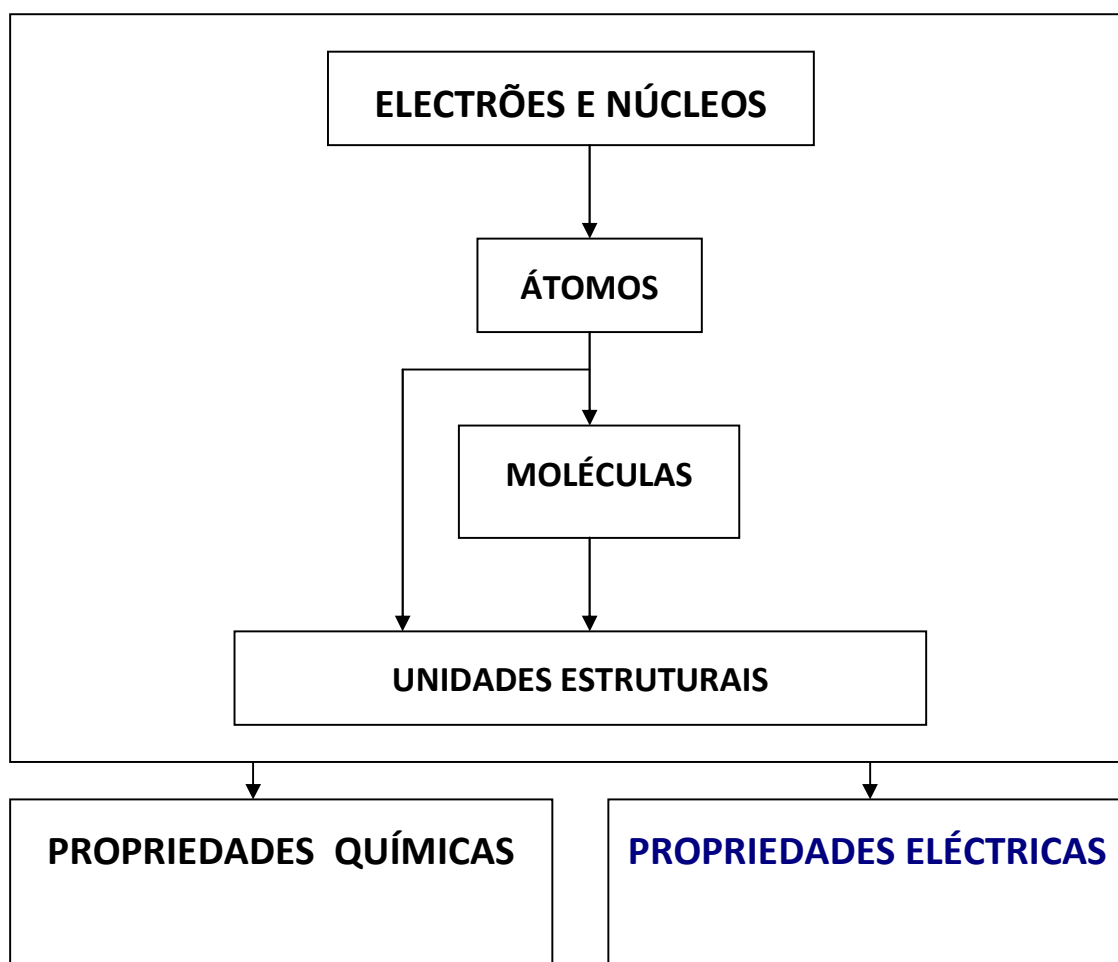


Sumário 1 – Apresentação

QUÍMICA (MEEC) 2017-2018

I. OBJECTIVO E PROGRAMA – Compreensão das propriedades dos materiais com base nas características da ligação química dos seus elementos constituintes.



II. BIBLIOGRAFIA

TEORIA - *Apontamentos de Química Geral Vol I e II*, IST (2017)

PRÁTICAS – *Exercícios de Química Geral*, IST (2017)

LABORATÓRIOS – *Guia de Laboratórios de Química Geral*, IST (2016)

<http://disciplinas.ist.utl.pt/qgeral/>

Sumário 2 - Electrões

Dualismo Onda-Corpúsculo

Fenómenos Ondulatórios (Revisão)

Ondas Progressivas: Difracção, Interferência

Ondas Estacionárias: Quantização

Equação de Onda (1 dimensão)

Carácter Corpuscular dos Fenómenos Ondulatórios (Revisão)

Efeito Fotoeléctrico

Equação de Planck

Relação Massa Equivalente-Comprimento de onda do Fotão

Carácter Ondulatório dos Fenómenos Corpusculares

Difracção de electrões

Hipótese de De Bröglie

Equação da Partícula-Onda (eq. de Schrödinger a 1 dimensão)

Electrão na Caixa Unidimensional de Energia Potencial

Funções de Onda

Energias

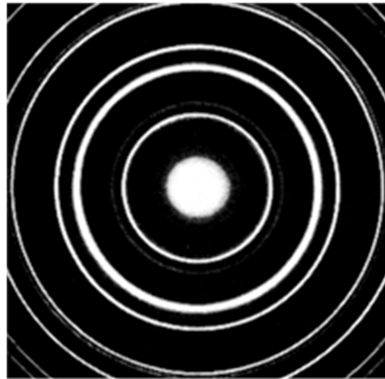
Número Quântico

Teoria: Capítulo 1
Problemas 1.1 - 1.15

Objectivos:

1. Conceber o electrão como Onda de Matéria

Electrões sofrem difracção/interferência



G. P. Thomson, 1927

Electrões são também ondas!

Ondas confinadas no espaço são quantizadas

Electrões têm energias “quantizadas” no átomo.

2. Desmitificar a Equação de Schrödinger

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z) + E_p(x,y,z)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

3. Obter as orbitais electrónicas de um átomo unidimensional

Fenómenos Corpusculares e Ondulatórios

Fenómenos Corpusculares

Caracterizados por: massa ***m***; momento linear, ***p = mv = m dx/dt*** .

A posição $x(t)$ e a velocidade $v(t)$, são calculáveis, caracterizando completamente a ***trajectória*** da partícula desde que se conheça o conjunto de forças que a actuam.

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = m \frac{d^2x}{dt^2}$$

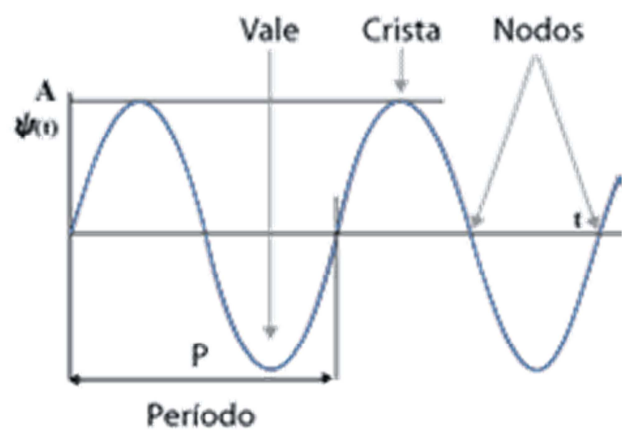
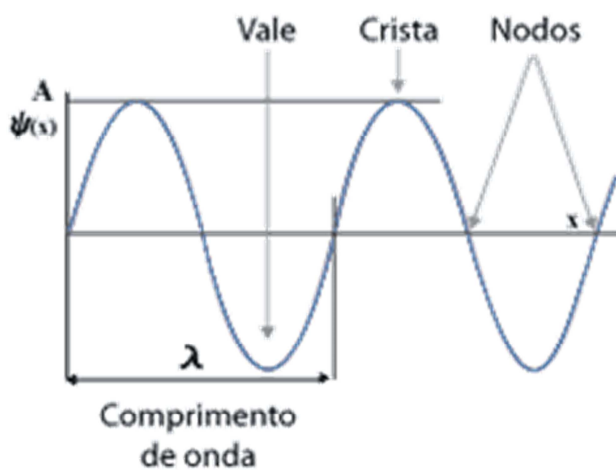
Fenómenos Ondulatórios

Descrevem deformações ou perturbações de um dado meio, material ou não (***radiação electromagnética***).

Matematicamente, são expressos por ***combinações de funções periódicas*** do tempo e do espaço.

Fenómenos Ondulatórios (Revisão)

1. Onda **progressiva** a 1 dimensão (x)



A - amplitude de onda

P - período = $1/\nu$

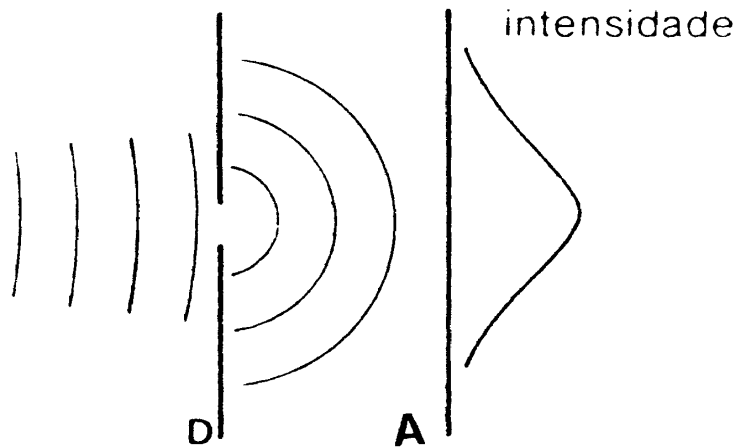
λ - Comprimento de onda

ν - frequência = v/λ

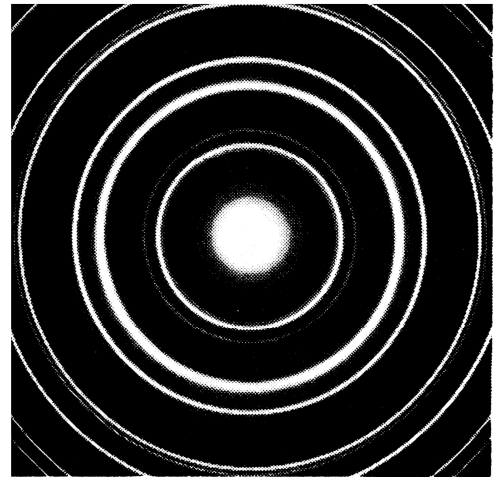
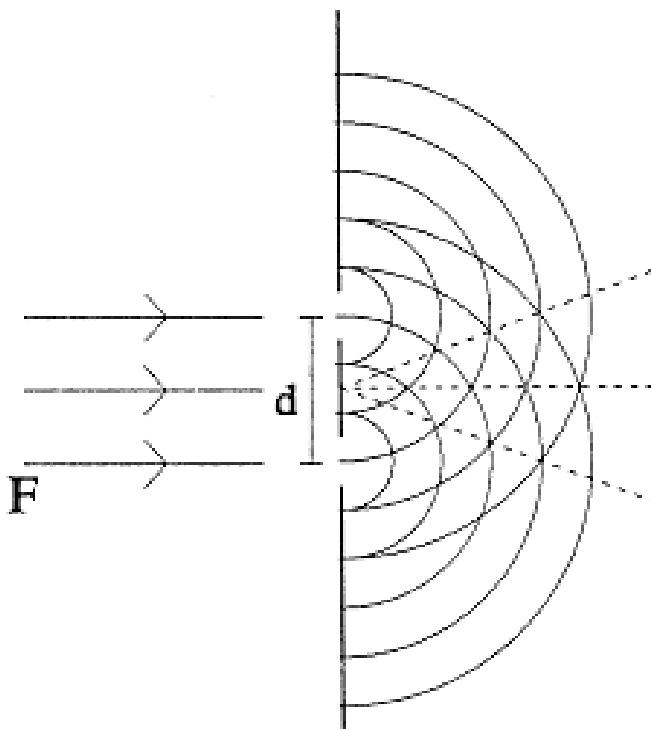
$$\psi(x,t) = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x \pm \mathbf{v}t)$$

Difração e Interferência

Difração



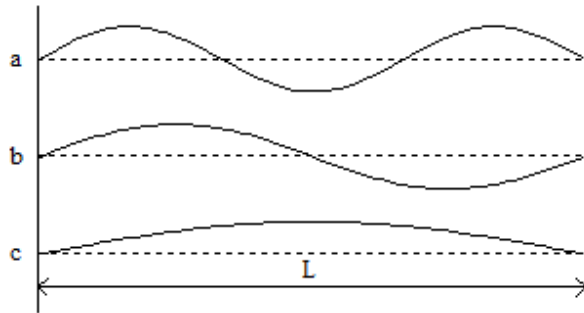
Interferência



Difração e Interferência são características dos fenômenos ondulatórios

2. Onda **estacionária** a 1 dimensão

Confinamento espacial



$$\psi(x,t) = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) + A \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x + vt)$$

$$\psi(x,t) = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} x \times 2 \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} vt \right) = f(x) \times g(t)$$

$f(x)$ - função de onda independente do tempo

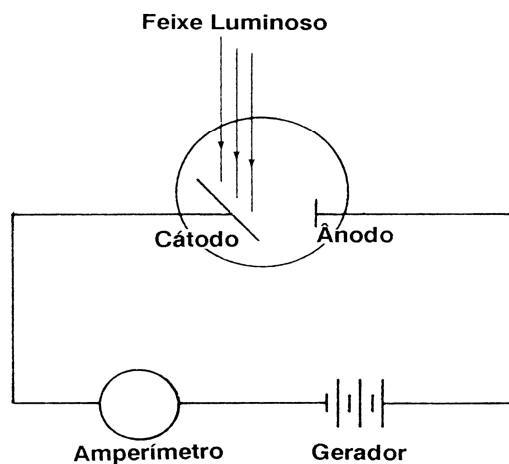
3. Equação de onda independente do tempo

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi(x,t)$$

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

4. Radiação Eletromagnética.

Efeito Fotoelétrico



$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = E_t - W$$

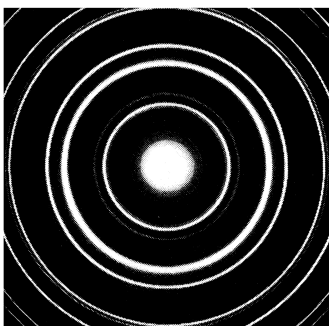
Ondas electromagnéticas “são” também partículas (fotões)

$$E = h\nu \text{ (Planck-Einstein)}$$

$$E = mc^2 \text{ (Einstein)}$$

$$\lambda = \frac{h}{mc} \text{ (fotões)}$$

5. Difração de eletrões



De Broglie

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

(partículas)

Partículas são também ondas

6. Equação de Schrödinger (1 dimensão)

Equação de onda:

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

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

Deduz a Equação de Schrödinger a 1 dimensão:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + E_p(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

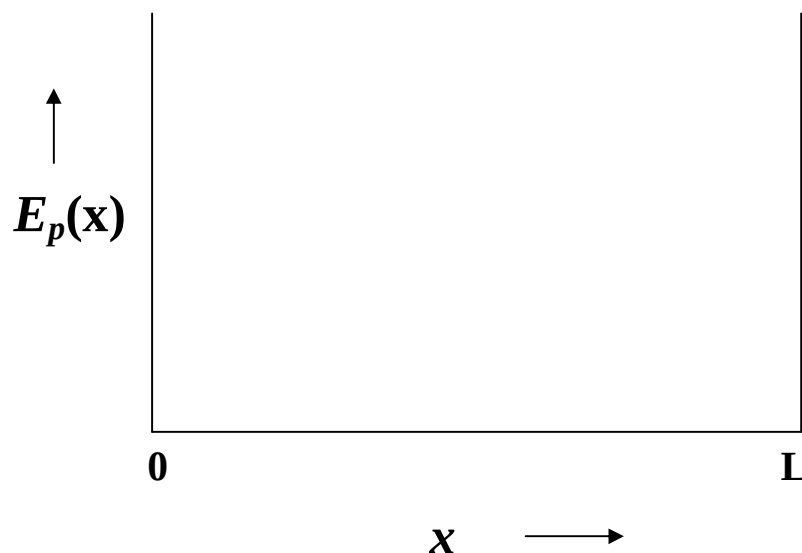
$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x,y,z) + E_p(x,y,z)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

PARTÍCULA NA CAIXA DE ENERGIA POTENCIAL

QUANTIZAÇÃO

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \times \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + E_p(x) \times \psi(x) = E \times \psi(x)$$

$$\psi(x) = A \times \text{sen} \frac{2\pi x}{\lambda}$$



1. Condições Fronteira:

$$\text{para } x = 0 \text{ e } x = L, \quad E_p(x) = \infty \quad \Rightarrow \quad \psi(0) = \psi(L) = 0$$

$$\psi(L) = 0 \quad \Rightarrow \quad 2\pi L / \lambda = n\pi$$

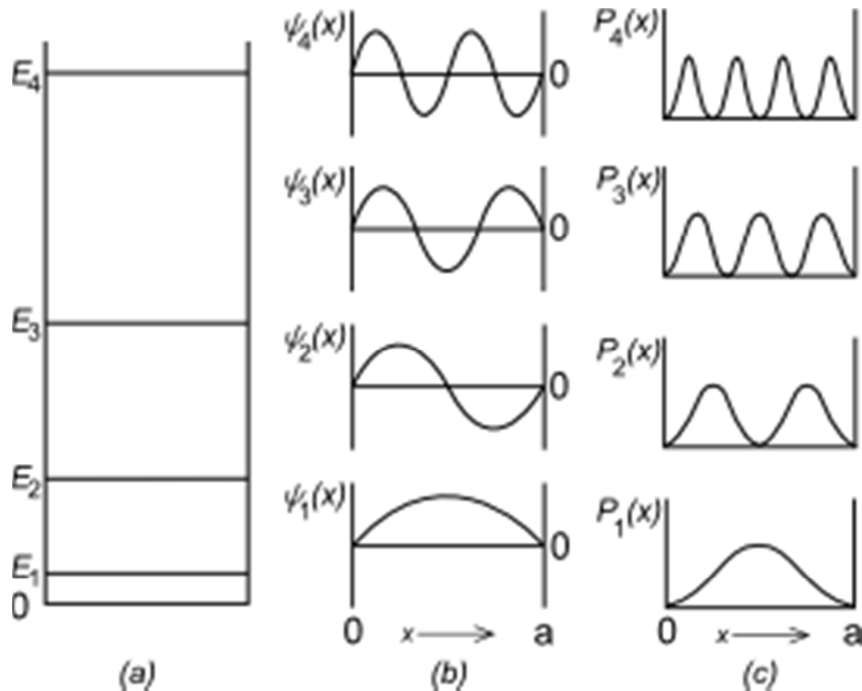
$$\text{para } x \in]0, L[, \quad E_p(x) = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad (n = 1, 2, \dots, \infty)$$

$$\psi(x) = A \text{sen} \frac{n\pi x}{L}$$

2. Funções de Onda

$$\psi(x) = A \sin \frac{n\pi x}{L} \quad n = 1, 2, \dots, \infty$$



3. Significado da Função de Onda

$\psi(x)^2$ representa a DENSIDADE DE PROBABILIDADE de localização do electrão em x , $P_i(x)$

4. Energias

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots, \infty$$

Conclusão:

As Funções de Onda e as Energias do electrão dependem de um NÚMERO QUÂNTICO n (quantização).

Sumário 3 - Átomos 1

Modelo Quântico do Átomo - *Átomo de Hidrogénio*

Números Quânticos: n , l , m_l , m_s

Energias das Orbitais

Funções de Onda (Orbitais): Representação das Funções de Onda.

Funções de Distribuição Radial.

Funções de Densidade de Probabilidade.

Contornos de Isoprobabilidade.

Átomos Polieletrónicos; Configuração Electrónica

Aproximação do Campo Central

Regras de Preenchimento das Orbitais

Princípio da Energia Mínima

Princípio de Exclusão de Pauli

Regra de Hund

Regra de Wiswesser

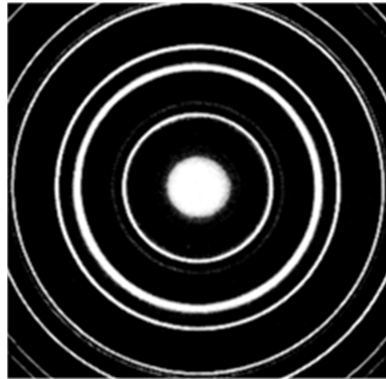
Configuração Electrónica e Tabela Periódica

Teoria: Capítulo 2

Problemas: 2.1 - 2.8

Dualismo onda-corpúsculo (Resumo)

1. Partículas “são” também ondas (sofrem difracção)



Difracção de electrões

2. Ondas electromagnéticas “são” também partículas (fotões)

$$E = h\nu \text{ (Planck-Einstein)}$$

$$E = mc^2 \text{ (Einstein)}$$

$$\lambda = \frac{h}{mc} \text{ (fotões)}$$

3. De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv} \text{ (partículas)}$$

4. Schrödinger

Equação geral das ondas

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

Equação de Schrödinger (1 dimensão)

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + E_p(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Partícula na caixa de energia potencial (Resumo)

CONFINAMENTO, QUANTIZAÇÃO

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \times \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + E_p(x) \times \psi(x) = E \times \psi(x)$$

$$\psi(x) = A \times \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$$

Condições da Caixa

$$E_p(x) = 0 \Rightarrow -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \times \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E \times \psi(x)$$

$$E_p(L) = \infty \Rightarrow \psi(L) = 0 \Rightarrow 2\pi L / \lambda = n\pi$$

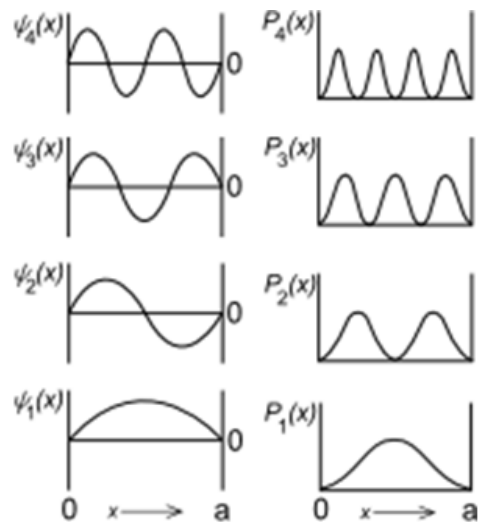
$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad (n = 1, 2, \dots, \infty)$$

Funções de Onda

$$\psi(x) = A \sin \frac{n\pi x}{L} \quad n = 1, 2, \dots, \infty$$

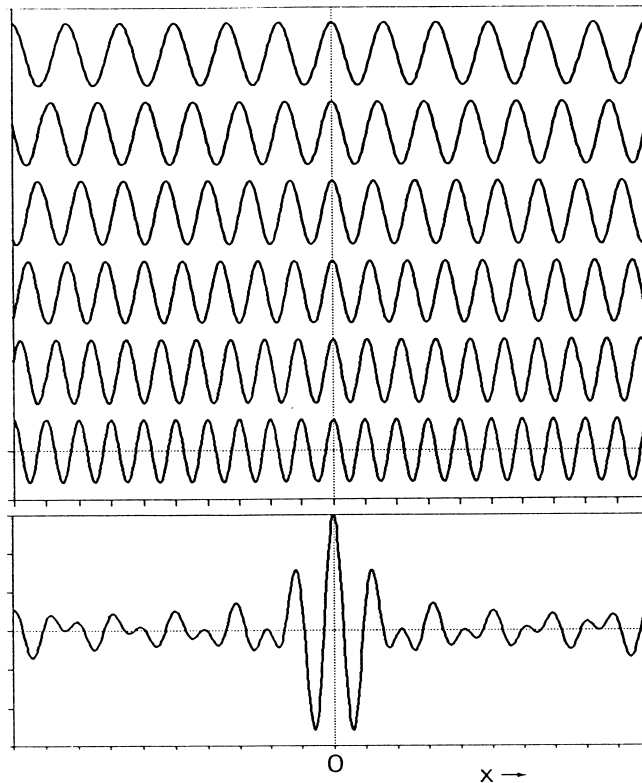
Energias

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots, \infty$$



$\psi(x)^2$ representa a DENSIDADE DE PROBABILIDADE de localização do electrão em x , $P_i(x)$

Interferência de ondas com comprimentos de onda ligeiramente diferentes



Interferência construtiva numa pequena região do espaço e destrutiva no restante.

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h/4\pi$$

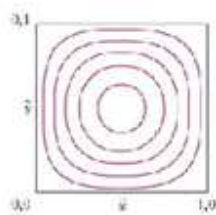
Desigualdade de Heisenberg

Elétrão na caixa de potencial bidimensional

Dois números quânticos n_x e n_y

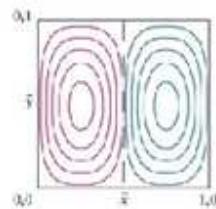
$$\Psi_{n_x n_y} = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right)$$

$$E_{n_x n_y} = (n_x^2 + n_y^2) \frac{h^2}{8mL^2}$$



$$n_x = 1$$

$$n_y = 1$$

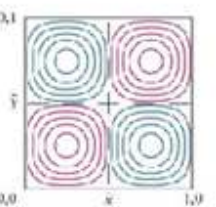
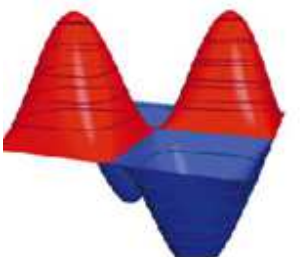


$$n_x = 2$$

$$n_y = 1$$

$$n_x = 1$$

$$n_y = 2$$



$$n_x = 2$$

$$n_y = 2$$

Elétrão na caixa de potencial tridimensional

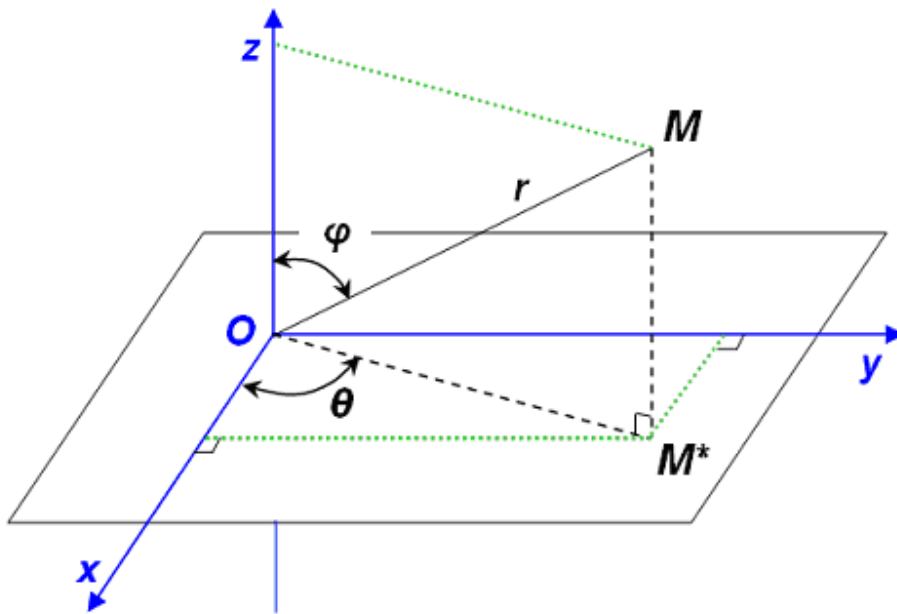
Três números quânticos n_x , n_y e n_z

Átomo de Hidrogénio: 3 dimensões x, y, z

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z) + E_p(x,y,z)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

$$E_p(x,y,z) \neq 0$$

Coordenadas esféricas: r , φ (phi), θ (teta)



E_p depende apenas de r no átomo de hidrogénio

Funções de Onda do átomo de H

$$\psi(x,y,z)=\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\times\Theta(\theta,\varphi)$$

$$n, \ell, m_\ell, m_s$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad m_\ell = -\ell, \dots, \ell \quad m_s = -1/2, 1/2$$

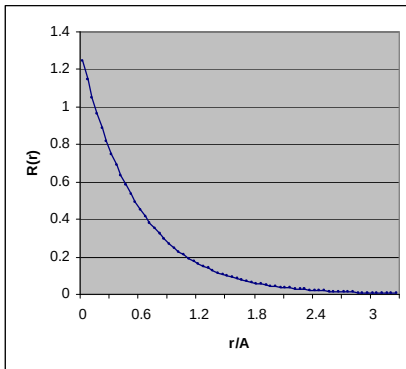
Números quânticos			Funções próprias (orbitais)
n	ℓ	m_ℓ	
1	0	0	$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$
2	0	0	$\Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{2-Zr}{a_0} \right) \exp(-Zr/2a_0)$
2	1	0	$\Psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) \exp(-Zr/2a_0) \cos\theta$
2	1	± 1	$\Psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) \exp(-Zr/2a_0) \sin\theta \exp(\pm i\varphi)$

Funções de Distribuição Radial, $R(r)$

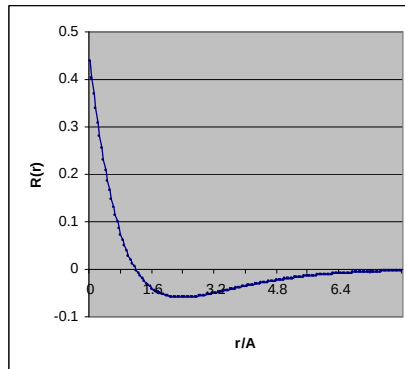
Orbitais s

Função de onda Radial, $R(r)$

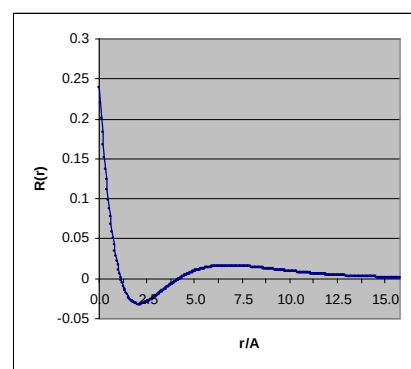
1s



2s

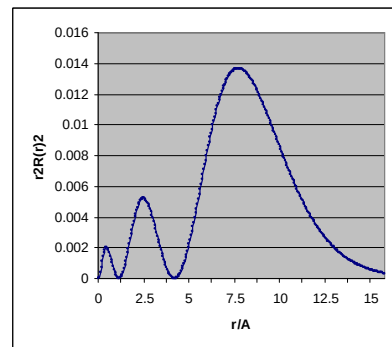
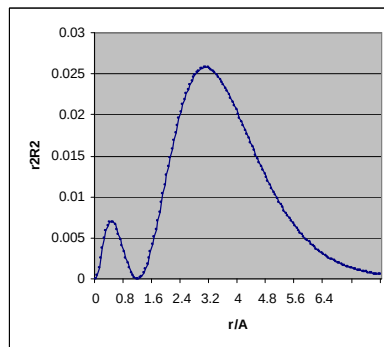
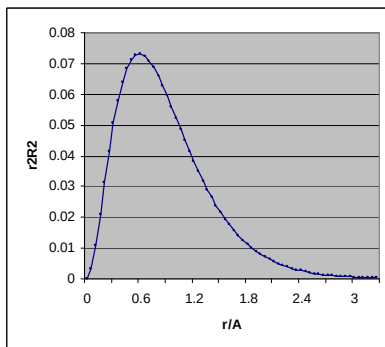
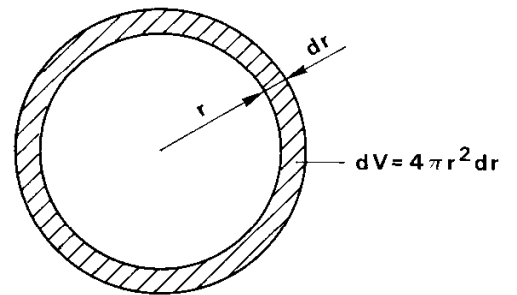


3s

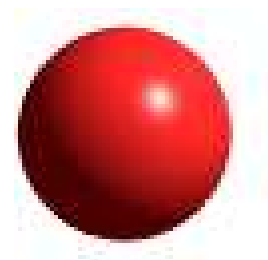


Densidade de Probabilidade, $4\pi r^2 R(r)^2$

Probabilidade de encontrar o electrão em função da distância ao núcleo



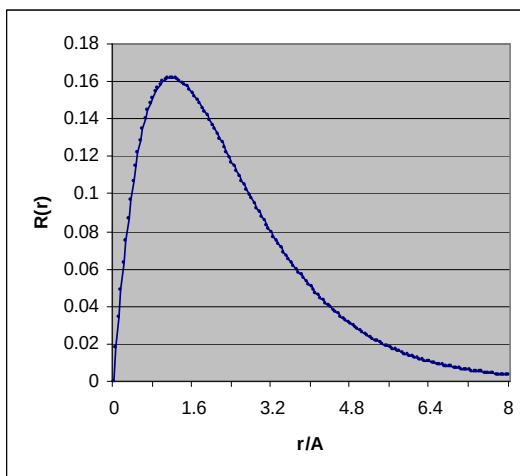
Contorno de Isoprobabilidade (esféra)



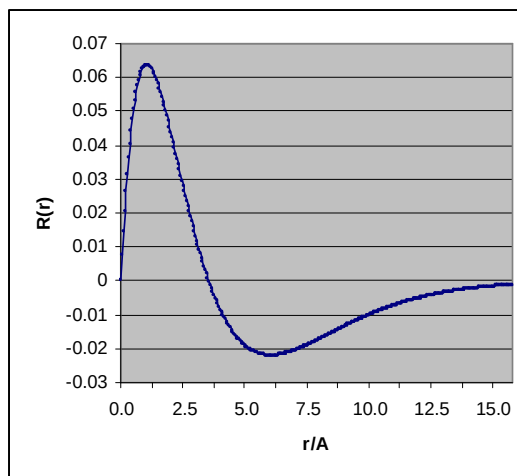
Orbitais p

Função de onda radial $R(r)$

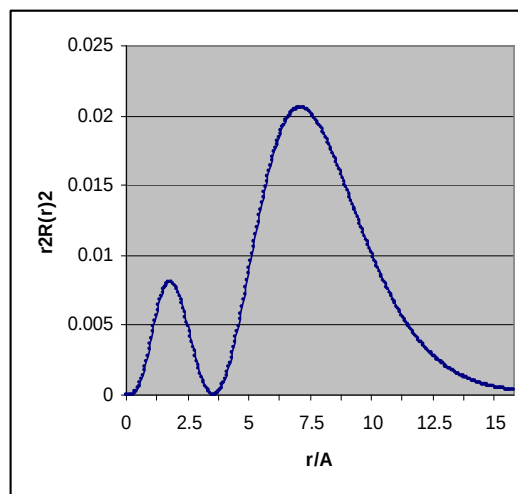
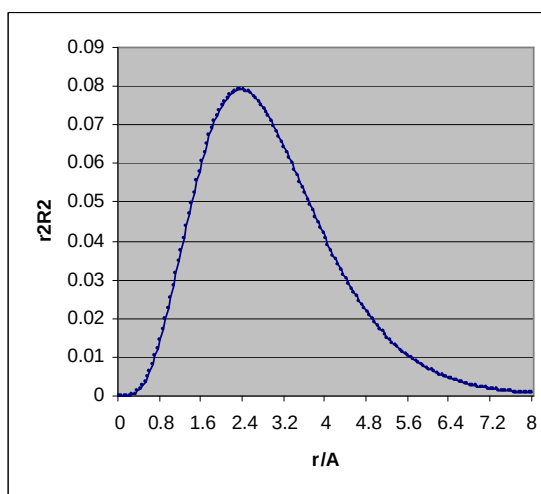
2p



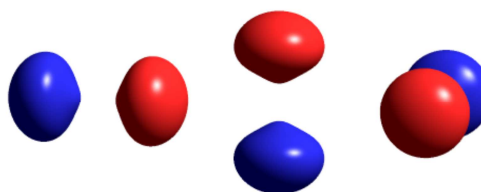
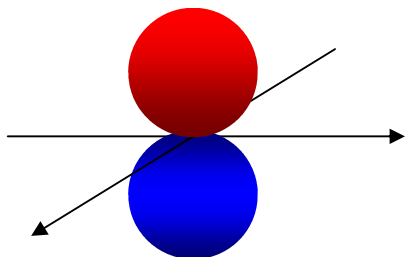
3p



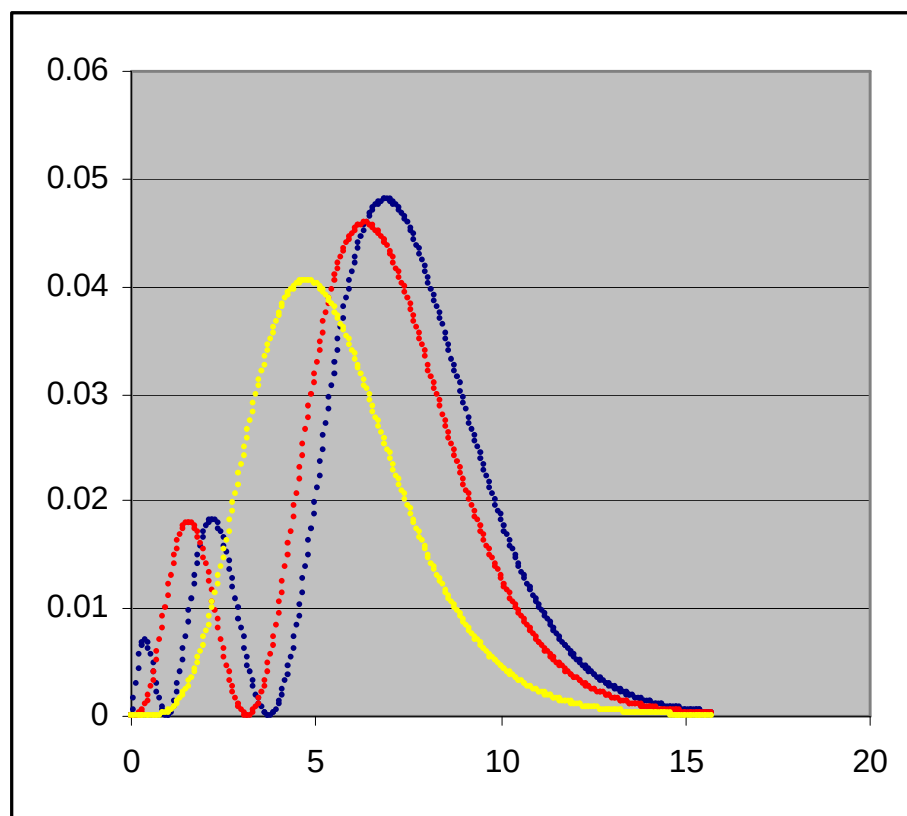
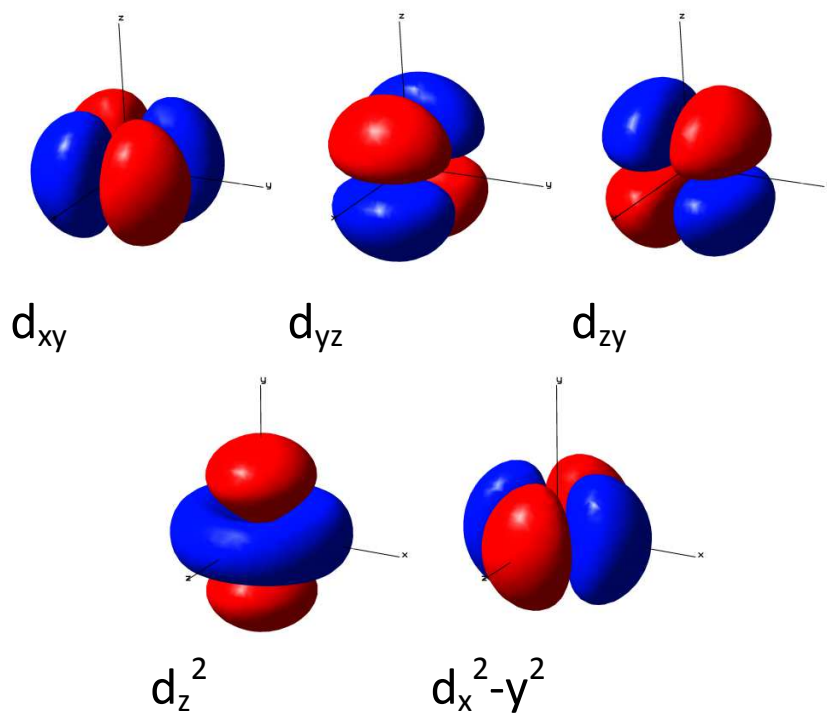
Probabilidade de encontrar o electrão do átomo de Hidrogénio em função da distância ao núcleo $r^2R(r)$



Contorno de isoprobabilidade



Orbitais d



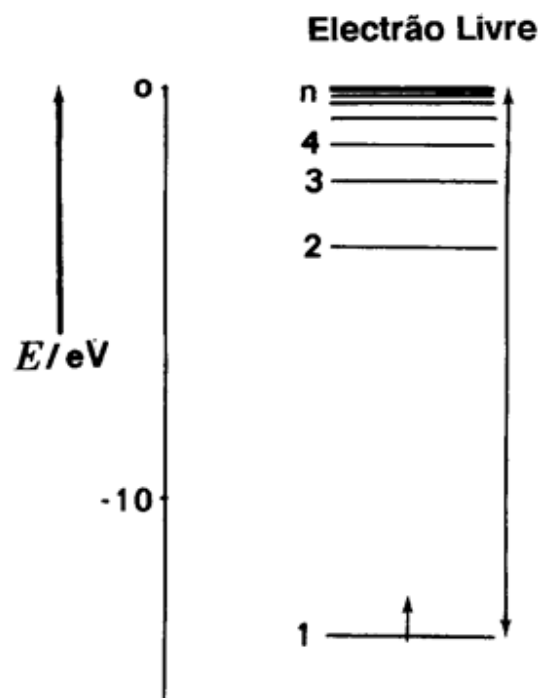
Probabilidade radial, $r^2R(r)^2$, das orbitais **3s**, **3p** e **3d**

Energia das orbitais do átomo de H

$$E_n = - \frac{\mu e^4}{8 \epsilon_0 h^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

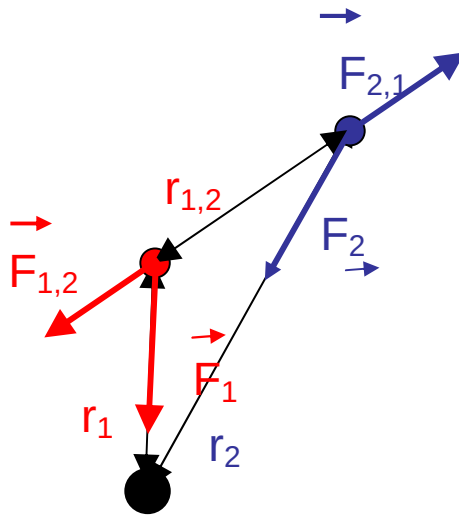
1. Depende apenas do número quântico principal !!!

2. É negativa. Faz sentido ???



3. Aumenta com o inverso de n^2 (espaçamento entre níveis consecutivos diminui com n).

Átomos Polieletrónicos



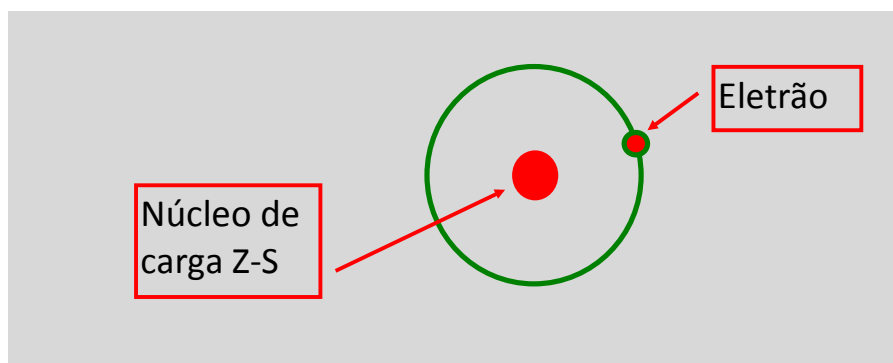
Forças em jogo num átomo com 2 electrões

APROXIMAÇÃO DO CAMPO CENTRAL

Número Atómico Efectivo Z_{ef}

É igual ao número atómico real Z subtraído de um número S de protões do núcleo cujo efeito atractivo é cancelado pela repulsão dos restantes electrões.

$$Z_{ef} = Z - S$$



$$E_n = - \frac{\mu e^4}{8 \epsilon_0 h^2} \frac{Z_{\text{ef}}^2}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

E_n é proporcional a $-Z_{\text{ef}}^2/n^2$

Cálculo de S

REGRAS DE SLATER

1- Ordenar as orbitais atómicas em grupos de Slater:

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

2- S é igual á soma das seguintes contribuições:

2.1 - Electrões em grupos exteriores àquele para que estamos a calcular a blindagem não contribuem para a blindagem.

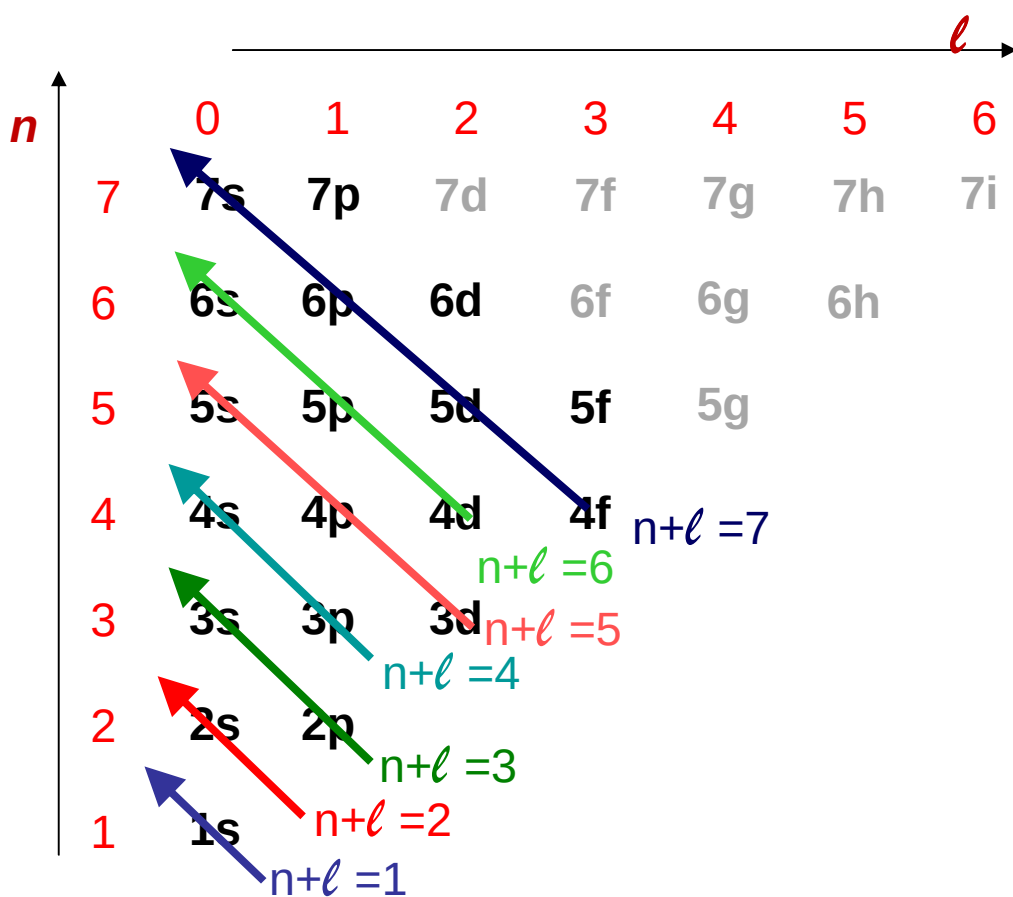
2.2 - Electrões pertencentes ao grupo daquele que estamos a considerar contribuem com **0,35**. Excepção: se o electrão pertencer ao grupo 1s então a contribuição é 0,30.

2.3 - Se o electrão em causa for um electrão s ou p então os electrões com número quântico principal uma unidade inferior contribuem com **0,85** e os restantes interiores com **1,00**.

2.4 - Se o electrão em causa for um electrão d ou f, então os electrões de todos os grupos interiores contribuem com **1,00**.

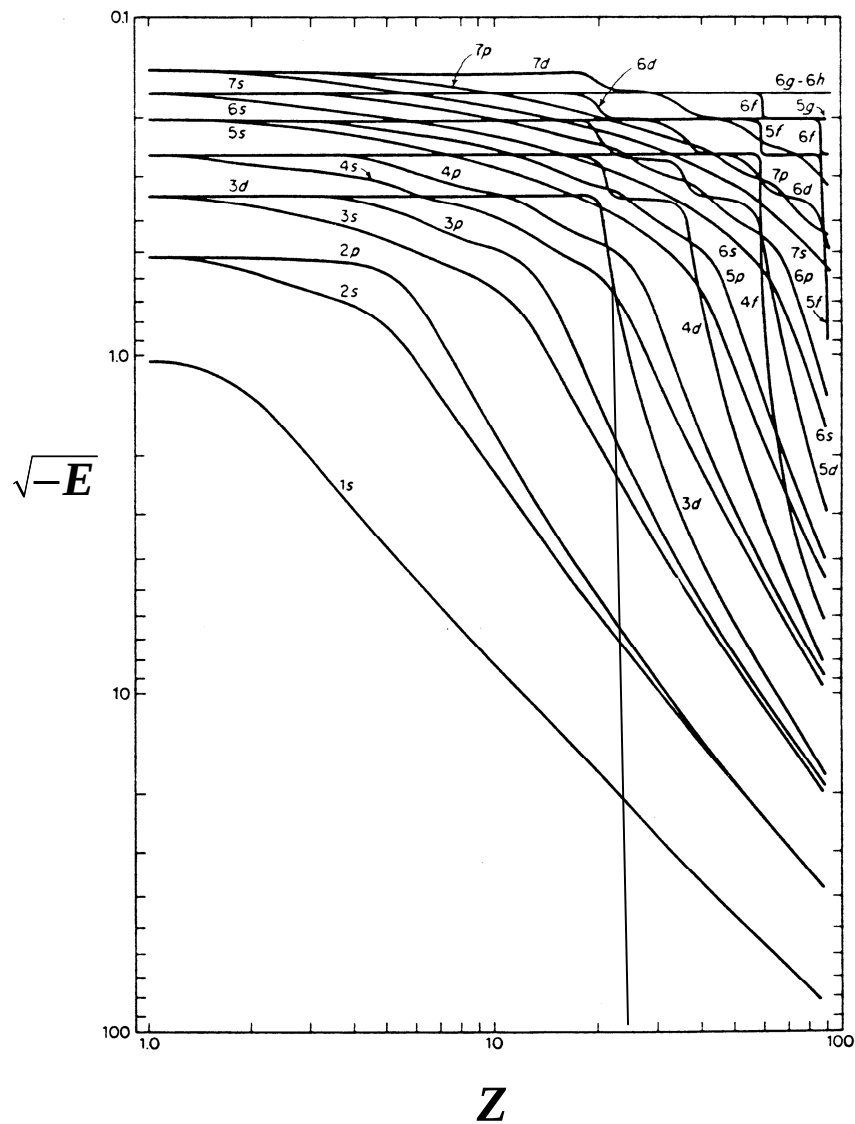
Preenchimento de Orbitais

1. Princípio da Energia Mínima
2. Princípio de Exclusão de Pauli
3. Regra de Hund
4. Regra de Wiswesser (regra do $n+l$)



1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s
5f 6d 7p

Energia das Orbitais Atômicas em Função do Número Atômico, Z



No eixo das ordenadas está representada a raiz quadrada do simétrico da energia da orbital em Rydbergs (1 Rydberg = 13,6 eV).

Energia das Orbitais Atômicas **4s** vs. **3d** em função do Número Atômico Z

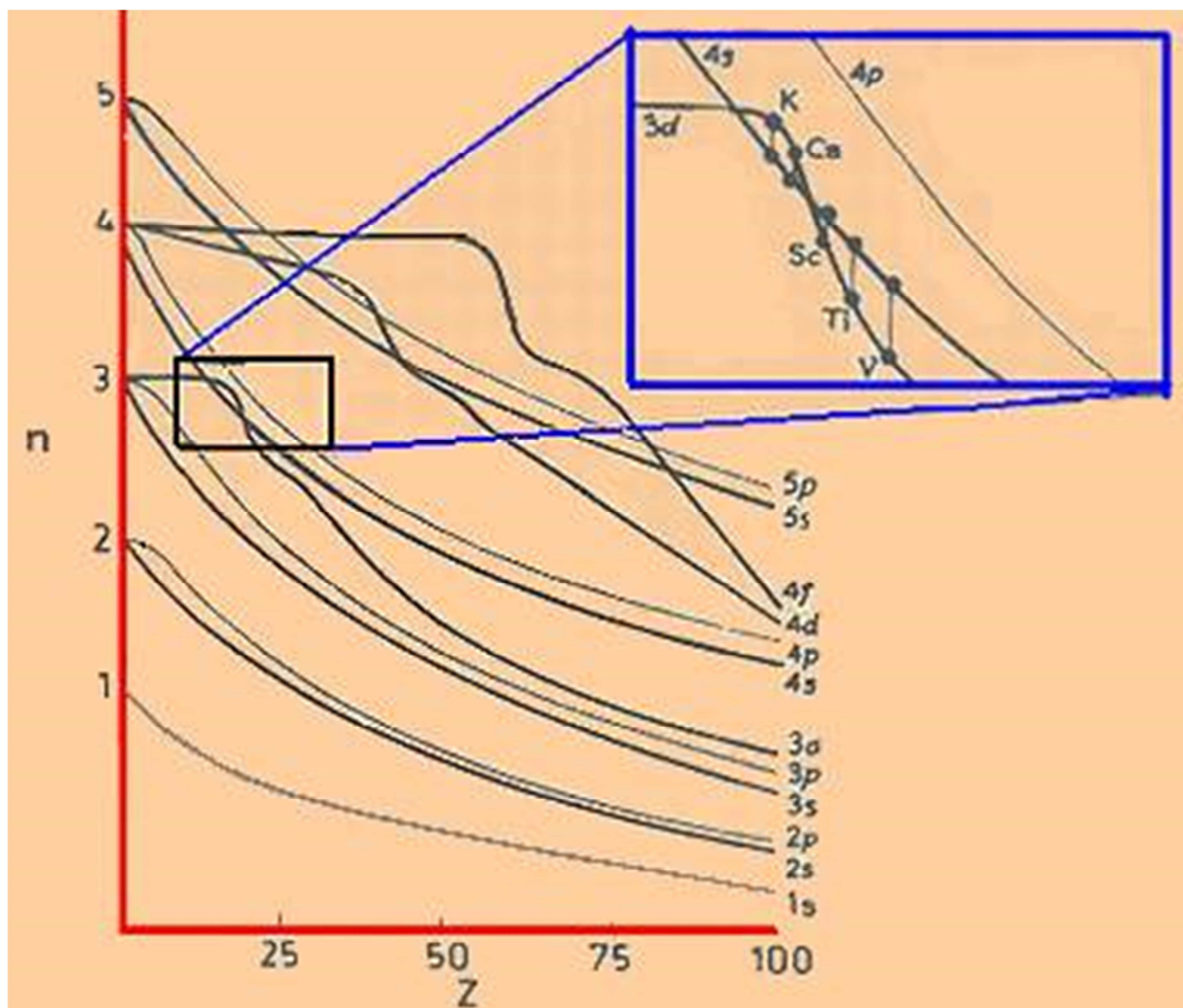


TABELA PERIÓDICA E CONFIGURAÇÃO ELECTRÓNICA

Bloco s	Bloco d	Bloco p
---------	---------	---------

[illegible][illegible]

Blcof

The diagram shows a periodic table element card for Zinc (Zn) with the following fields and labels in Portuguese:

- Número Atômico** (Atomic Number): 30
- Peso Atômico** (Atomic Weight): 65.38
- Estados de Oxidação** (Oxidation States): 2
- Símbolo** (Symbol): Zn
- Configuração Electrónica** (Electronic Configuration): [Ar]3d¹⁰4s²
- Nome** (Name): Zinc
- Ponto de Fusão/K** (Melting Point/K): 1180
- Ponto de Ebulição/K** (Boiling Point/K): 692.73
- Massa Volúmica a 300 K (g/cm³)** (Density at 300 K): 7.14

Sumário 4 – Átomos 2

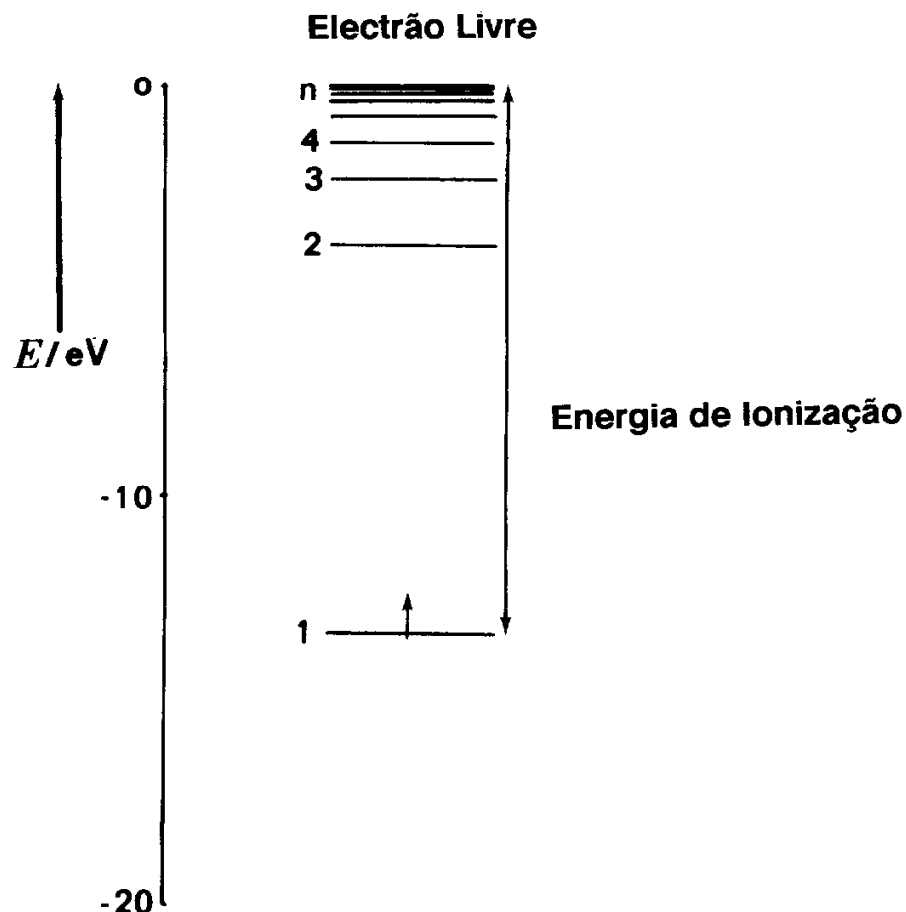
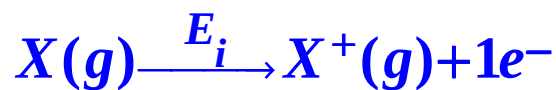
Propriedades Periódicas dos Átomos

- **Energia de Ionização**
 - **Factores Condicionantes da Energia de Ionização**
 - Número Atómico Efectivo, Z_{ef} ; Regras de Slater
 - Número Quântico Principal
 - Número Quântico Azimutal (Tipo de Orbital)
 - Grau de Preenchimento
 - **Variação na Tabela Periódica**
- **Electroafinidade**
 - **Factores Condicionantes e Variação na Tabela Periódica**
- **Electronegatividade**
- **Propriedades Periódicas e Tipos de Ligação Química**

Teoria: Capítulo 3

Problemas: 3.1 – 3.18

ENERGIA DE IONIZAÇÃO



A energia de ionização é igual ao simétrico da energia da orbital de maior energia preenchida. Como

$$E_n = - \frac{\mu e^4}{8 \epsilon_0 h^2} \frac{Z_{\text{ef}}^2}{n^2}$$

E_i é proporcional a Z_{ef}^2/n^2

Energia de ionização, E_i , depende de:

Z_{ef}

n

Tipo de orbital (l)

Grau de ocupação da orbital

Problema 1. Como varia $Z_{ef} = Z - S$ (Slater) da orbital de maior energia

- a) no 3º Período da Tabela Periódica (^{11}Na , ^{12}Mg , ..., ^{17}Cl , ^{18}Ar) ?
- b) no 1º Grupo (^1H , ^3Li , ^{11}Na , ^{19}K , ^{37}Rb , ^{55}Cs) ?
- c) no bloco **d** do 4º Grupo (^{21}Sc , ^{22}Ti , ..., ^{30}Zn)?

Reminder:

S é igual á soma das seguintes contribuições:

2.1 - Electrões em grupos exteriores àquele para que estamos a calcular a blindagem não contribuem para a blindagem.

2.2 - Electrões pertencentes ao grupo daquele que estamos a considerar contribuem com **0,35**. Excepção: se o electrão pertencer ao grupo 1s então a contribuição é 0,30.

2.3 - Se o electrão em causa for um electrão s ou p então os electrões com número quântico principal uma unidade inferior contribuem com **0,85** e os restantes interiores com **1,00**.

2.4 - Se o electrão em causa for um electrão d ou f, então os electrões de todos os grupos interiores contribuem com **1,00**.

Números Atômicos Efectivos, Z_{ef} , dos electrões *ns* ou *np* dos **elementos representativos** calculados pelas regras de Slater.

¹ H 1.00								² He 1.70
³ Li 1.30	⁴ Be 1.95		⁵ B 2.60	⁶ C 3.25	⁷ N 3.90	⁸ O 4.55	⁹ F 5.20	¹⁰ Ne 5.85
¹¹ Na 2.20	¹² Mg 2.85		¹³ Al 3.50	¹⁴ Si 4.15	¹⁵ P 4.80	¹⁶ S 5.45	¹⁷ Cl 6.10	¹⁸ Ar 6.75
¹⁹ K 2.20	²⁰ Ca 2.85	<i>Bloco d</i>	³¹ Ga 5.00	³² Ge 5.65	³³ As 6.30	³⁴ Se 6.95	³⁵ Br 7.60	³⁶ Kr 8.25
³⁷ Rb 2.20	³⁸ Sr 2.85		⁴⁹ In 5.00	⁵⁰ Sn 5.65	⁵¹ Sb 6.30	⁵² Te 6.95	⁵³ I 7.60	⁵⁴ Xe 8.25
⁵⁵ Cs 2.20	⁵⁶ Ba 2.85		⁸¹ Tl 5.00	⁸² Pb 5.65	⁸³ Bi 6.30	⁸⁴ Po 6.95	⁸⁵ At 7.60	⁸⁶ Rn 8.25
⁸⁷ Fr 2.20	⁸⁸ Ra 2.85							

Z_{ef} aumenta de 0.65 ao longo do período

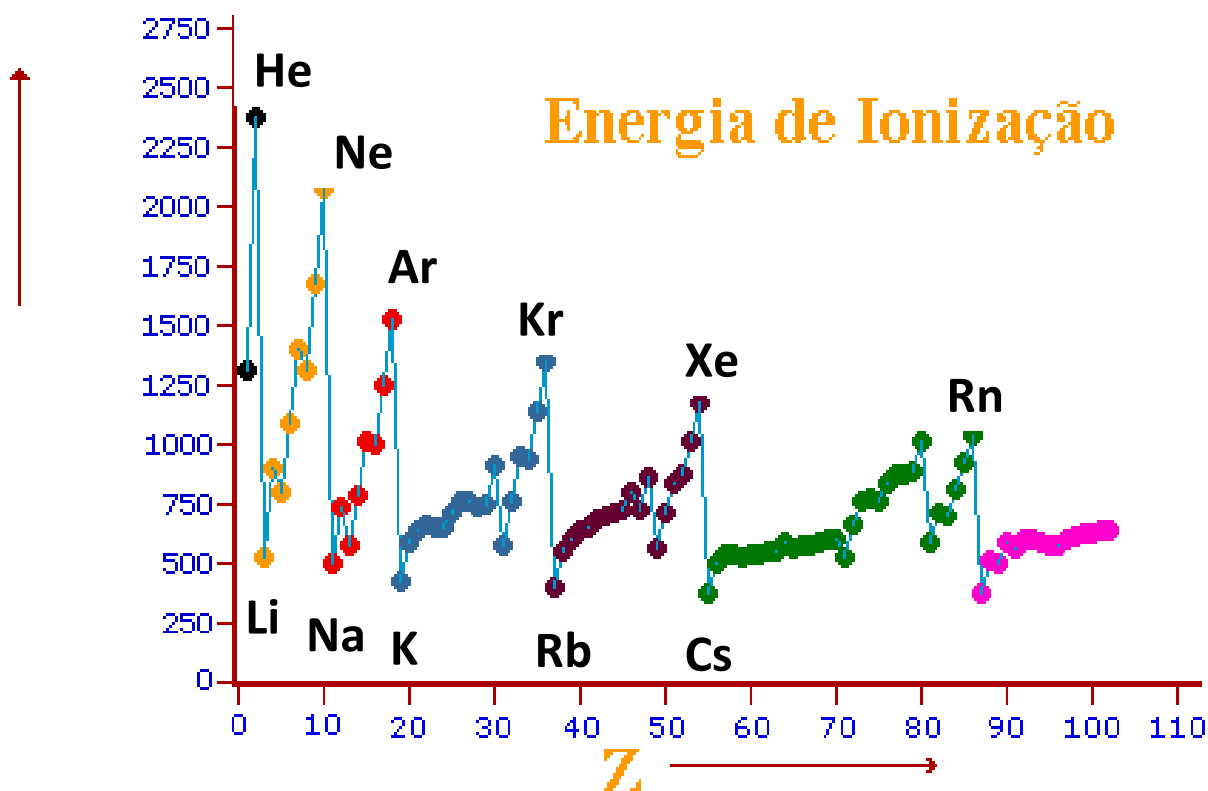
Z_{ef} aumenta até ao 3º período, sendo depois constante
ao longo do grupo

Números Atômicos Efectivos, Z_{ef} , dos electrões ***ns*** dos **elementos de transição *d*** calculados pelas regras de Slater.

²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn
3.00	3.15	3.30	3.45	3.60	3.75	3.90	4.05	4.20	4.35
³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd
3.00	3.15	3.30	3.45	3.60	3.75	3.90	4.05	4.20	4.35
⁵⁷ La	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg
3.00	3.15	3.30	3.45	3.60	3.75	3.90	4.05	4.20	4.35

Z_{ef} aumenta de 0.15 ao longo do período

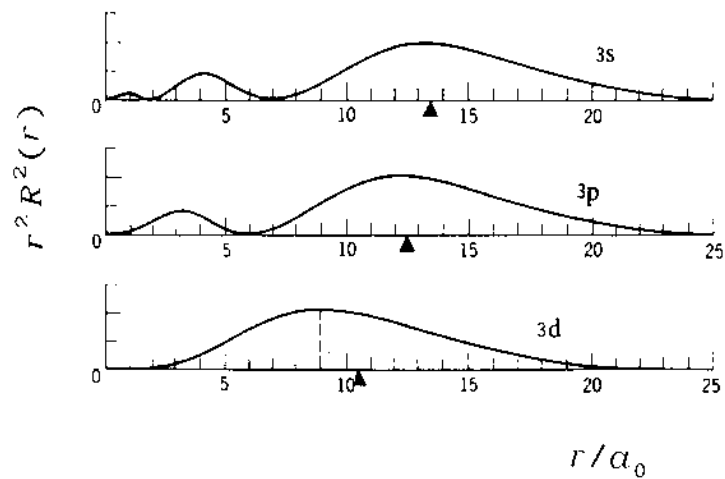
kJ mol^{-1}



Efeitos do tipo de orbital (ℓ) e do grau de preenchimento

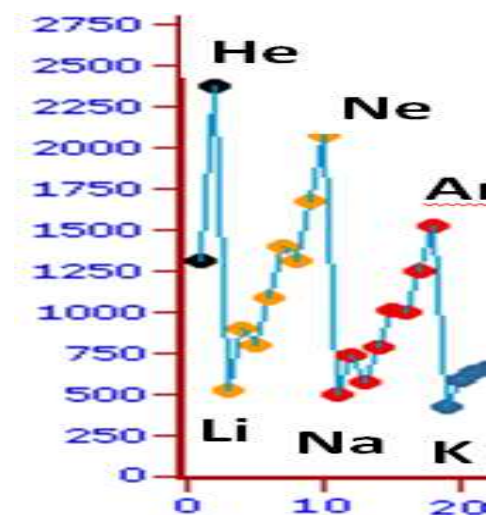
- Tipo de orbital (grau de penetrabilidade)

$$s > p > d > f$$



$$E_i(\text{B}) < E_i(\text{Be})$$

$$E_i(\text{Al}) < E_i(\text{Mg})$$



- Grau de preenchimento

$$E_i(\text{O}) < E_i(\text{N})$$

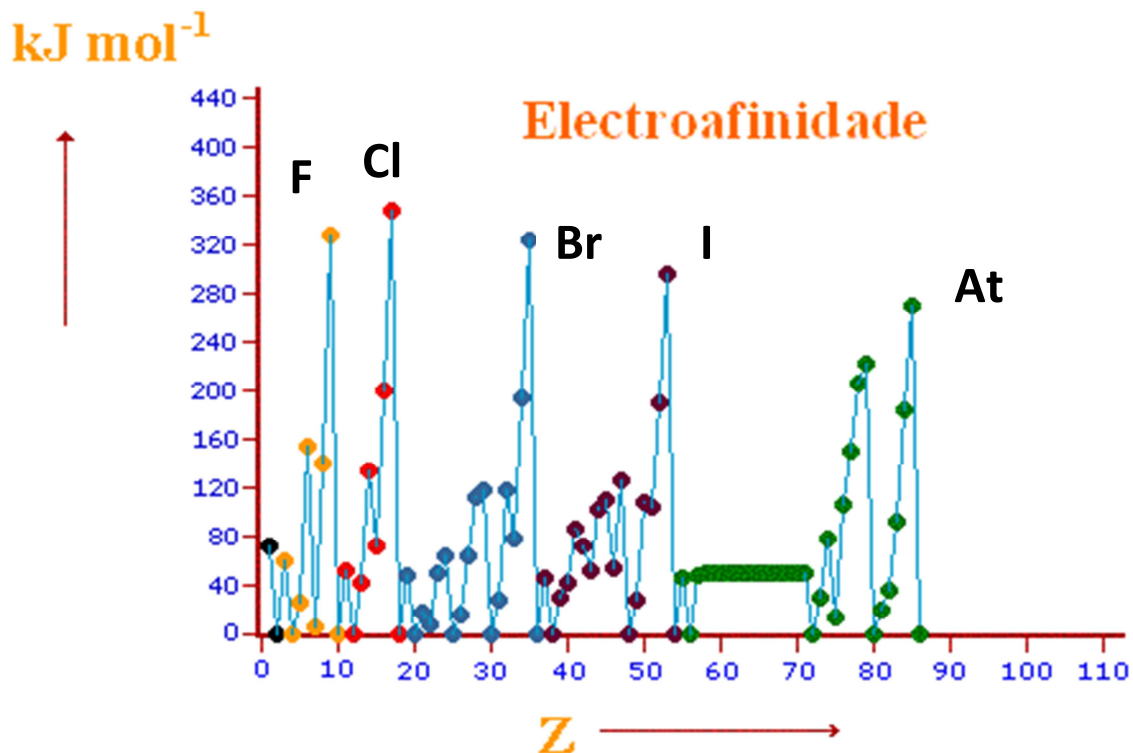
$$E_i(\text{S}) < E_i(\text{P})$$

ELECTROAFINIDADE



A electroafinidade, E_a , de um átomo é igual à energia de primeira ionização do respectivo anião.

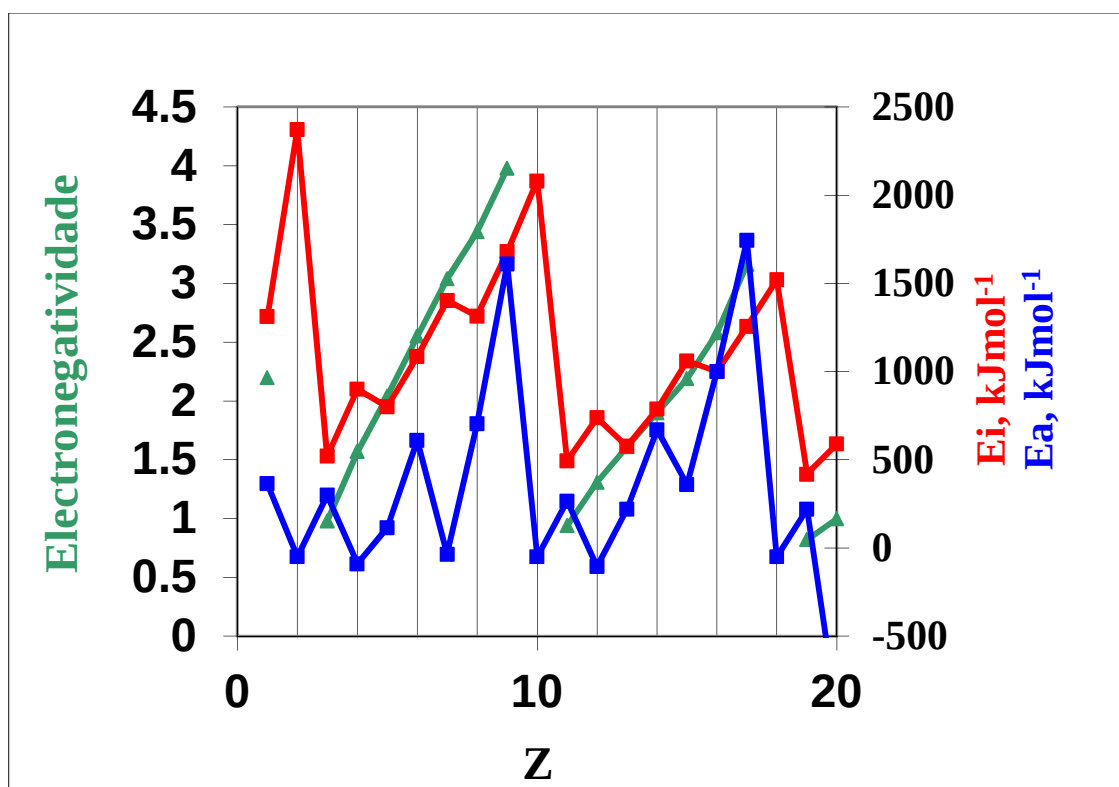
Depende dos mesmos factores (Z_{ef} , n , l e grau de ocupação)
mas referidos ao anião.



- Halogéneos têm os valores mais altos de E_a
- Gases raros têm os valores mais baixos de E_a
- Efeitos do tipo de orbital e grau de ocupação deslocados

ELECTRONEGATIVIDADE

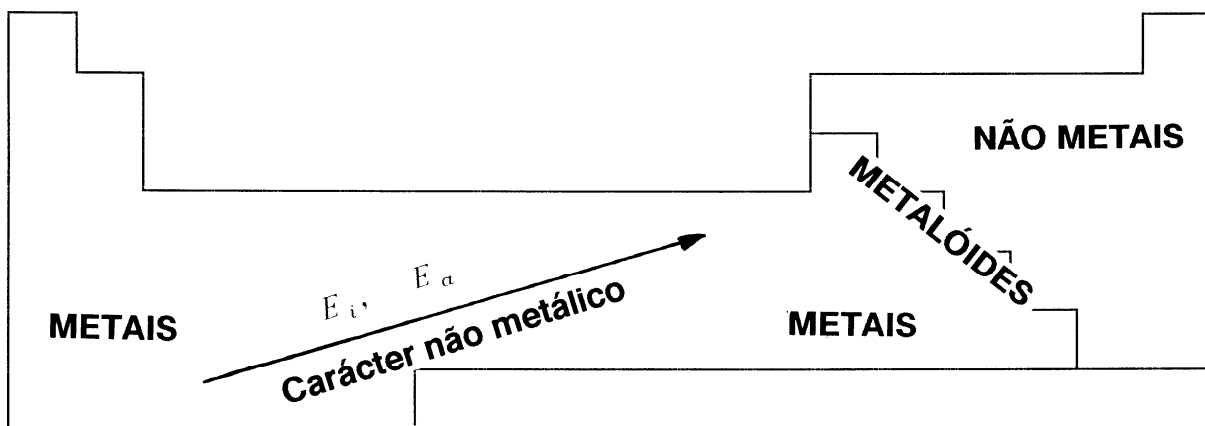
Mulliken $\chi_A \propto \frac{E_i(A) + E_a(A)}{2}$



Pauling (1932) - Fixa $\chi(\text{F}) = 4$ e determina χ para os outros elementos com base nas energias de ligação (diatómicas heteronucleares).

ELECTRONEGATIVIDADE E TABELA PERIÓDICA

1	2											13	14	15	16	17	18																		
1 H Hidrogénio 1.00794	2 He Hélio 4.002602											3 B Boro 10.811	4 C Carbono 12.0107	5 N Nitrogénio 14.0074	6 O Oxigénio 15.9994	7 F Fluor 18.9984032	8 Ne Neón 20.1797																		
3 Li Lítio 6.941	4 Be Berílio 9.012182											9 Al Alumínio 26.981538	10 Si Silício 28.0855	11 P Fósforo 30.973761	12 S Enxofre 32.06	13 Cl Cloro 35.453	14 Ar Argón 39.948																		
5 Na Sódio 22.989769	6 Mg Magnésio 24.3050	7 Al Alumínio 26.981538	8 Si Silício 28.0855	9 P Fósforo 30.973761	10 S Enxofre 32.06	11 Cl Cloro 35.453	12 Ar Argón 39.948	13 K Potássio 39.0983	14 Ca Cálcio 40.078	15 Sc Escândio 44.955912	16 Ti Titânio 47.88	17 V Vanádio 50.9415	18 Cr Cromo 51.9961	19 Mn Manganésio 54.938045	20 Fe Ferro 55.845	21 Co Cobalto 58.9332	22 Ni Níquel 58.6934	23 Cu Cobre 63.546	24 Zn Zinco 65.408	25 Ga Gálio 69.723	26 Ge Germano 72.64	27 As Arsénio 74.9216	28 Se Selénio 78.96	29 Br Bromo 79.904	30 Kr Criptónio 83.796										
37 Rb Rubídio 85.4678	38 Sr Estrôncio 87.62	39 Y Ítrio 88.90585	40 Zr Zircónio 91.224	41 Nb Níbio 92.90638	42 Mo Molibdénio 95.94	43 Tc Técnetio (98)	44 Ru Rúdio 101.07	45 Rh Ródio 102.90550	46 Pd Paládio 106.42	47 Ag Prata 107.8662	48 Cd Cádmio 112.411	49 In Índio 114.818	50 Sn Estanho 118.710	51 Sb Antimônio 121.760	52 Te Telúrio 127.60	53 I Iodo 126.90447	54 Xe Xenónio 131.293	55 Cs Césio 132.90545	56 Ba Bário 137.327	57 to 71 Lantanídeos	72 Hf Háfio 178.49	73 Ta Tântalo 180.9479	74 W Tungsténio 183.84	75 Re Rénio 186.207	76 Os Osmio 190.23	77 Ir Írquio 192.217	78 Pt Platina 195.078	79 Au Ouro 196.96655	80 Hg Mercúrio 200.59	81 Tl Telúrio 204.3833	82 Pb Chumbo 207.2	83 Bi Bismuto 208.98039	84 Po Pólio (209)	85 At Astato (210)	86 Rn Radónio (222)
87 Fr Francio (223)	88 Ra Rádio (226)	89 to 103 Actínidos	104 Rf Rúfio (261)	105 Db Dubnio (262)	106 Sg Seabórgio (266)	107 Bh Bório (264)	108 Hs Háscio (265)	109 Mt Moscóvio (268)	110 Ds Darmstádio (271)	111 Rg Roentgênio (272)	112 Uub Ununbium (285)	113 Uut Ununtrium (284)	114 Uuq Ununquádo (289)	115 Uup Ununpentium (288)	116 Uuh Ununhexium (289)	117 Uus Ununseptium (289)	118 Uuo Ununoctium (289)																		



ELECTRONEGATIVIDADE E LIGAÇÃO QUÍMICA

	Baixa Electronegatividade	Alta Electronegatividade
Alta Electronegatividade	Ligação iónica	Ligação covalente
Baixa Electronegatividade	Ligação Metálica	Ligação iónica

Sumário 5 – Moléculas Diatômicas 1

1. Moléculas Diatômicas Homonucleares do 1º Período da Tabela Periódica (H_2^+ , H_2 , He_2^+ e He_2)

Teoria das Orbitais Moleculares

TOM-CLOA (Combinação Linear de Orbitais Atômicas)

Diagramas de Energias de Orbitais Moleculares

Orbitais Moleculares σ (sigma) Ligantes e Antiligantes, Configuração Electrónica das Moléculas, Paramagnetismo e Diamagnetismo, Ordem de ligação.

Energia de Ligação

Influência da Ordem de Ligação

2. Moléculas Diatômicas Homonucleares do 2º Período da Tabela Periódica (Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 e Ne_2)

Diagramas de Energias de Orbitais Moleculares

Orbitais Moleculares π (pi) Ligantes e Antiligantes, Configuração Electrónica das Moléculas, Paramagnetismo e Diamagnetismo, Ordem de ligação e Multiplicidade da ligação.

Energia de Ligação

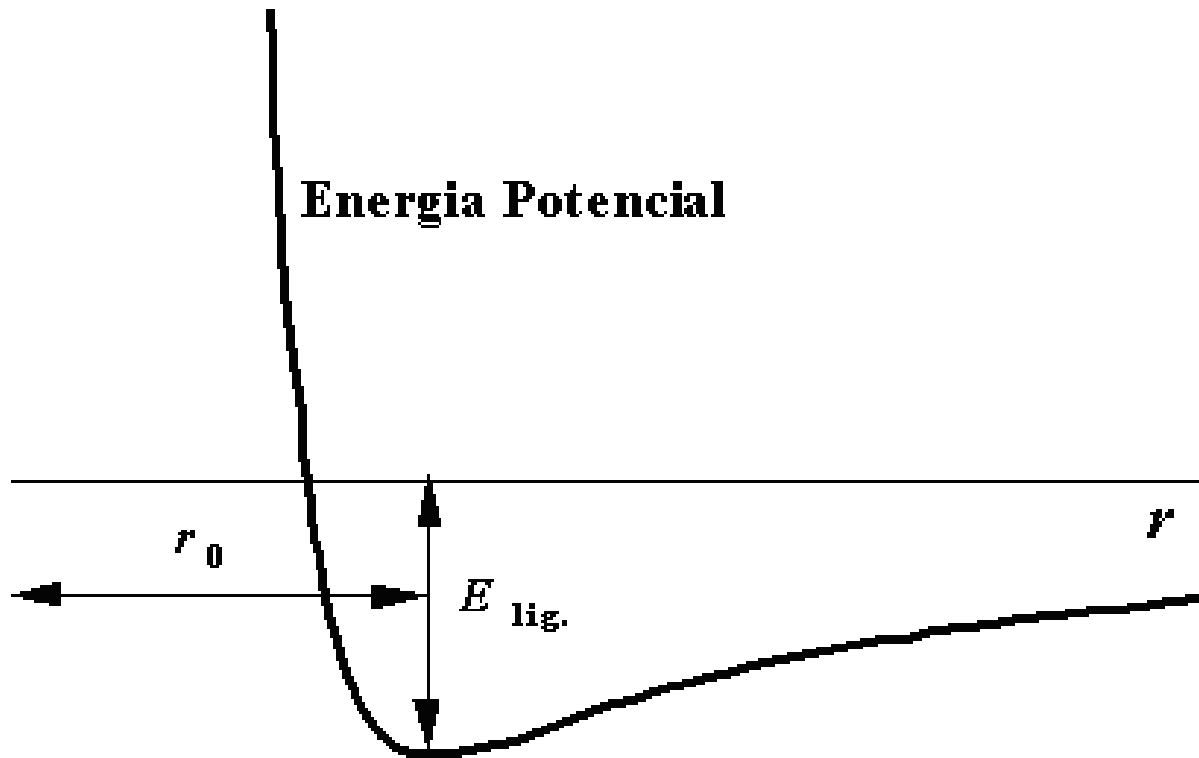
Influência da Ordem de Ligação, da Electronegatividade e da Repulsão Electrónica

Inexistência das Moléculas de Si_2 , P_2 , e S_2

Teoria: Capítulo 4, pags. 4.1 - 4.24

Problemas: 4.1 e 4.2

LIGAÇÃO QUÍMICA

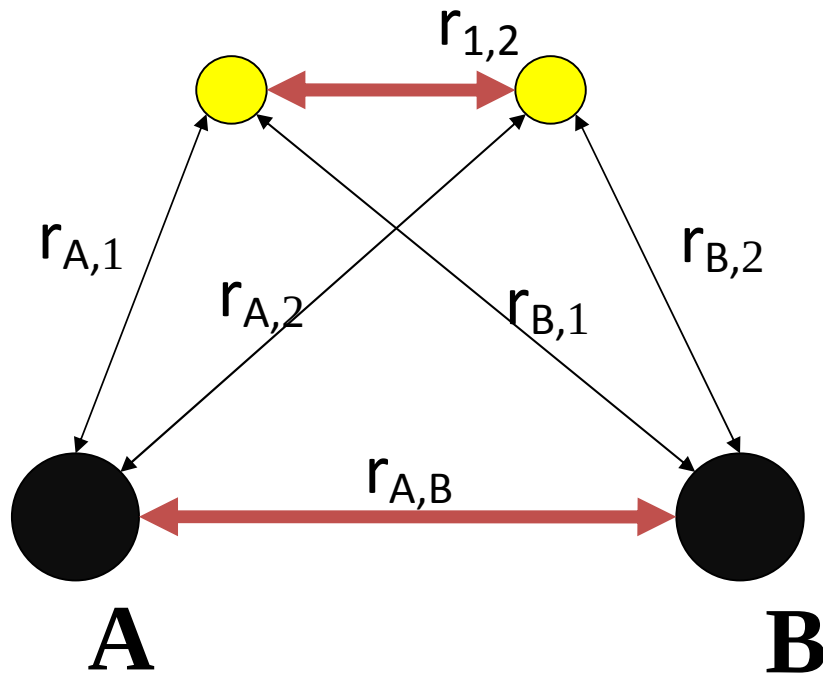


Energia potencial de dois átomos em função da distância internuclear

E_{lig} - Energia de ligação

r_0 - Distância internuclear de equilíbrio

MOLÉCULA DE HIDROGÉNIO



$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) \right] \psi(x, y, z) +$$

$$+ E_p(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

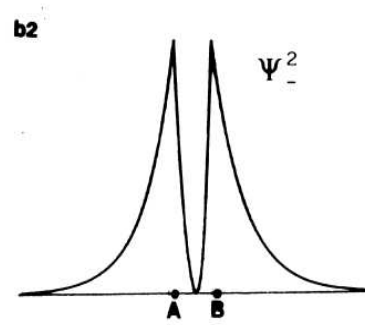
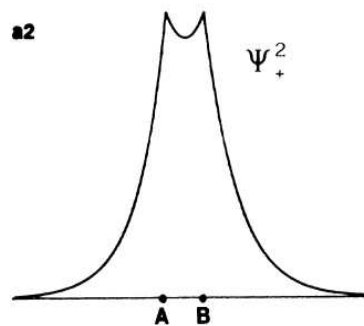
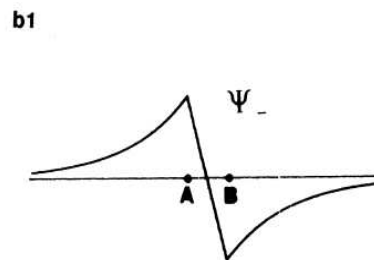
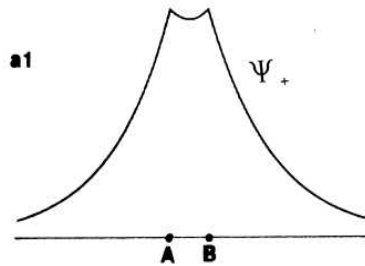
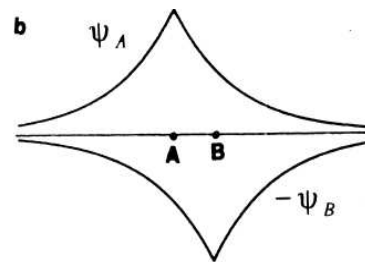
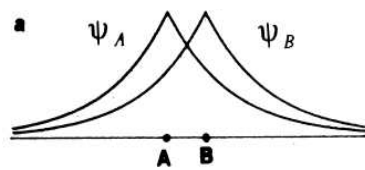
$$E_p(x, y, z) = -\frac{e^2}{r_{A,2}} - \frac{e^2}{r_{B,2}} - \frac{e^2}{r_{A,1}} - \frac{e^2}{r_{B,1}} + \frac{e^2}{r_{A,B}} + \frac{e^2}{r_{1,2}}$$

TOM-CLOA

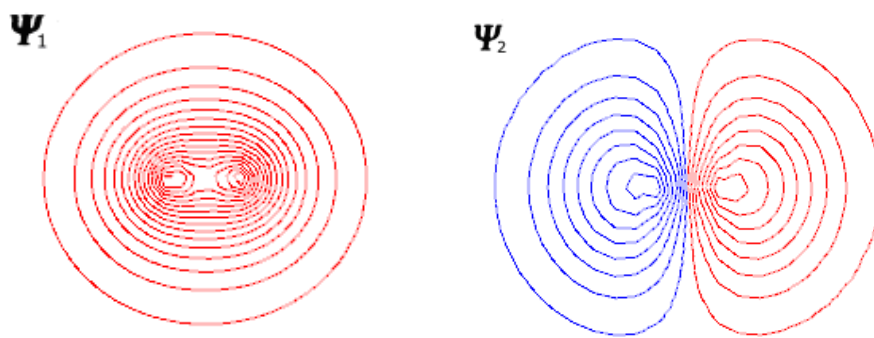
TEORIA DAS ORBITAIS MOLECULARES COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICAS

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2)$$

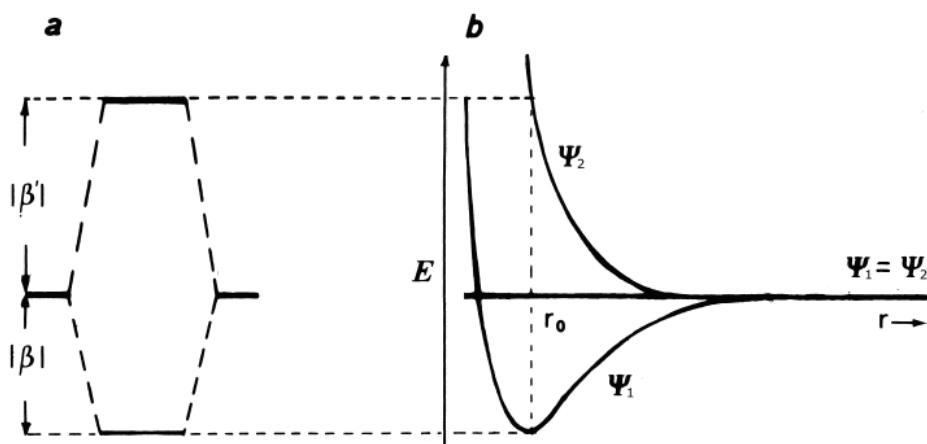
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$



Funções de onda 1s, (a) em fase e (b) oposição de fase;



Contornos 2D de igual probabilidade das orbitais ψ_1 e ψ_2 . A cor representa o sinal da função de onda



a) Energia das orbitais ψ_1 e ψ_2 , à distância internuclear de equilíbrio, r_0 .

b) Energia das orbitais Ψ_1 e Ψ_2 em função da distância internuclear.

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$E_1 = \alpha + \beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

$$E_2 = \alpha - \beta$$

$$\beta < 0$$

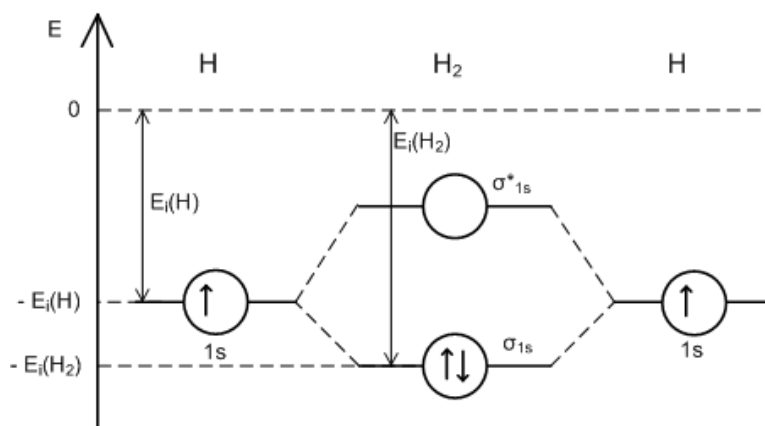


Diagrama qualitativo de orbitais moleculares da molécula de H_2

notar que $|\beta| < |\beta|$

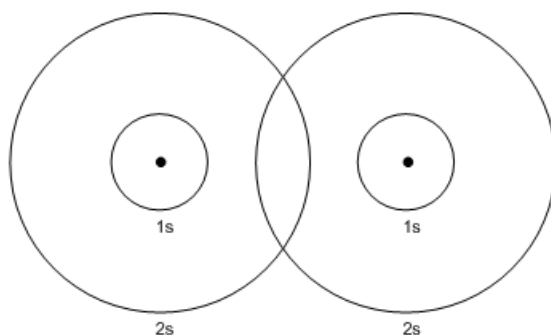
Iões moleculares do 1º Período da T. P.

Molécula (ião)	Ordem de Ligação	Energia de Ligação (kJ/mol)	Distância internuclear (pm)
H_2^+	1/2	269	106
H_2	1	436	74
H_2^-	1/2	164	80
He_2^+	1/2	241	108
He_2	0	—	—

(1 eV/átomo = 96.4 kJ/mol)

MOLÉCULAS DIATÓMICAS DO 2º PERÍODO

1 – Consideram-se apenas as orbitais de valência



A sobreposição espacial das orbitais de valência com orbitais de níveis internos é desprezável!

2 - Critério da Coalescência

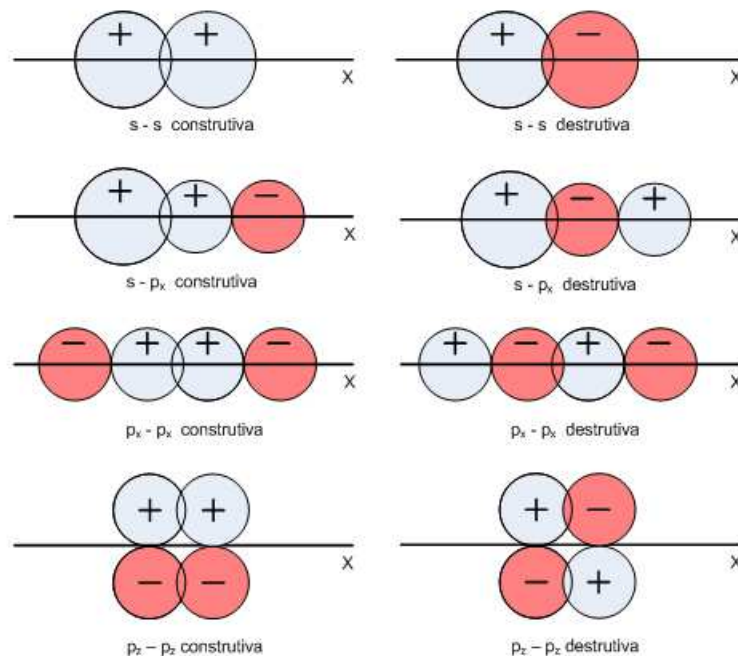
A “interferência” de orbitais é tanto maior quanto maior for a sua sobreposição espacial.

3 - Critério da Semelhança de Energias

A “interferência” de orbitais é tanto maior quanto menor for a diferença das suas energias.

1. Critério da Coalescência

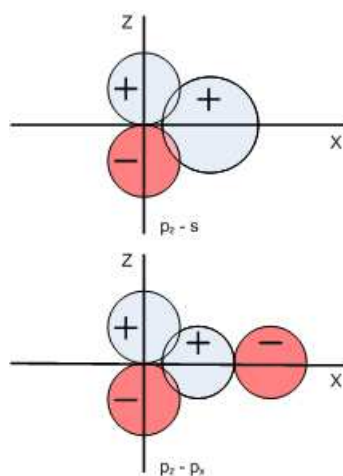
Coalescências não-nulas de orbitais atômicos



Interferência construtiva
(mesmo sinal da função de onda)

Interferência destrutiva
(sinal contrário da função de onda)

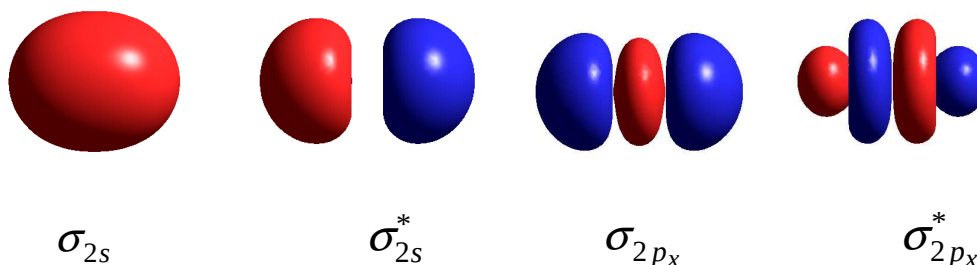
Coalescências nulas de orbitais atômicos



A interferência é nula:
construtiva na zona onde
as funções de onda têm
sinais iguais, e igualmente
destrutiva da zona onde
têm sinais contrários.

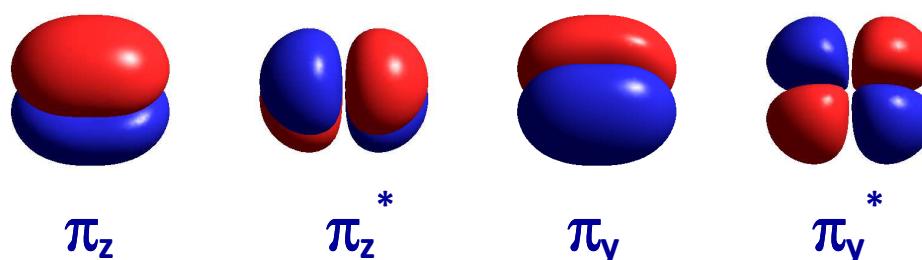
Orbitais σ (sigma) e π (pi)

Orbitais σ - eixo internuclear de simetria cilíndrica, C_∞



Contorno de isoprobabilidade das orbitais σ_{2s} , σ_{2s}^* , σ_{2p_x} e $\sigma_{2p_x}^*$

Orbitais π - eixo internuclear C_2 ; anti-simétricas relativamente a um dos planos contendo o eixo internuclear



Orbitais π_z e π_y : o eixo dos xx (internuclear) é um eixo binário e os planos xy ou xz são planos de anti-simetria das orbitais π_z e π_y , respectivamente.

Conclusão: Para uma molécula diatômica homonuclear do 2º Período as combinações não-nulas são:

$2s-2s$
 $2s-2p_x$
 $2p_y-2p_y$
 $2p_z-2p_z$

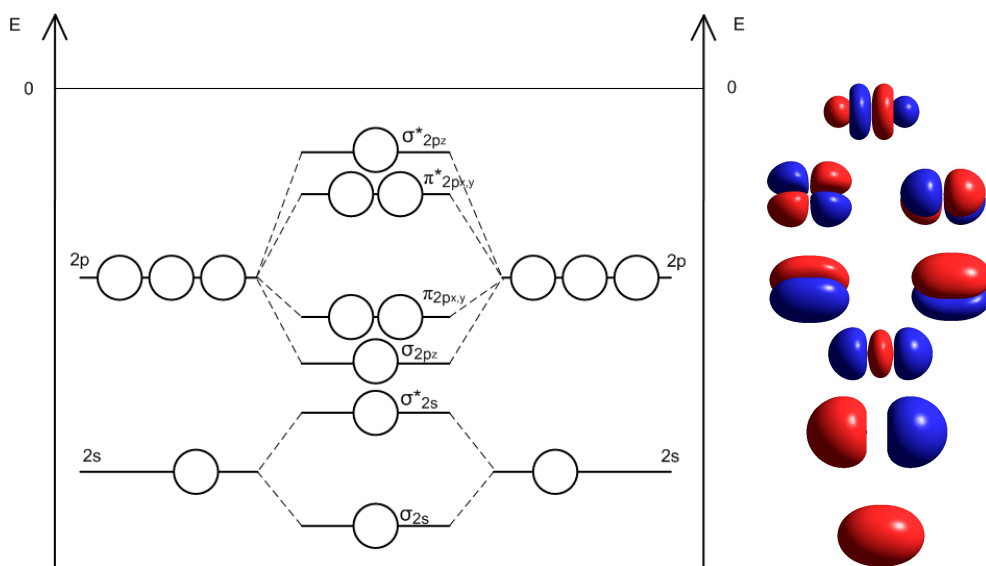
2. Critério da semelhança de energias

A interferência de orbitais diminui com o aumento da diferença de energia entre elas.

Se admitirmos $E(2s)$ muito diferente de $E(2p_x)$, as interferências são apenas as $2s-2s$, $2p_y-2p_y$ e $2p_z-2p_z$.

Diagrama de orbitais moleculares

Molécula diatômica homonuclear admitindo a simplificação máxima no método CLOA da TOM.



APLICAÇÃO ÀS MOLÉCULAS DE C₂, N₂, O₂, F₂

Molécula de C₂

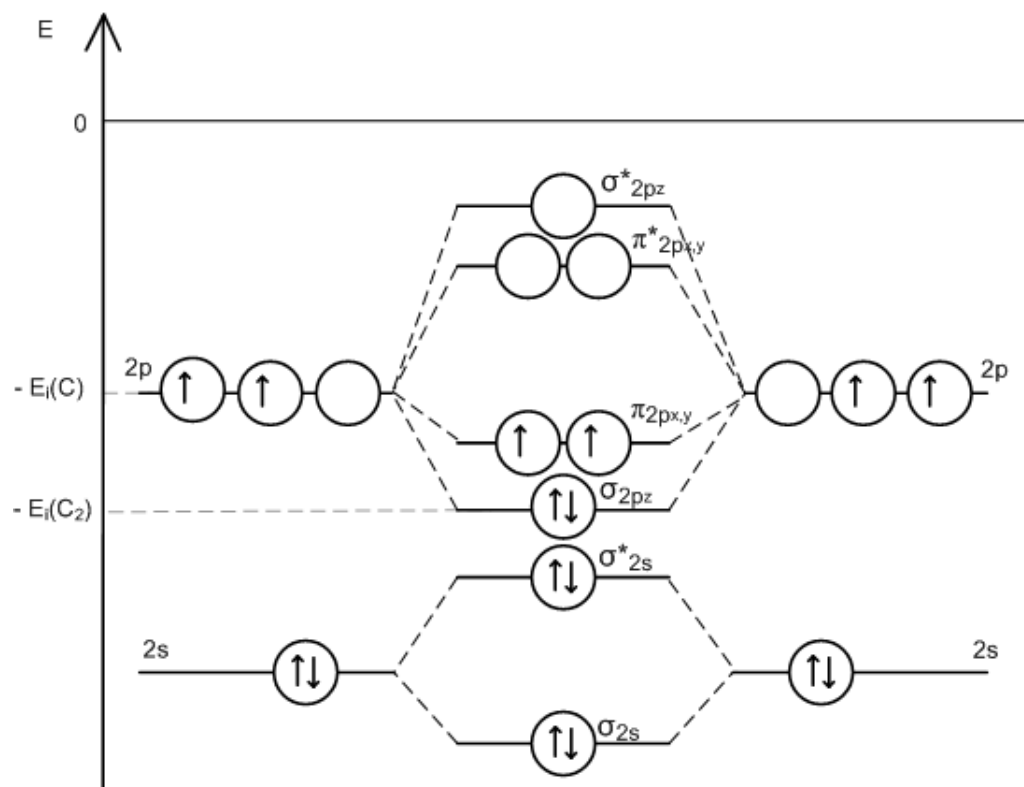


Diagrama de orbitais moleculares simplificado da molécula de C₂.

$$KK\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p_x}^2(\pi_{2p_y}^1\pi_{2p_z}^1)(\pi_{2p_y}^{*0}\pi_{2p_z}^{*0})\sigma_{2p_x}^{*0}$$

$$OL = (6-2)/2 = 2 \text{ (ligação dupla)}$$

Spin total diferente de zero: molécula paramagnética

Experimentalmente, verifica-se que a molécula de C₂ é diamagnética.

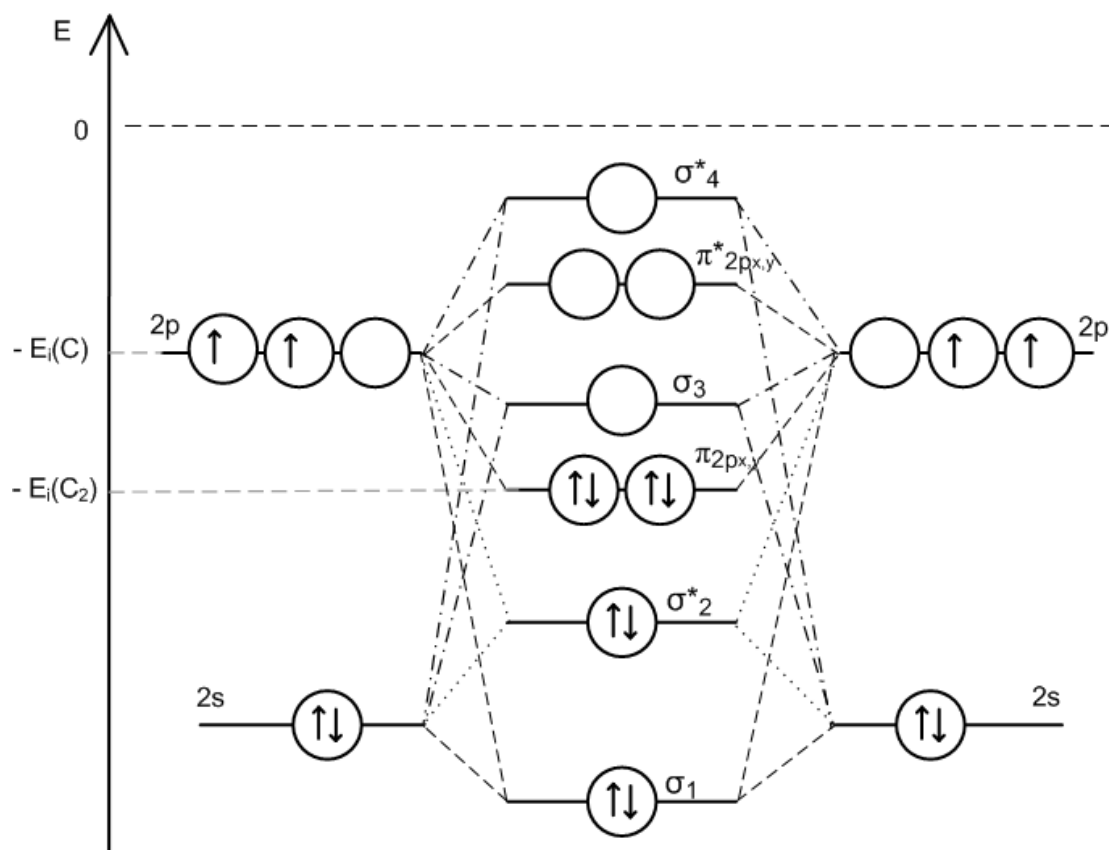


Diagrama de orbitais moleculares da molécula de C_2 tendo em conta a "mistura s-p". Os símbolos das orbitais moleculares têm como índice um número de ordem (crescente com a energia).

$$KK\sigma_1^2\sigma_2^{*2}(\pi_{2p_y}^2\pi_{2p_z}^2)\sigma_3^0(\pi_{2p_y}^{*0}\pi_{2p_z}^{*0})\sigma_4^{*0}$$

Molécula de N₂: 10 electrões de valência para distribuir.

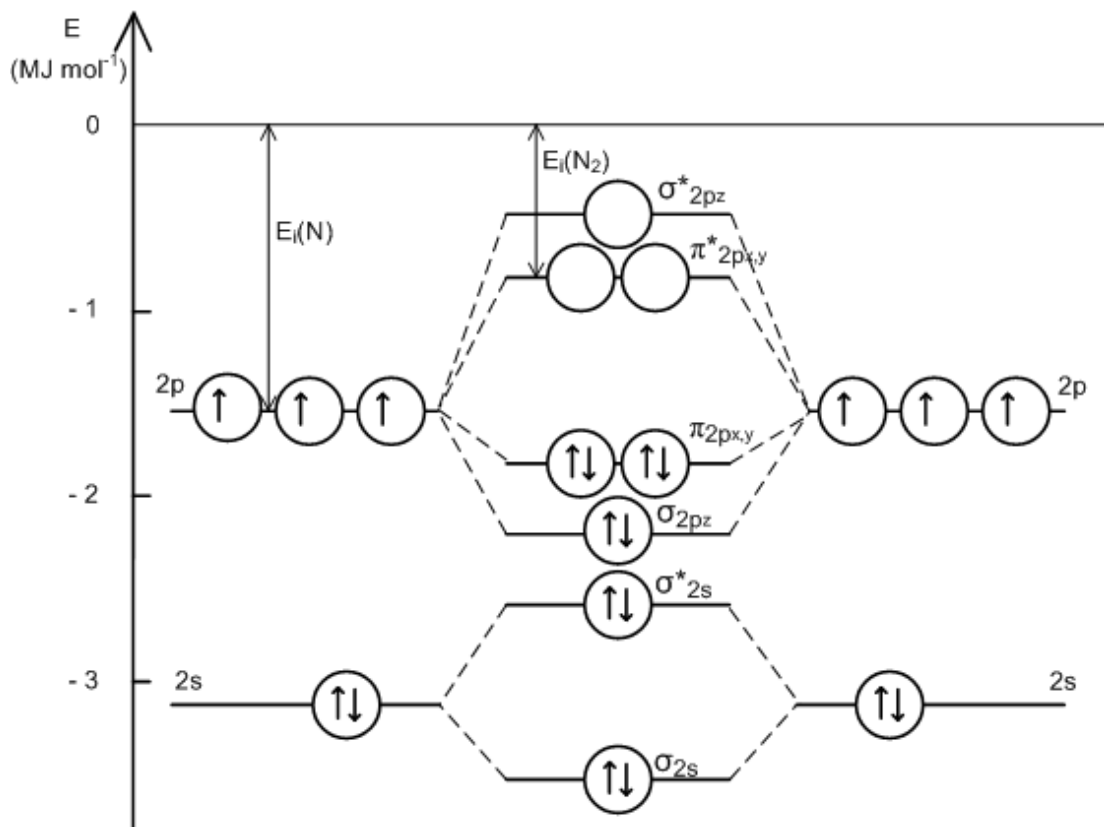


Diagrama de orbitais moleculares da molécula de N₂

- Configuração electrónica :

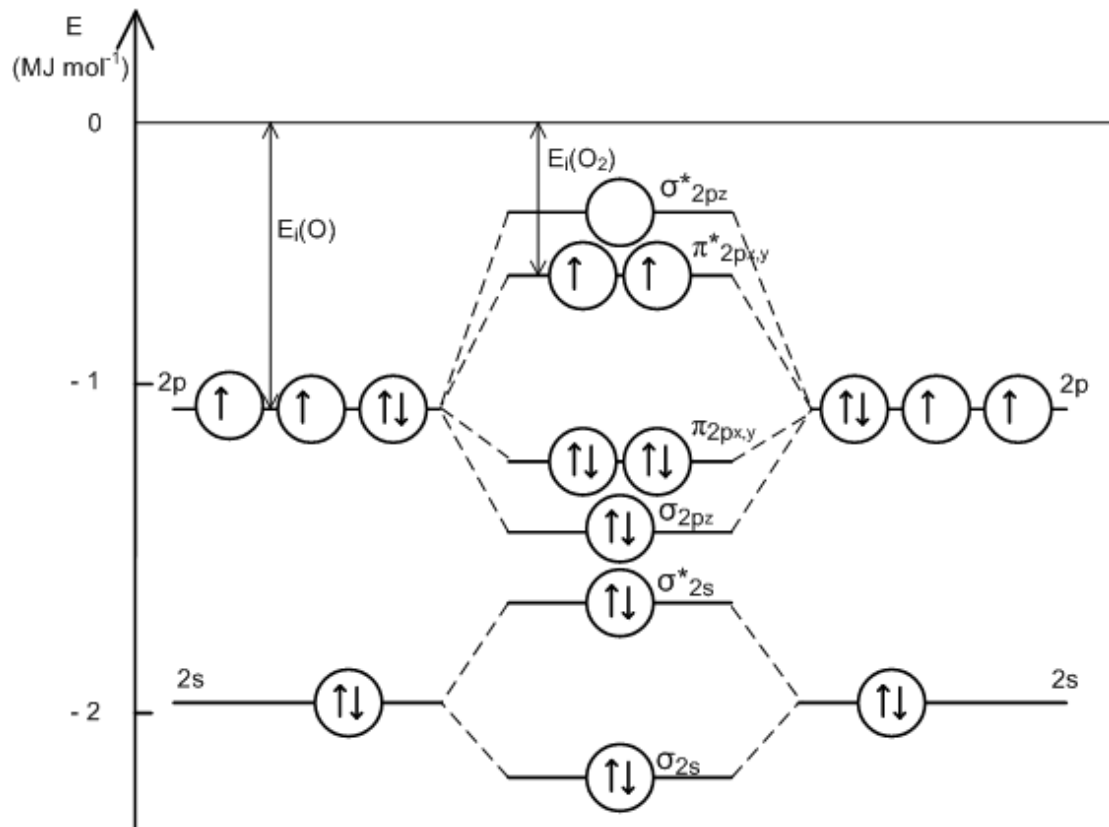
$$KK\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p_x}^2\sigma_{2p_x}^2(\pi_{2p_y}^2\pi_{2p_z}^2)(\pi_{2p_y}^{*0}\pi_{2p_z}^{*0})\sigma_{2p_x}^{*0}$$

- Ordem de ligação : OL = (8-2)/2 = 3 (ligação tripla)

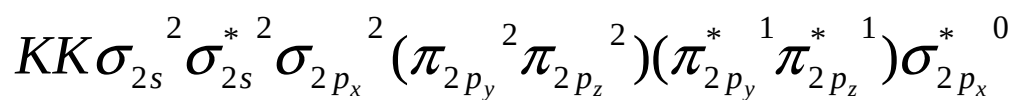
- Spin total da molécula é igual a zero: molécula diamagnética

- A energia de ionização da molécula é maior do que a do átomo isolado

Molécula de O₂: 12 electrões de valência para distribuir



- Configuração electrónica :

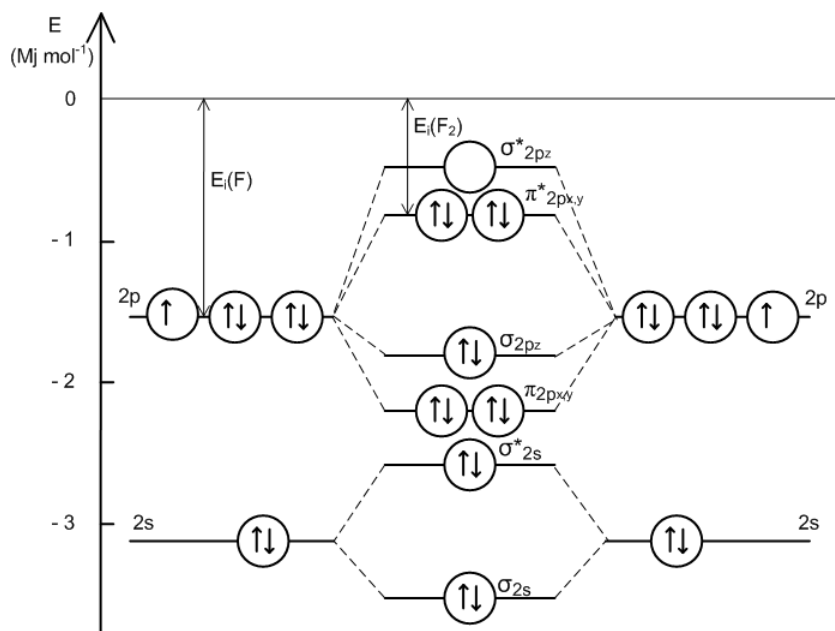


- Ordem de ligação é OL = (8-4)/2 = 2 : ligação dupla

- Molécula paramagnética

- E_i(O₂) < E_i(O)

Molécula de F_2 : 14 electrões de valência



- Ordem de Ligação = $(8-6)/2=1$ (ligação simples)
- Molécula é diamagnética

Energia de ionização, Propriedades Magnéticas, Distância Internuclear e Energia de Ligação de Moléculas Diatómicas

Molécula (X_2)	$E_i(X_2)$ kJ mol^{-1}	$E_i(X)$ kJ mol^{-1}	Prop. Magnéticas	Ordem Ligação	Distância Ligação	E_{lig} kJ mol^{-1}
F_2	1510	1681	Diamag.	1	1.42	155
O_2	1164	1314	Paramag.	2	1.21	494
N_2	1503	1402	Diamag.	3	1.10	945
C_2	-	1086	Diamag.	2	1.20	601

ENERGIA DE LIGAÇÃO HOMONUCLEAR

1. Efeito da electronegatividade: maior atracção do par partilhado, menor energia, maior energia de ligação.

Energia da **ligação σ** das moléculas homonucleares dos elementos do bloco p (kJ/mol)

	13º Grupo	14º Grupo	15º Grupo	16º Grupo	17º Grupo
2º Período	B-B 285	C-C 348	N-N 167	O-O 142	F-F 155
3º Período	Al-Al -	Si-Si 222	P-P 200	S-S 226	Cl-Cl 240
4º Período	Ga-Ga 115	Ge-Ge 188	As-As 146	Se-Se 172	Br-Br 190
5º Período	In-In 100	Sn-Sn 146	Sb-Sb 121	Te-Te 126	I-I 150

Repulsão σ favorece ligações π

2. Efeito da ordem de ligação: maior ordem de ligação, maior energia de ligação

Energias de ligação **σ e π** homonucleares de elementos do 2º e 3º Período da TP (kJ/mol)

	14º Grupo			15º Grupo		
2º Período	C-C 348	C=C 614	C $\equiv$ C 839	N-N 167	N=N 418	N $\equiv$ N 946
3º Período	Si-Si 222	Si=Si 327	Si $\equiv$ Si -	P-P 200	P=P 310	P $\equiv$ P 490

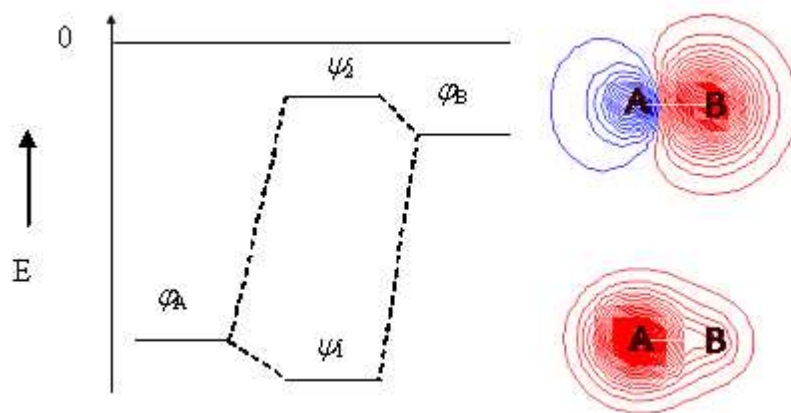
No 3º período e seguintes, as ligações π são mais fracas do que as σ

Sumário 6 – Moléculas Diatómicas 2

Moléculas Diatómicas Heteronucleares

- Moléculas Diatómicas Heteronucleares (**HF e LiH**)
 - Diagramas de Energias de Orbitais Moleculares
 - Orbitais Moleculares Não-Ligantes
- Momento Dipolar
 - Percentagem de Carácter Iónico da Ligação. Relação com a Diferença de Electronegatividades
 - O limite da Ligação Iónica (HLi)
- Energia de Ligação
 - Influência da Percentagem de Carácter Iónico
 - Nova definição de Electronegatividade (Pauling)

LIGAÇÃO HETERONUCLEAR



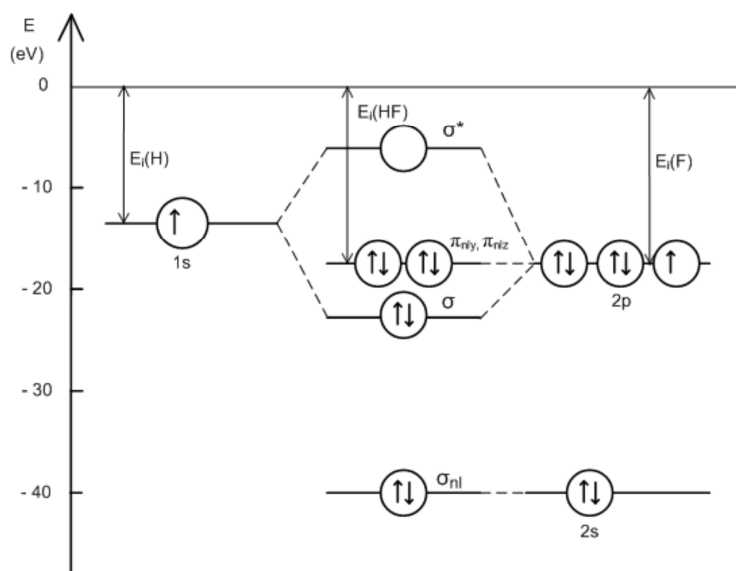
$$\psi_1 = a\phi_A + b\phi_B$$

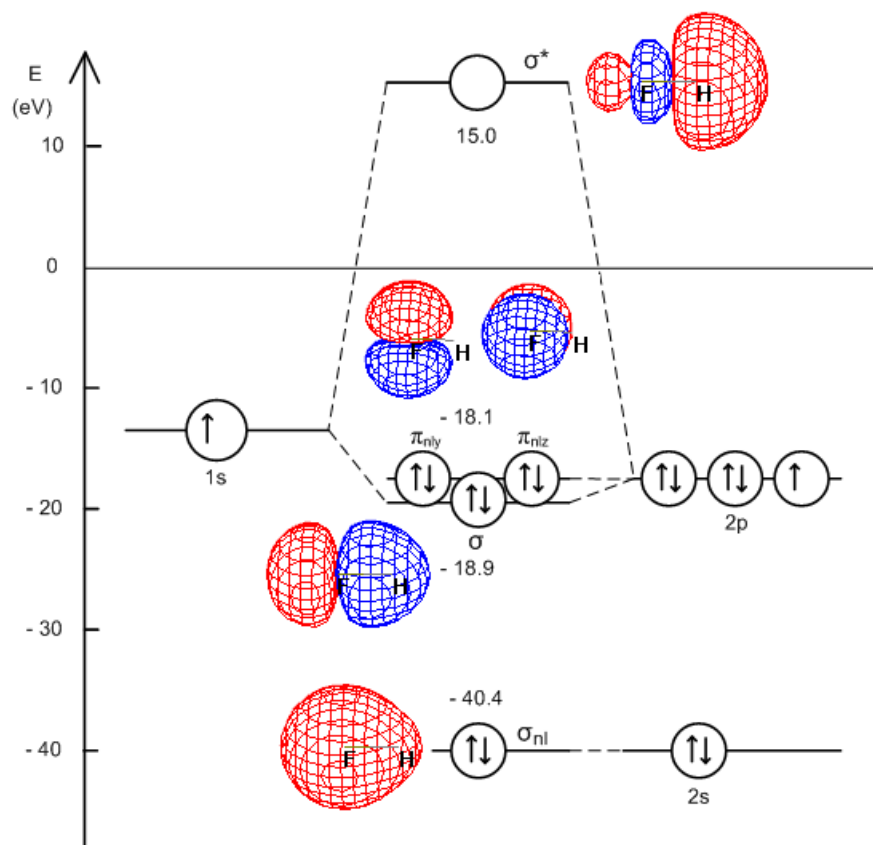
$$\psi_2 = b\phi_A - a\phi_B$$

$$a > b$$

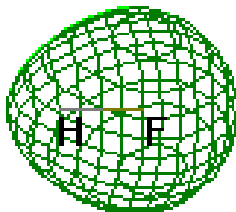
A orbital ligante tem ψ_1 maior contribuição de ϕ_A

Molécula de HF

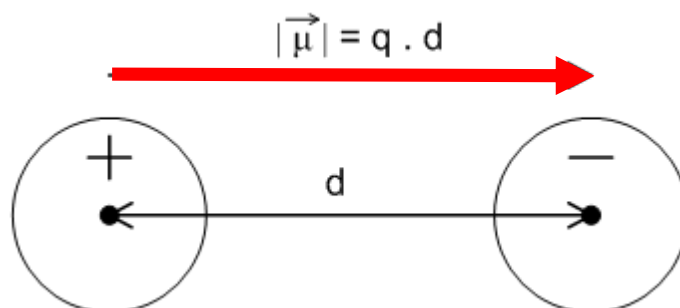




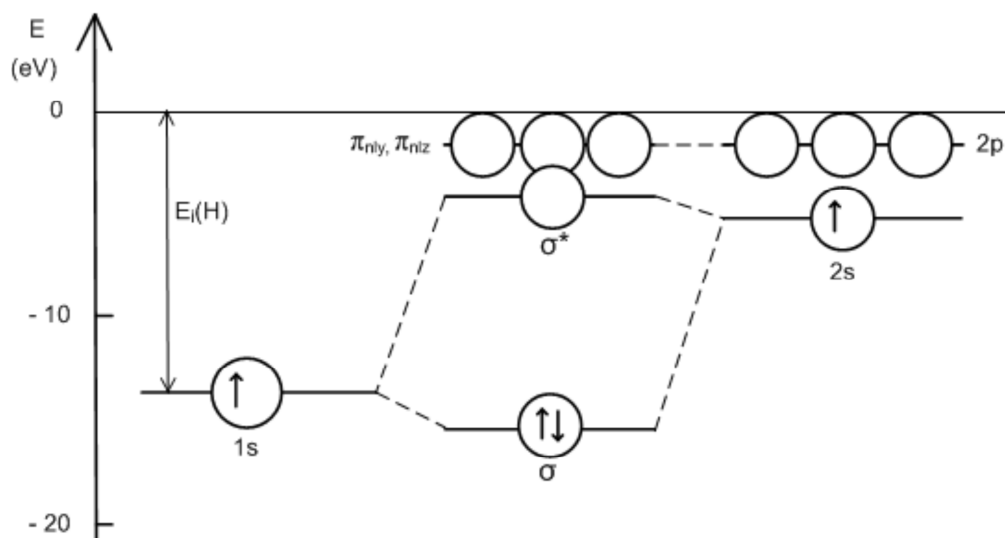
Densidade eletrónica da molécula de HF (HyperChem 5.0)



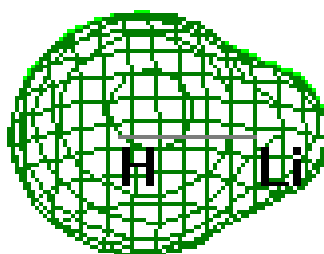
Momento dipolar



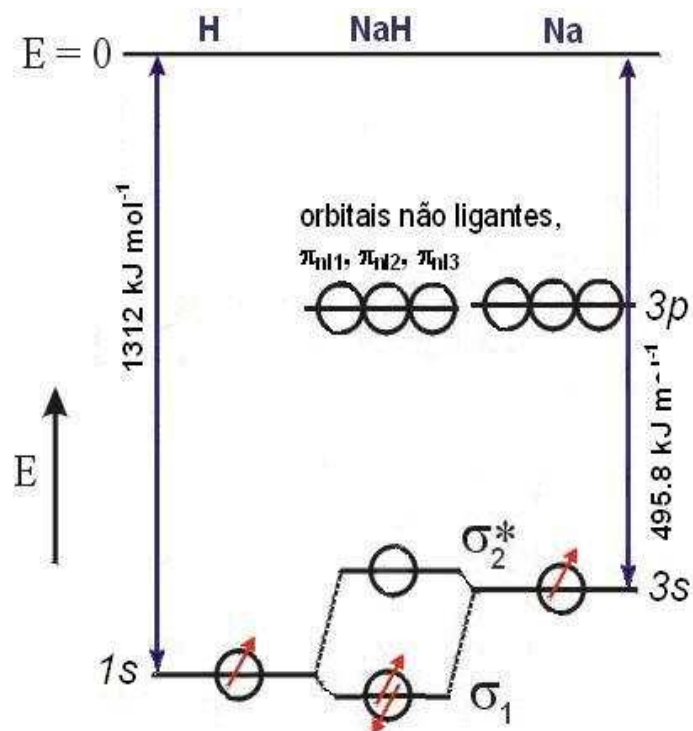
Molécula de Hidreto de Lítio, LiH



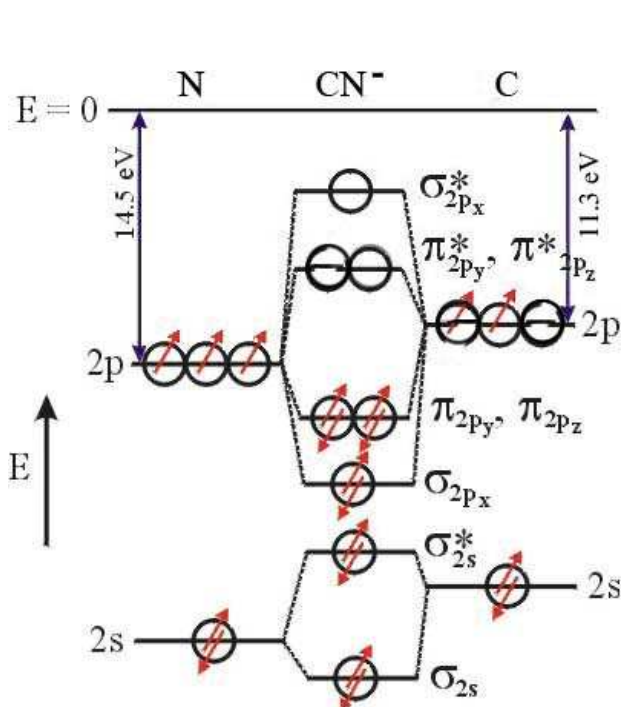
Densidade eletrónica da molécula de LiH (HyperChem 5.0)



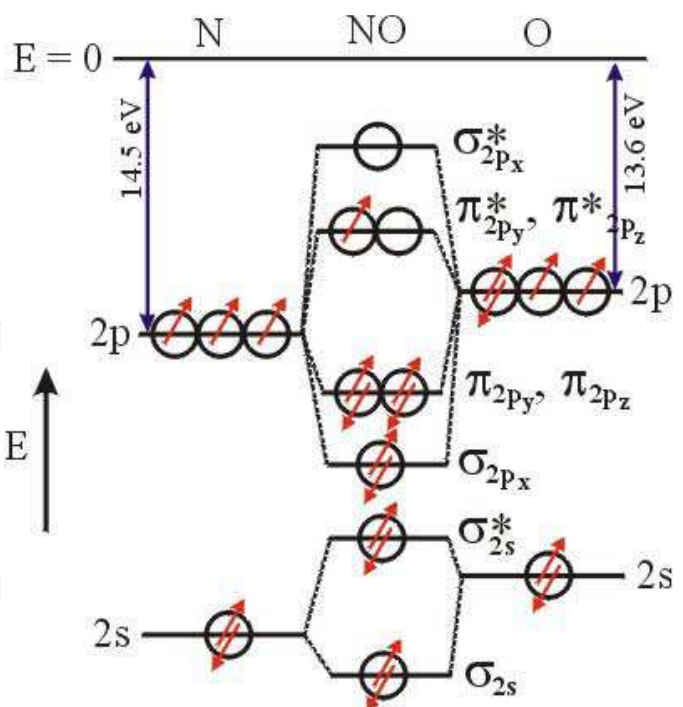
Hidreto de Sódio, NaH



Íon Cianeto CN^-



Óxido de Azoto, NO



CARÁCTER IÓNICO DA LIGAÇÃO

Fracção de carácter iónico r

$$r = \mu / \mu_i$$

% de carácter iónico (%ci)

$$\%ci = r \times 100 \%$$

-**Hannay & Smith** (ajuste de valores experimentais de %ci vs. $|\chi_A - \chi_B|$ com polinómio do 2º grau)

$$\%ci = 16|\chi_A - \chi_B| + 3.5|\chi_A - \chi_B|^2$$

- **L. Pauling** (ajuste com função exponencial)

$$\%ci = 100 \left(1 - e^{-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{2}} \right)$$

Diferença de electronegatividades, momento dipolar e fracção de carácter iónico dos halogenetos de hidrogénio.

	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta\chi$	1.9	0.9	0.7	0.4
μ / D	1.82	1.08	0.82	0.44
%ci	43	17	11	5

Influência da diferença de electronegatividades na energia de ligação de moléculas diatómicas heteronucleares

Ligação	Energia kJ/mol	Ligação	Energia kJ/mol
C-C	345	Si-Si	222
F-F	155	Cl-Cl	240
C-F	485	Si-F	565
C-Cl	327	Si-Cl	381
C-Br	285	Si-Br	310
C-I	213	Si-I	234

A energia de ligação heteronuclear A-B é maior do que a média das energias de ligação homonucleares A-A e B-B

Nova definição de electronegatividade (L. Pauling)

$$|\chi_A - \chi_B| \propto \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} \times E_{B-B}}}$$