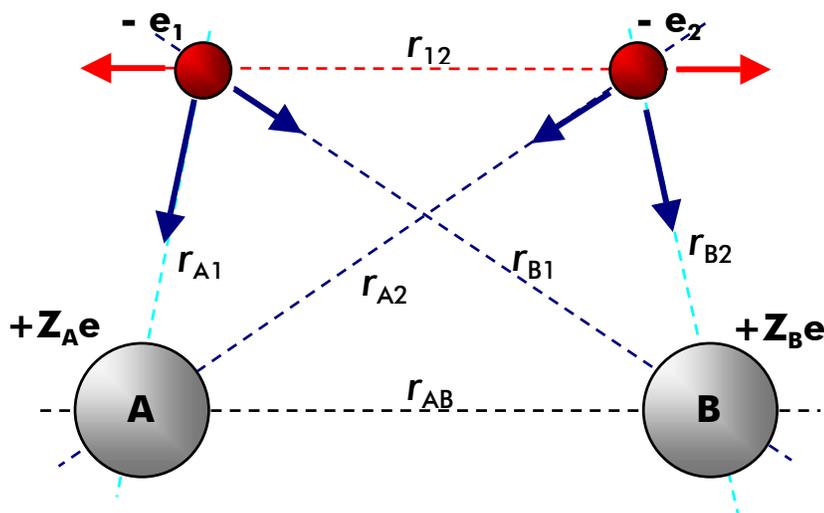
### **TEORIA DAS ORBITAIS MOLECULARES**

## 6ª, 7ª E 8ª AULAS – DIATÓMICAS HOMONUCLEARES

- 1 - Energia e funções de onda
- 2 – TOM – CLOA
- 3 – Diatómicas homonucleares do 1º período
- 4 – Diatómicas homonucleares do 3º e 4º períodos
- 5 – Diatómicas heteronucleares
- 6 – Dipolos moleculares
- 7 - Electronegatividade

### 1 – Energia e funções de onda

#### Energia potencial



$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} - \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{Z_A e^2}{r_{A1}} + \frac{Z_A e^2}{r_{A2}} + \frac{Z_B e^2}{r_{B1}} + \frac{Z_B e^2}{r_{B2}} \right)$$

#### Energia cinética

$$E_C = \frac{n^2 h^2}{8m_e a^2} \text{ para o electrão numa caixa linear}$$

#### Born- Oppenheimer

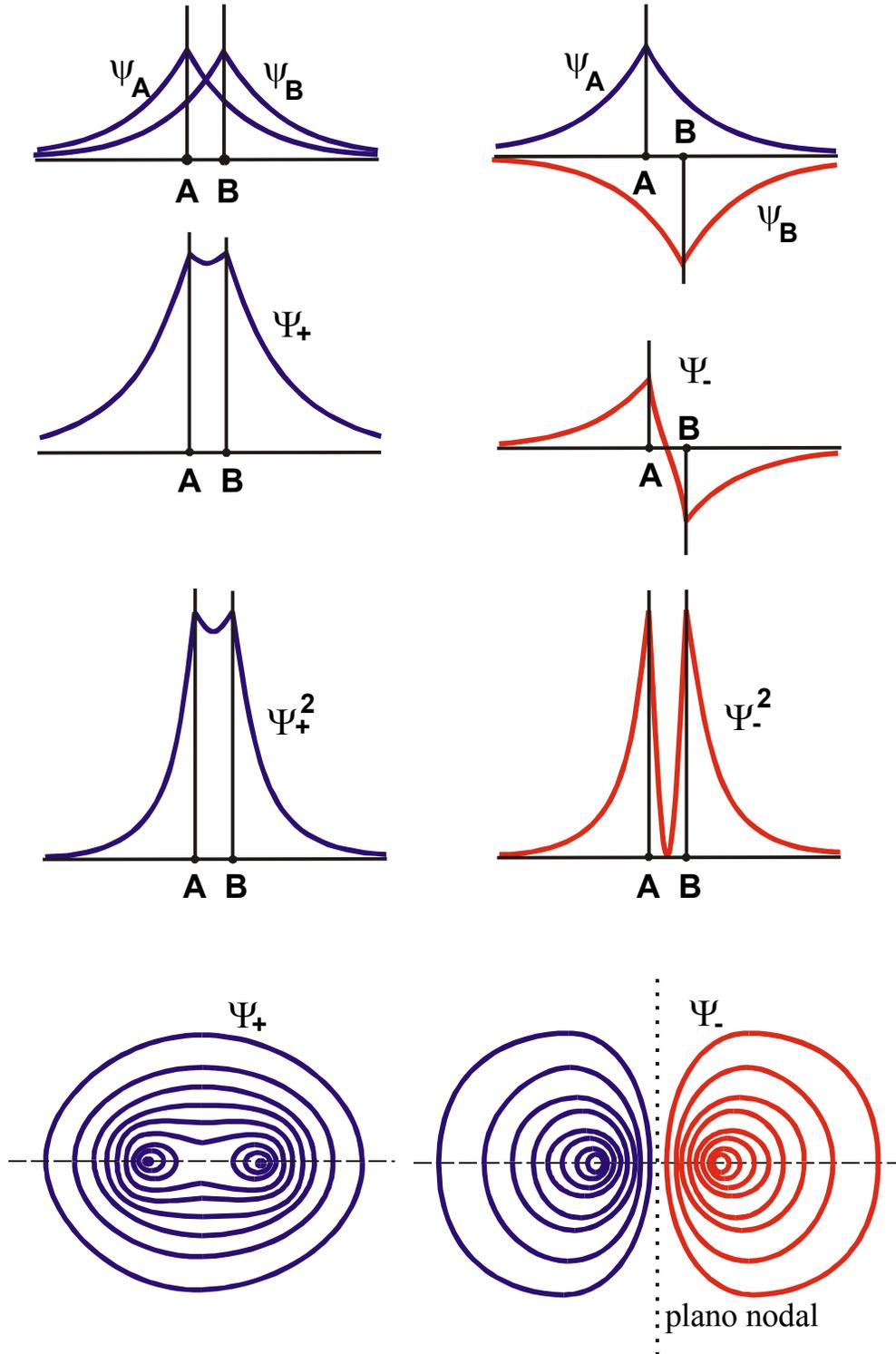
$$m_p/m_e = 1836$$

inércia do núcleo

2 – TOM – CLOA

Função de onda – combinação de orbitais 1s

Combinação Linear de Orbitais Atômicas



## Átomos iguais – homonucleares (eg. H<sub>2</sub>)

$$\Psi_{\pm} = c_A \psi_A + c_B \psi_B$$

$$\begin{array}{ll} \Psi_+ & c_B = c_A \quad \text{Orbital LIGANTE} \\ \Psi_- & c_B = -c_A \quad \text{Orbital ANTILIGANTE} \\ c_A \text{ e } c_B & \text{coeficientes de normalização} \end{array}$$

Coeficientes das OA para ligação A-A e A-B

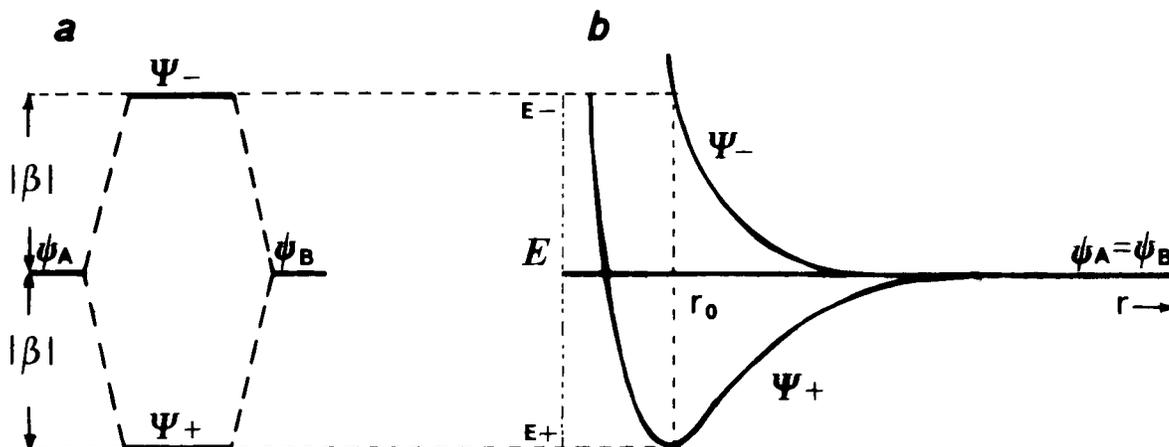
$$\text{Homonucleares (A = B)} \quad |c_A| = |c_B|$$

$$\text{Heteronucleares (A \neq B)} \quad |c_A| \neq |c_B|$$

## Energia – combinação de orbitais 1s

localização do electrão

Distância internuclear de equilíbrio,  $r_0$

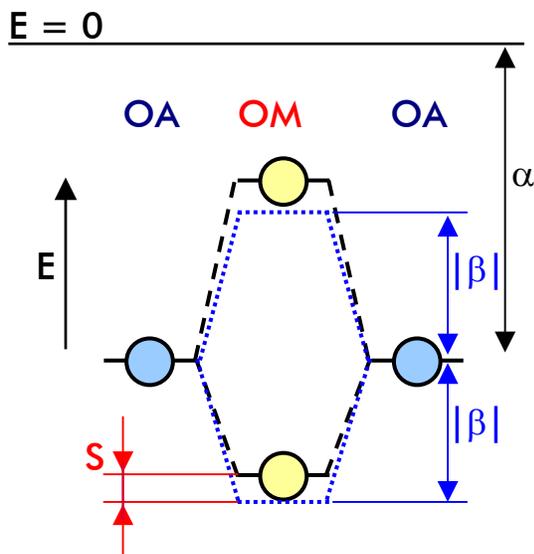


Parcelas da energia de um electrão numa OM

Integral de **Coulomb** – Energia dos electrões nas orbitais atómicas,  $\alpha$ .

Integral de **Ressonância** – Energia de interacção resultante da presença dos dois núcleos (interferência construtiva),  $\beta$ .

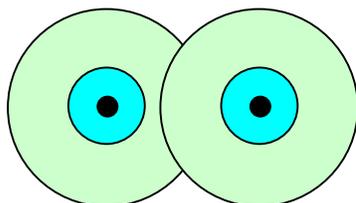
Integral de **Sobreposição** – Energia de repulsão electrónica,  $S$ .



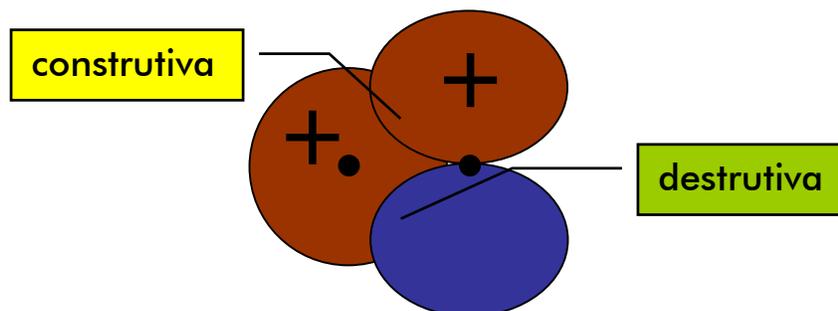
Carácter ligante e antiligante

### Condições de combinação de OA

- 1) **COALESCÊNCIA** – orbitais cujas funções de onda não se sobrepõem não se podem combinar.

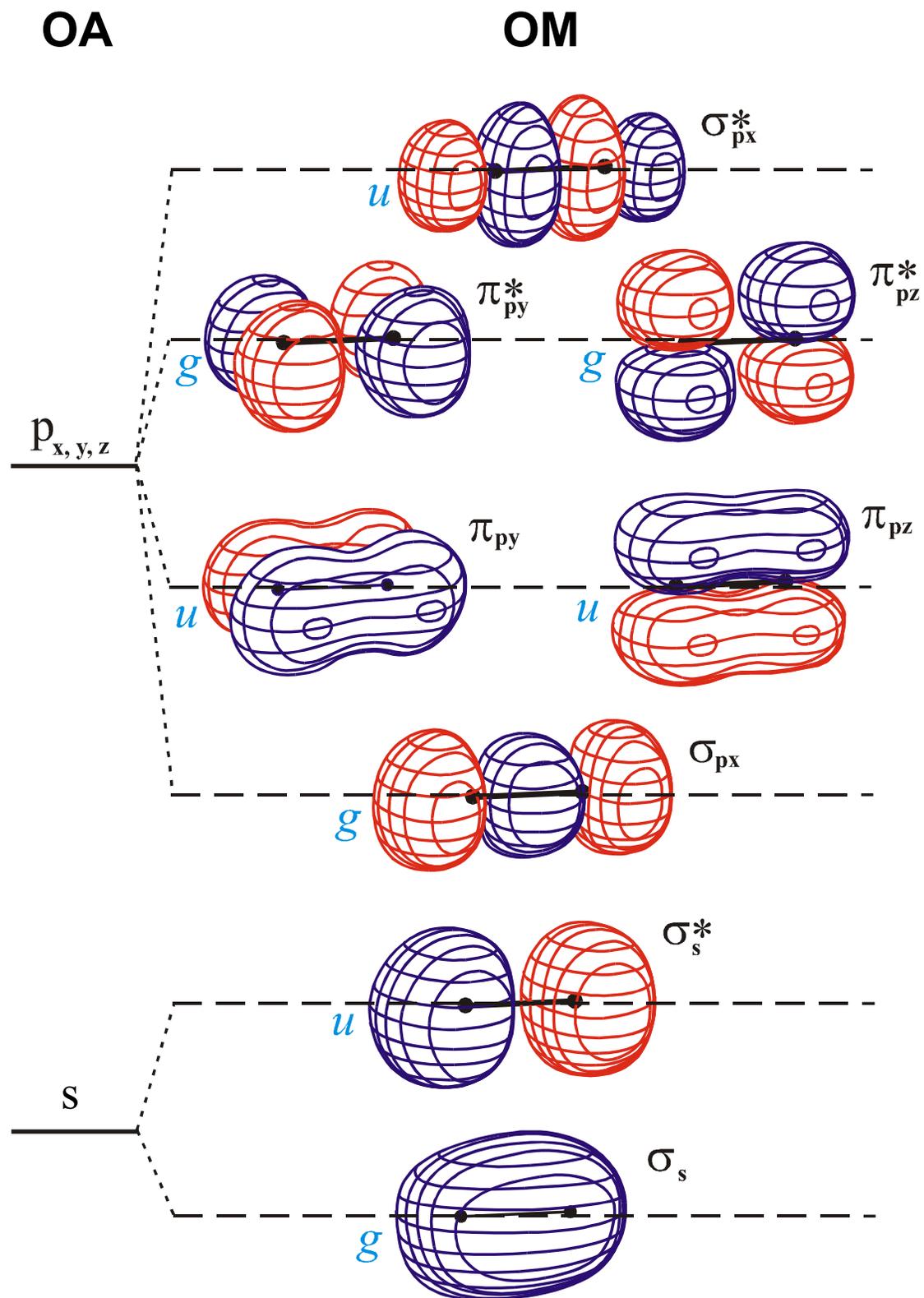


- 2) **SIMETRIA** – orbitais que se sobrepõem simultaneamente em interferência construtiva e destrutiva não combinam.



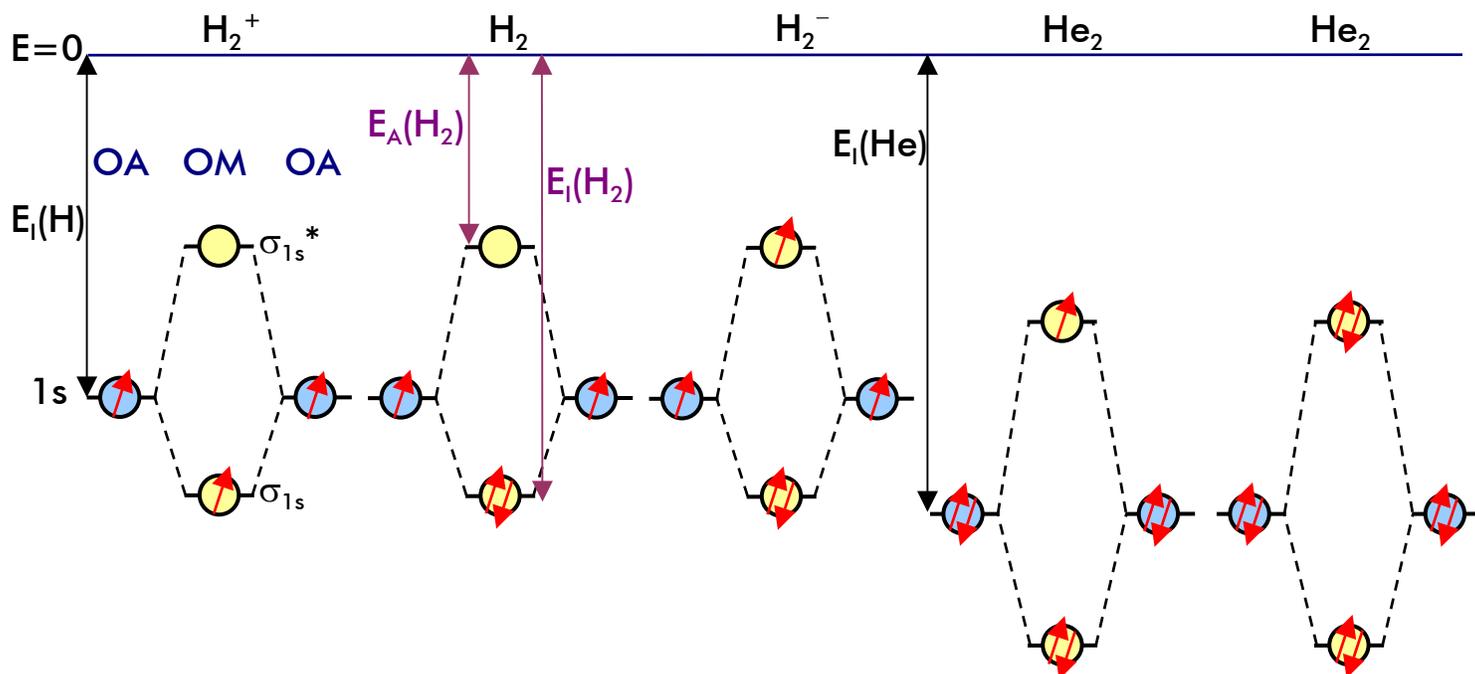
- 3) **ENERGIA** – orbitais com muito diferente energia não combinam.

# Funções de onda e energia – orbitais s e p



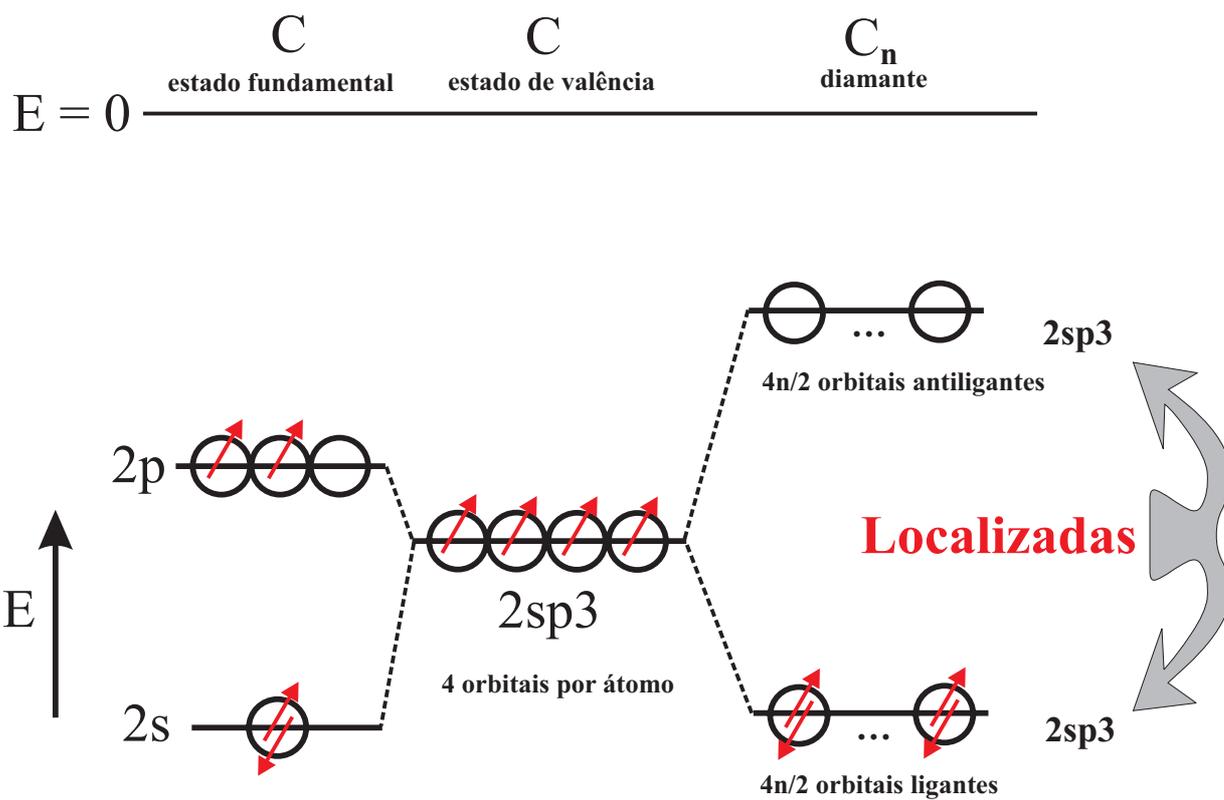
## Moléculas Diatômicas Homonucleares do 1º Período

Diagramas de energia de OM para  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $He_2^+$ ,  $He_2$

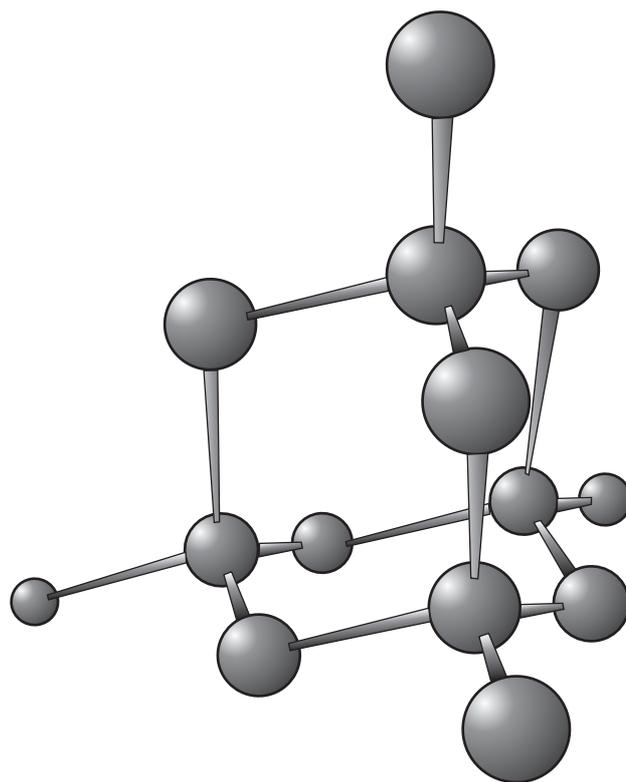
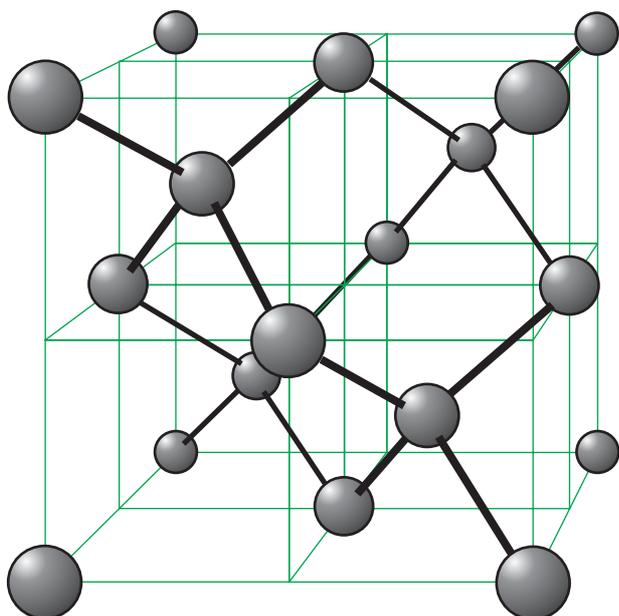


Molécula lão Molecular	Ordem de ligação (O.L.)	Distância internuclear de equilíbrio (nm)	Energia de ligação (kJ / mol)
$H_2^+$	$\frac{1}{2}$	<b>0.106</b>	<b>256</b>
$H_2$	<b>1</b>	<b>0.074</b>	<b>432</b>
$He_2^+$	$\frac{1}{2}$	<b>0.108</b>	<b>300</b>
$He_2$	<b>0</b>	-----	-----

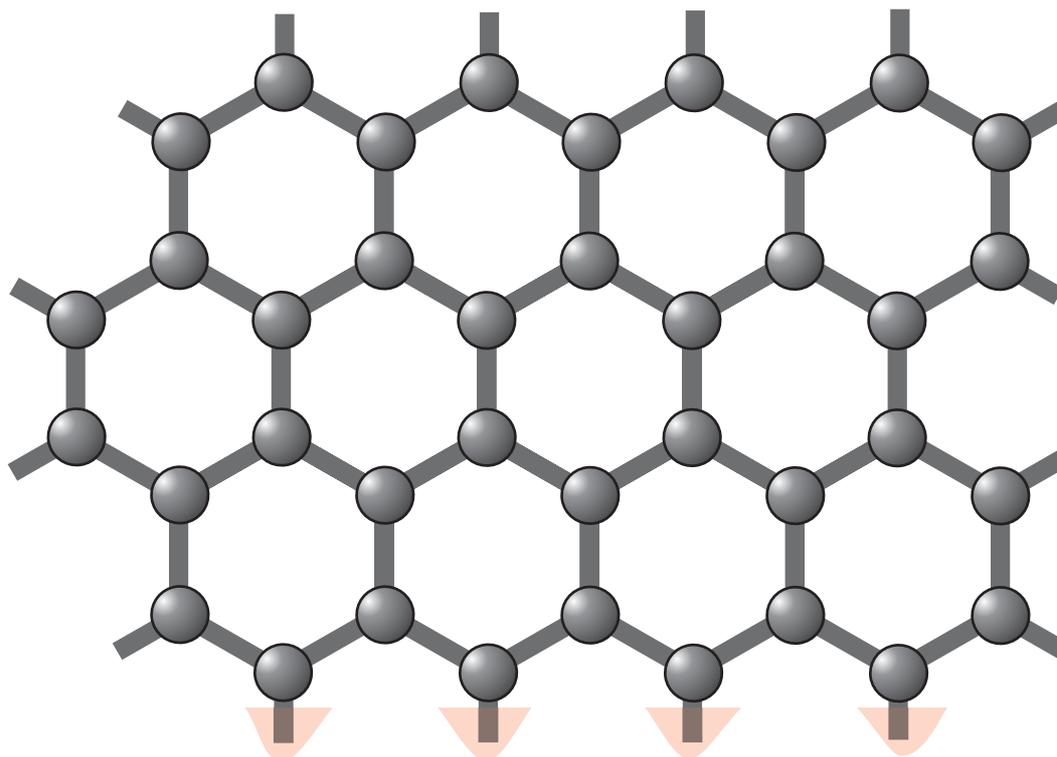
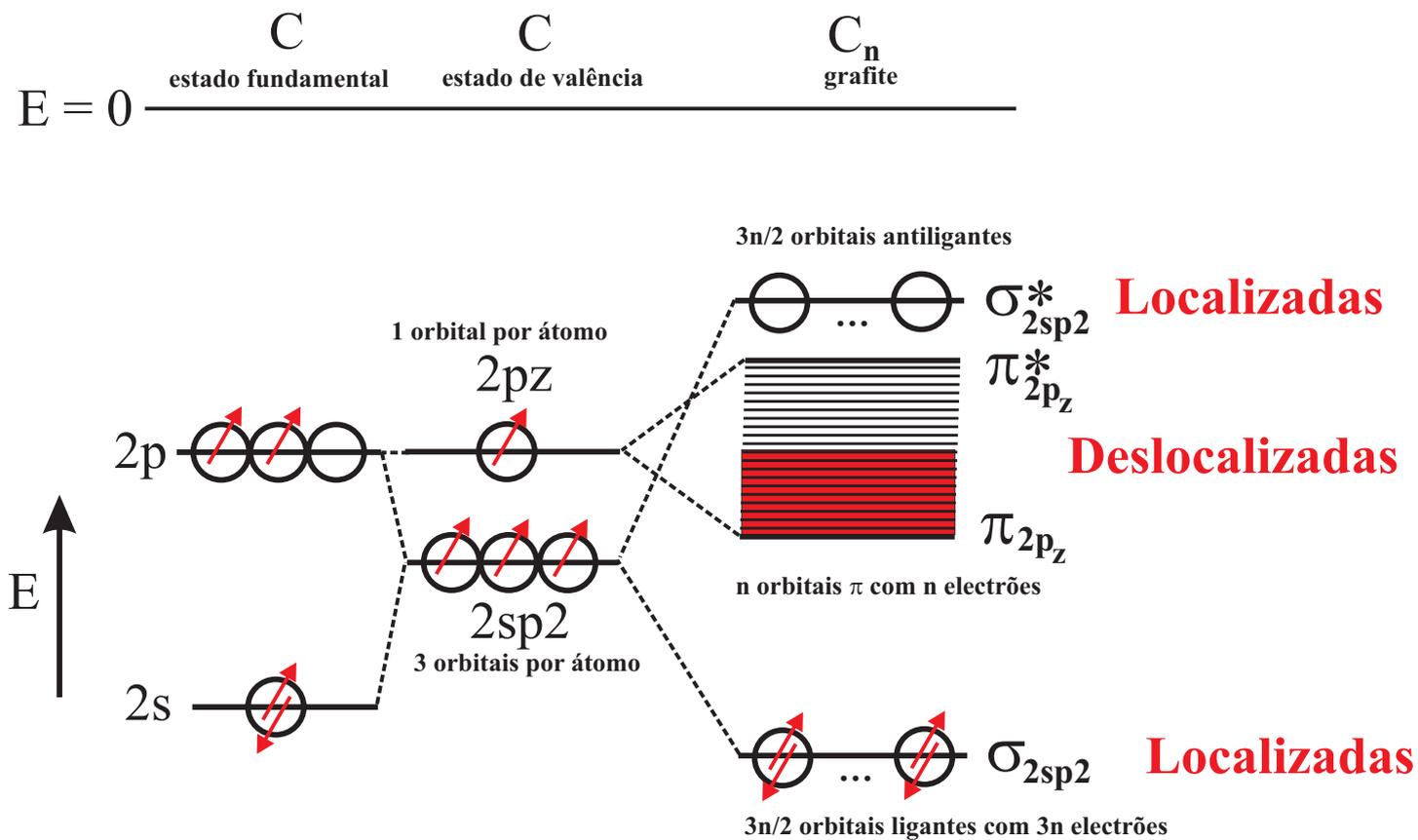
# Cristais Covalentes - Diamante



**CFC  $\frac{1}{2}$  tetra ocupados**



# Cristais Covalentes - Grafite



## AULA – INTERACÇÕES MOLECULARES

### Polarizabilidade e número de electrões

Átomo	<sup>2</sup> He	<sup>10</sup> Ne	<sup>18</sup> Ar	<sup>36</sup> Kr	<sup>54</sup> Xe	<sup>86</sup> Rn
nº electrões	2	10	18	36	54	86
$\alpha$ ( $10^{-24}$ cm <sup>3</sup> )	0.20	0.39	1.63	2.46	4.00	5.42

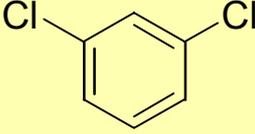
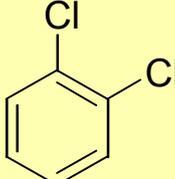
### Momento dipolar, $\mu$ , da molécula e ponto de ebulição.

	Isobutano (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH	Isobutileno (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	Trimetilamina (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
Número de electrões	34	32	34
$\mu$ (Debye)	0	0.049	0.67
Temp. ebulição (°C)	-10	-6	5

### Temperatura de ebulição e momento dipolar, $\mu$ , em moléculas de pequenas dimensões.

	Propano CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Dimetiléter CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	Óxido de etileno 
$\alpha$ 10 <sup>24</sup> (cm <sup>3</sup> )	6.4	6.0	5.2
$\mu$ (D)	0	1.30	1.90
T ebulição (K)	231	248	284

**Temperatura de ebulição e momento dipolar,  $\mu$ , em moléculas de grandes dimensões.**

	<b>Para</b>	<b>Meta</b>	<b>Orto</b>
			
$\alpha \quad 10^{24} \text{ (cm}^3\text{)}$	19	19	19
$\mu \text{ (D)}$	0	1.72	2.50
T ebulição (K)	446	445	453

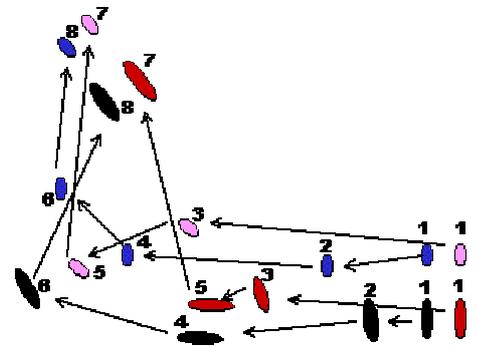
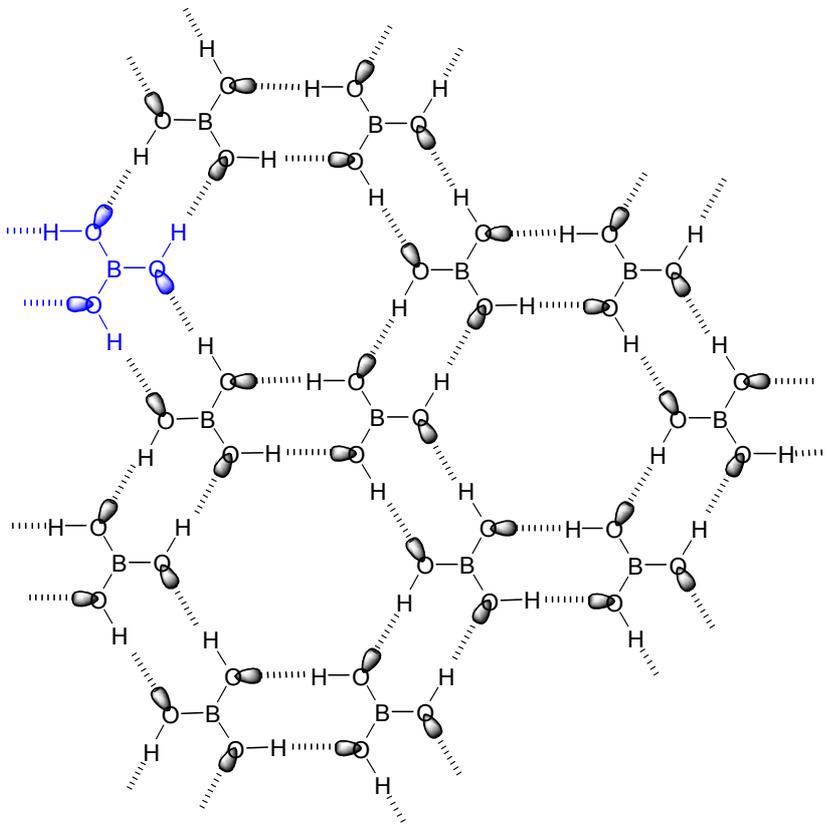
**Tensão superficial**

	$\gamma \text{ (} 10^{-3} \text{ N m}^{-1}\text{)}$ 20 °C
<b>H<sub>2</sub>O</b>	72.8
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	22.6
<b>n-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	22.8
<b>n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH</b>	24.6

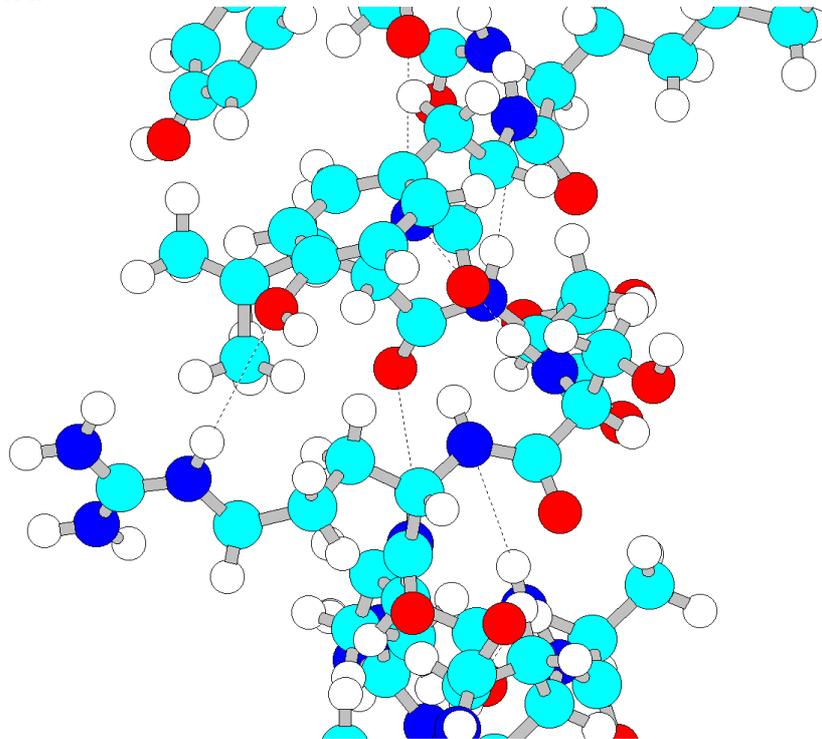
**Viscosidade**

	$\eta$ ( $10^{-3}$ kg m $^{-1}$ s $^{-1}$ ) 20 °C
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1.002
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	0.597
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>	1.200
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>	2.256
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>	2.948
<b>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub></b>	0.542
<b>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub></b>	0.711
<b>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CH<sub>3</sub></b>	3.34
<b>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)</b>	0.313
<b>3-metilpentano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)</b>	0.307
<b>2,3-dimetilpentano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)</b>	0.295

## Acido Bórico $H_3BO_3$



## Hélice alfa



## AULA – COMPOSTOS IÓNICOS

---

### ***Fracções de carácter iónico Halogenetos e Óxidos dos Metais Alcalinos e Alcalino-Terrosos***

<b>Compostos <math>X^+Y^-</math></b>					<b>Compostos <math>X^{2+}Y^{2-}</math></b>			
	<b>Li</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Rb</b>		<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Sr</b>
<b>F</b>	0.915	0.946	0.955	0.960	<b>O</b>	0.841	0.913	0.926
<b>Cl</b>	0.903	0.935	0.953	0.955	<b>S</b>	0.786	0.902	0.914
<b>Br</b>	0.899	0.934	0.952	0.957	<b>Se</b>	0.790	0.900	0.917
<b>I</b>	0.890	0.927	0.950	0.951	<b>Te</b>	-	0.894	0.903

Estruturas de Compostos Iônicos  
 Preenchimento dos Interstícios Tetraédricos ou Octaédricos, de  
 Estruturas CFC ou HC

<b>Composto</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Tipo de interstício preenchido</b>	<b>Fracção de interstícios preenchida</b>
<b>CaF<sub>2</sub> (Fluorite)</b>	CFC	Tetraédrico	1
<b>NaCl</b>	CFC	Octaédrico	1
<b>NiAs</b>	HC	Octaédrico	1
<b>ZnS (blenda)</b>	CFC	Tetraédrico	1/2
<b>Wurtzite</b>	HC	Tetraédrico	1/2
<b>CdCl<sub>2</sub></b>	CFC	Octaédrico	1/2
<b>CdI<sub>2</sub></b>	HC	Octaédrico	1/2
<b>CrCl<sub>3</sub></b>	CFC	Octaédrico	1/3
<b>BiI<sub>3</sub></b>	HC	Octaédrico	1/3
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	CFC	Octaédrico	2/3

## Energia de rede

**Constante de Rede, A (constante de Madelung)**

<b>Estrutura</b>	<b>Nº Coord.</b>	<b>Iões</b>	<b>A</b>
Cloreto de sódio	6:6	$A^+, B^-$ ou $A^{2+}, B^{2-}$	1,748
Cloreto de cézio	8:8	$A^+, B^-$	1,763
Blenda	4:4	$A^+, B^-$	1,638
Wurtzite	4:4	$A^+, B^-$	1,641
Fluorite	8:4	$A^{2+}, 2B^-$	2.519
Rútilo	6:3	$A^{2+}, 2B^-$	2.408
Corundo	6:4	$2A^{3+}, 3B^{2-}$	4.172

## Raios Iônicos e Cargas dos Iões

<b>Composto</b>	<b>-U/kJ mol<sup>-1</sup></b>	<b>Composto</b>	<b>-U/kJ mol<sup>-1</sup></b>
<b>LiF</b>	1034	-	-
<b>LiCl</b>	833	-	-
<b>LiBr</b>	787	-	-
<b>NaF</b>	914	<b>MgO</b>	3850
<b>NaCl</b>	766	-	-
<b>NaBr</b>	728	-	-
<b>KF</b>	812	<b>CaO</b>	3477
<b>KCl</b>	690	-	-
<b>KBr</b>	663	-	-
<b>KI</b>	632	-	-
<b>RbF</b>	780	<b>SrO</b>	3205

### **A energia de rede:**

- **aumenta com as cargas dos iões**
- **diminui com o aumento dos raios iónicos**

### Temperaturas de Fusão e Ebulição (°C)

	Compostos X <sup>+</sup> Y <sup>-</sup>				Compostos X <sup>2+</sup> Y <sup>2-</sup>			
		F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>		O <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>
<b>Temp. de Fusão</b>	Li <sup>+</sup>	845	605	550	449	Be <sup>2+</sup>	2530	
	Na <sup>+</sup>	993	801	747	661	Mg <sup>2+</sup>	2852	>2000
	K <sup>+</sup>	858	770	734	681	Ca <sup>2+</sup>	2614	
	Rb <sup>+</sup>	795	718	693	647	Sr <sup>2+</sup>	2420	
	Cs <sup>+</sup>	682	645	636	626	Ba <sup>2+</sup>	1918	
<b>Temp. de Ebulição</b>	Li <sup>+</sup>	1676	1325	1265	1180	Be <sup>2+</sup>	3900	
	Na <sup>+</sup>	1695	1413	1390	1304	Mg <sup>2+</sup>	3600	
	K <sup>+</sup>	1505	1500*	1435	1330	Ca <sup>2+</sup>	2850	
	Rb <sup>+</sup>	1410	1390	1340	1300	Sr <sup>2+</sup>	3000	
	Cs <sup>+</sup>	1251	1290	1300	1280	Ba <sup>2+</sup>		

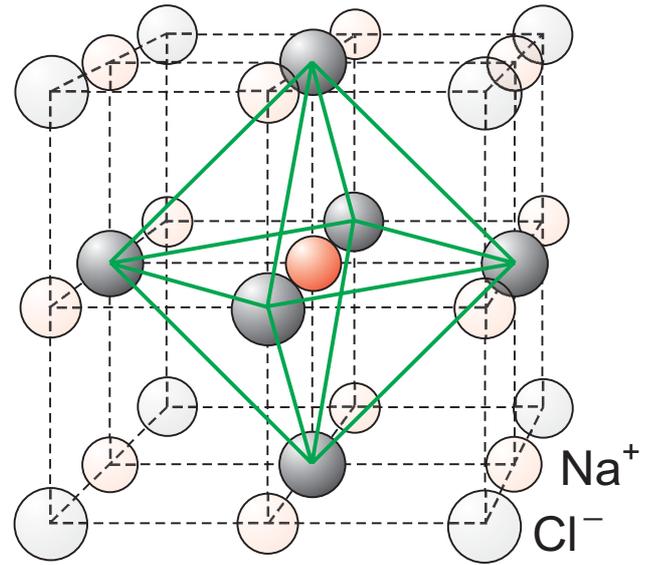
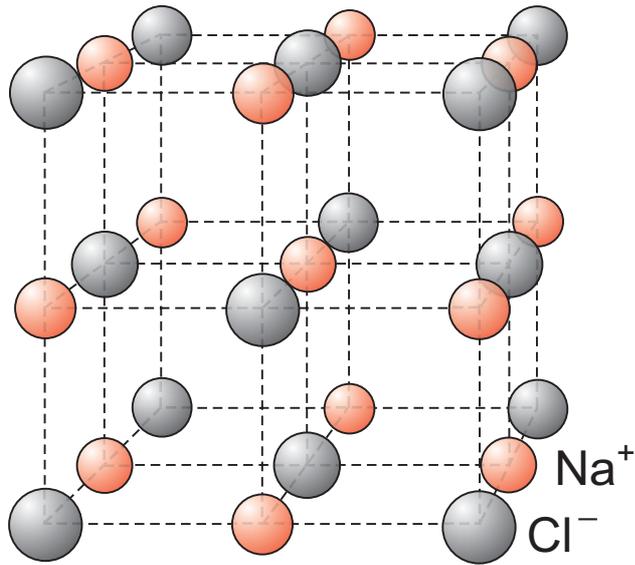
### Solubilidade em Água (mol dm<sup>-3</sup>)

Ião	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Li <sup>+</sup>	0.10	15.03	16.70	12.33
Na <sup>+</sup>	1.00	6.11	11.27	12.28
K <sup>+</sup>	15.89	4.65	4.49	7.68
Rb <sup>+</sup>	12.50	6.37	5.93	7.16
Cs <sup>+</sup>	24.16	9.64	5.84	1.69

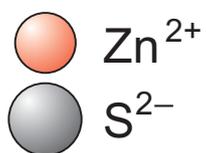
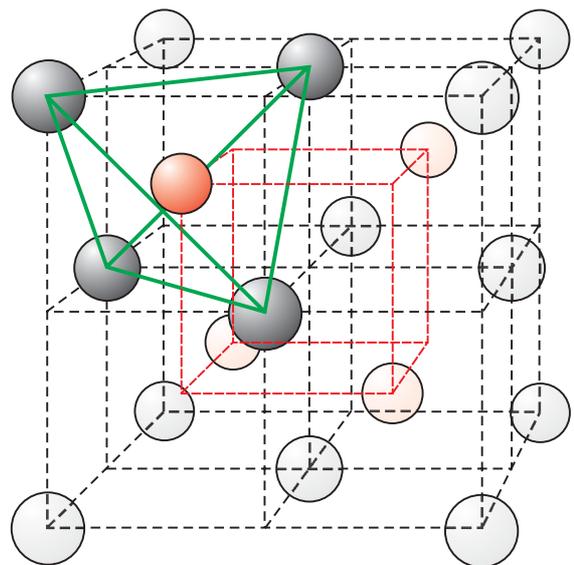
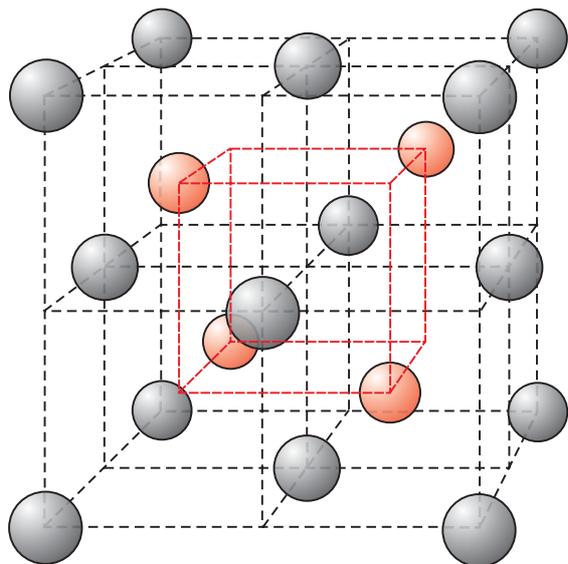
**Dureza**

<b>Composto</b>	<b>Cargas</b>	<b><i>R</i> 10<sup>-10</sup> m</b>	<b><i>U</i> kJ mol<sup>-1</sup></b>	<b><i>Dureza</i> esc. Mohs</b>
<b>MgO</b>	-2, +2	2.10	3929	6.5
<b>CaO</b>	-2, +2	2.40	3477	4.5
<b>SrO</b>	-2, +2	2.57	3205	3.5
<b>BaO</b>	-2, +2	2.77	3042	3.3
<b>NaBr</b>	-1, +1	2.75	728	2.5

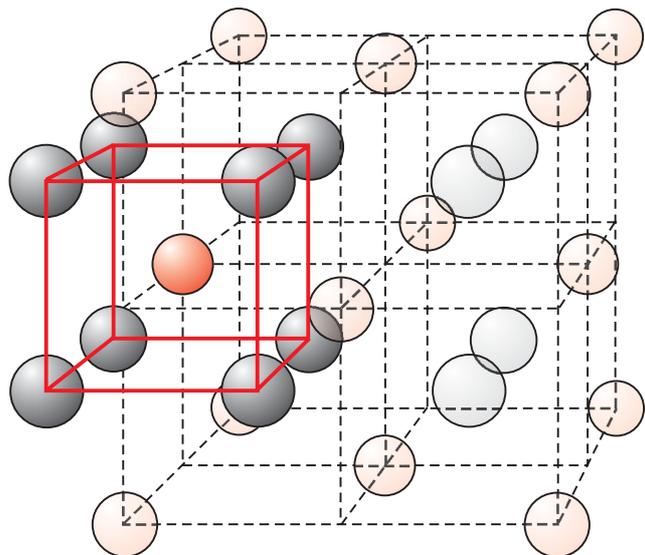
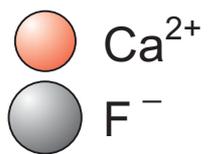
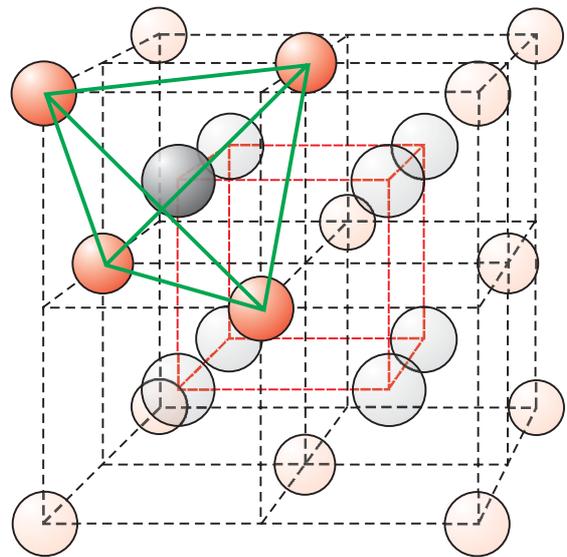
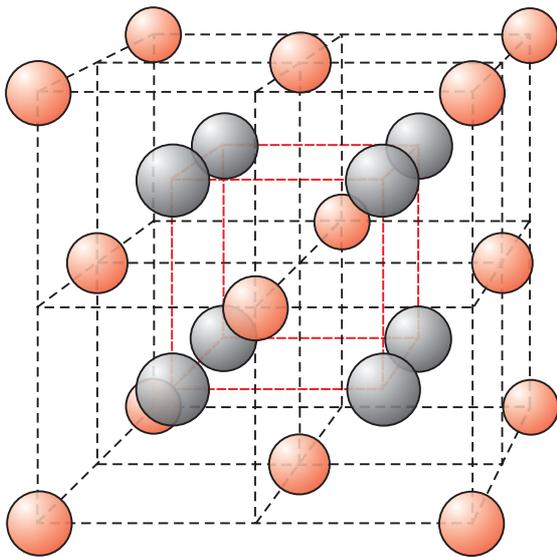
## Estrutura tipo Cloreto de Sódio (NaCl)



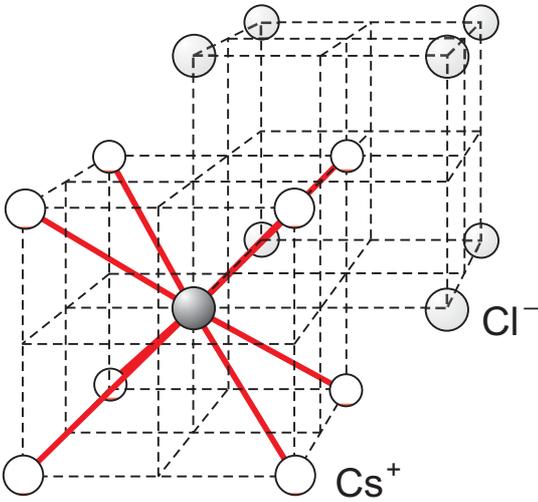
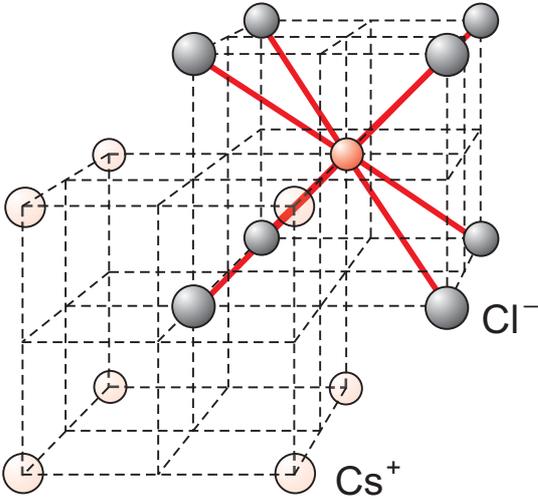
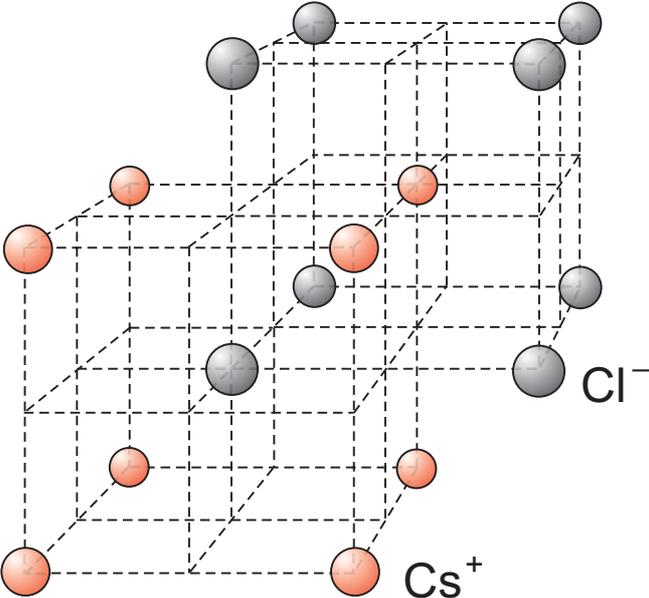
## Estrutura tipo Blenda (ZnS)



# Estrutura tipo Fluorite ( $\text{CaF}_2$ )



# Estrutura tipo Cloreto de Césio (CsCl)



# REACÇÕES ÁCIDO BASE

---

## Definição

**Arrhenius** – Ácido: dissocia-se em solução aquosa fornecendo iões  $H^+$

Base: por dissociação fornece iões hidróxido,  $OH^-$ .

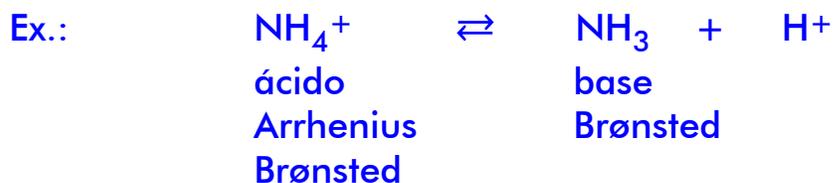


$NH_3$  - Não é uma base segundo Arrhenius  
mas já o é segundo Brønsted

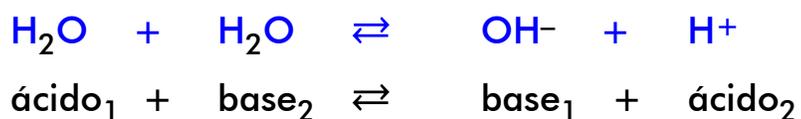
**Brønsted** - Ácido: dador de protões

Base: aceitante de protões

### **Par ácido-base conjugado**



### **Substâncias anfotéricas**



**Lewis** Ácido: receptor (aceitante) de pares de electrões.

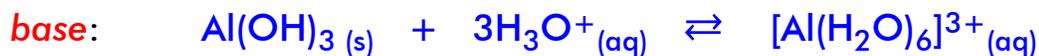
Base: dador de pares de electrões.

### Acidez / basicidade de Lewis e electronegatividade



#### Exemplos:

hidróxido de alumínio



hidróxido de zinco



## Óxidos Ácidos / Óxidos Básicos (Lewis)

Óxidos Ácidos – óxidos de elementos electronegativos

Óxido Ácido	Reacção com a Água	Nome
$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	Ácido carbónico (trioxocarbónico)
$\text{SO}_2$	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$	Ácido sulfuroso (trioxosulfúrico)
$\text{SO}_3$	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$	Ácido sulfúrico (tetraoxosulfúrico)
$\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_2$	Ácido nitroso (dioxonítrico)
$\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_3$	Ácido nítrico (trioxonítrico)
$\text{P}_4\text{O}_6$	$\text{P}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{H}_3\text{PO}_3$	Ácido fosforoso (trioxofosfórico)
$\text{P}_4\text{O}_{10}$	$\text{P}_4\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6 \text{H}_3\text{PO}_4$	Ácido fosfórico (tetraoxofosfórico)

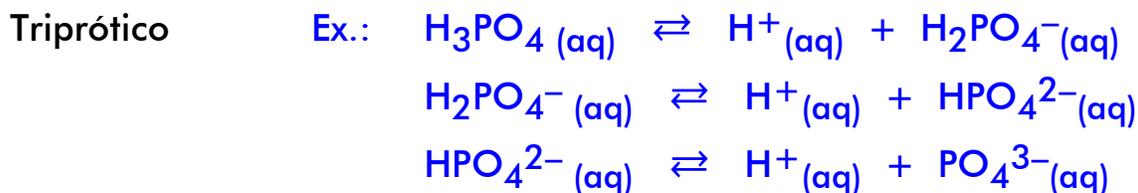
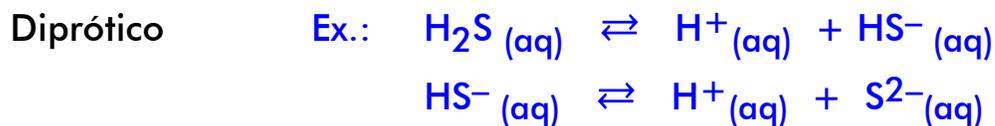
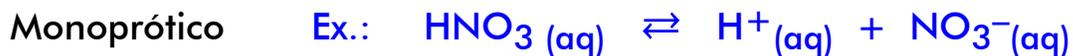
## Óxidos Básicos – óxidos de elementos pouco electronegativos

Óxido Básico	Reacção com a Água	Produto da Reacção
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{NaOH}$	Hidróxido de sódio
$\text{K}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{KOH}$	Hidróxido de potássio
$\text{CaO}$	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2$	Hidróxido de cálcio
$\text{SrO}$	$\text{SrO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sr(OH)}_2$	Hidróxido de estrôncio
$\text{BaO}$	$\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba(OH)}_2$	Hidróxido de bário

### Bases Moleculares

Base Molecular	Nome	Reacção com a Água
$\text{NH}_3$	Amoníaco	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
$\text{N}_2\text{H}_4$	Hidrazina	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$
$\text{NH}_2\text{OH}$	Hidroxilamónia	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{OH}^-$

## Proticidade de um ácido de Brønsted



## Força dos Ácidos e das Bases. Constante de Acidez, $K_a$

### Ácido:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a$$

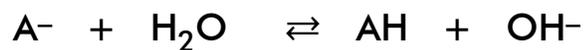
### Classificação dos ácidos

fortes:  $K_a > 1$

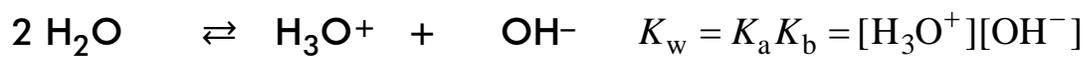
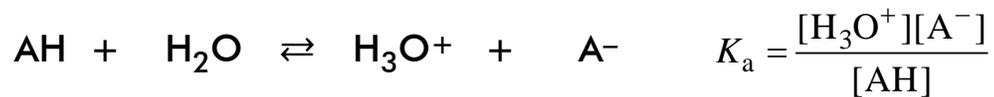
moderadamente fortes:  $1 > K_a > 10^{-2}$

fracos:  $10^{-2} > K_a > 10^{-7}$

muito fracos:  $K_a < 10^{-7}$ .

**Base conjugada:**

$$K_b = \frac{[AH] \times [OH^-]}{[A^-]}$$



**Produto iônico da água**

$$pH = \log \frac{1}{[H_3O^+]} = -\log[H_3O^+]$$

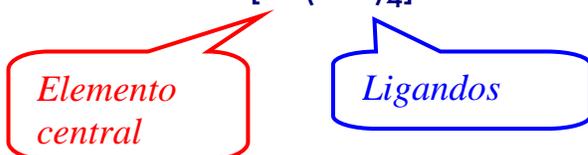
## REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

---

### Definição de Complexo ou Composto de Coordenação

**Complexo** entidade que se forma quando um **ião metálico** se liga directamente a um **grupo de moléculas neutras ou iões**, sendo o **número de ligações constituídas superior ao estado de oxidação formal** do metal.

Ex:             $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$             ião tetra-aminocobre (II)  
                    $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$                 ião tetra-hidroxoaluminato (III)  
                    $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$                 ião tetra-hidroxo-zincato (II)



### Nomenclatura dos Compostos de Coordenação

- 1) Um prefixo designando o número de ligandos: **di, tri, tetra, penta, hexa, etc..**
- 2) Nome do ligando (muitas vezes com a terminação "o", em particular se for aniónico).
- 3) Nome do metal com a terminação "ato" se o complexo tiver carga negativa e sem terminação especial se for neutro ou com carga positiva.  
 Numeral romano entre parêntesis indicando o estado de oxidação do elemento central.

## Ligandos mais comuns:

- água ( $\text{H}_2\text{O}$  aquo)
  - amoníaco ( $\text{NH}_3$  amino)
- } **ligandos neutros**

- iões halogéneos (fluoro, cloro, bromo, iodo)
  - ião hidroxido ( $\text{OH}^-$  hidroxido)
  - ião cianeto ( $\text{CN}^-$  ciano)
- } **ligandos aniónicos**

Ex:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ião tetra-aminocobre (II)

$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  ião tetra-hidroxozincato (II)

## Número de posições de ligação

*monodentados*

*polidentados ou quelantes* - etilenodiaminotetra-acético (EDTA)

Ex.:

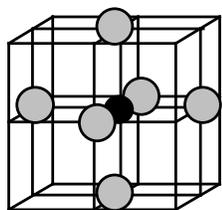
$\text{EDTA}^{4-}$  = ião etilenodiaminatetraacetato



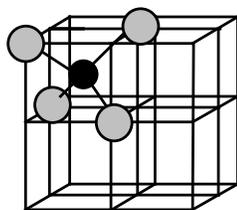
## Estrutura e Ligação Química dos Compostos de Coordenação

**Número de coordenação** de um complexo:

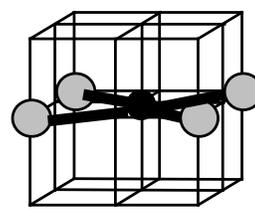
número de ligações entre o elemento central e o ligando ou ligandos.



$sp_3d_2$



$sp_3$



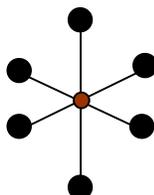
$p_2d_2, sp_2d$

Exemplo

Complexo hexaminocrômio (III),  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

Número de coordenação igual a 6.

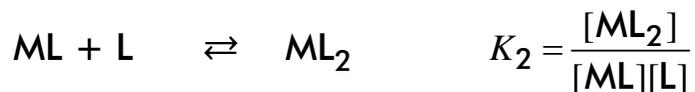
Geometria octaédrica, hibridação  $sp_3d_2$ :



## Constantes de Estabilidade dos Compostos de Coordenação



$$\beta_m = \frac{[ML_m]}{[M][L]^m} \quad \text{constante de estabilidade do complexo } ML_m.$$



.....



$K_1, K_2, \dots, K_m$  - constantes de estabilidade parciais

$$\beta_m = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_m$$

## REACÇÕES DE DISSOLUÇÃO-PRECIPITAÇÃO

---

### Solubilidade

**Concentração da solução saturada do sal**

**Sal insolúvel - quando a sua solubilidade é menor que  $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$**

### Produto de Solubilidade



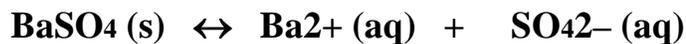
$$K_s = [\text{A}]^m [\text{B}]^n$$

### Relação entre Solubilidade e Produto de Solubilidade

$$K_s = [\text{A}]^m \times [\text{B}]^n = (mS)^m \times (nS)^n = m^m \times n^n \times S^{m+n}$$

$$S = \left( \frac{K_s}{m^m \times n^n} \right)^{\frac{1}{m+n}}$$

### Exemplo:

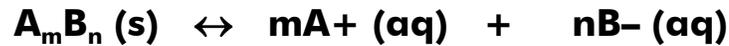


$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow S = \sqrt{K_s}$$

## Factores que afectam a Solubilidade dos Sais

- Temperatura,
- Efeito do ião comum
- pH do meio
- Presença de agentes complexantes.

### Efeito do Ião Comum



$$[A^+] = mS' + c$$

$$[B^-] = nS'$$

$$K_s = (mS' + c)^m (nS')^n$$

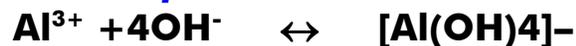
$$\text{Se } c \gg S' \Rightarrow K_s = cm (nS')^n \Rightarrow S' = \left( \frac{K_s}{c^m \times n^n} \right)^{1/n}$$

### Efeito do pH



$$[A^-] = [A^-] + [AH] = [A^-] \times \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) = \alpha_A \times [A]$$

### Efeito da presença de Complexantes



**Ao retirar iões  $Al^{3+}$ , desloca o equilíbrio da dissolução no sentido de dissolver mais sal que contenha  $Al^{3+}$**