

Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada

e

M.I. em Eng. Química e
Bioquímica

Aula 6

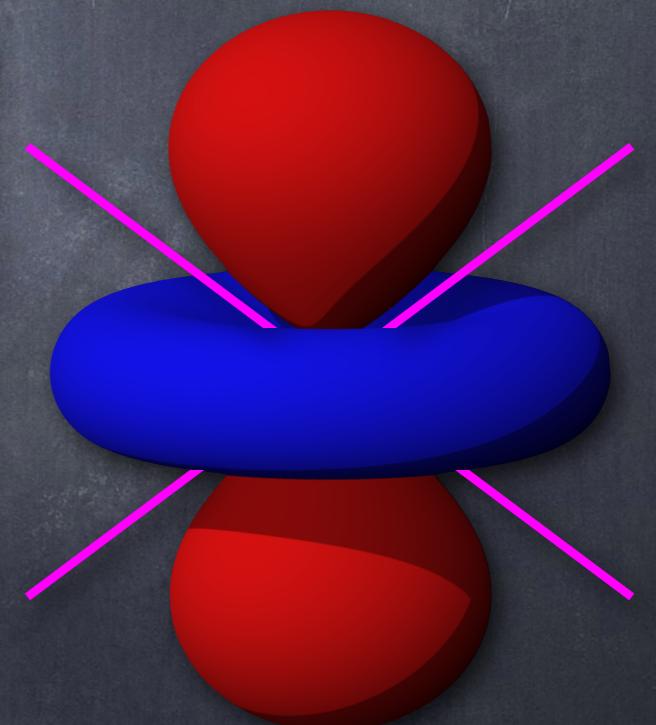
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Por último, quando $n = 3$ e $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$, pelo que teremos cinco orbitais do tipo d (neste caso $3d$). Abaixo, apresenta-se a expressão para a função $3d_{z^2}$ ($m_l = 0$), bem como a sua representação tridimensional.

$$\psi(3d_{z^2}) = \left(\frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 e^{-r/3} \right) \left(\frac{\sqrt{5}((3z^2 - r^2)/r^2)}{4\sqrt{\pi}} \right)$$

- As duas superfícies nodais são duas cónicas, como representado, bidimensionalmente, na figura ao lado.
- O toroide central deve-se à sobreposição de lóbulos no plano xy , com o mesmo sinal da função de onda.

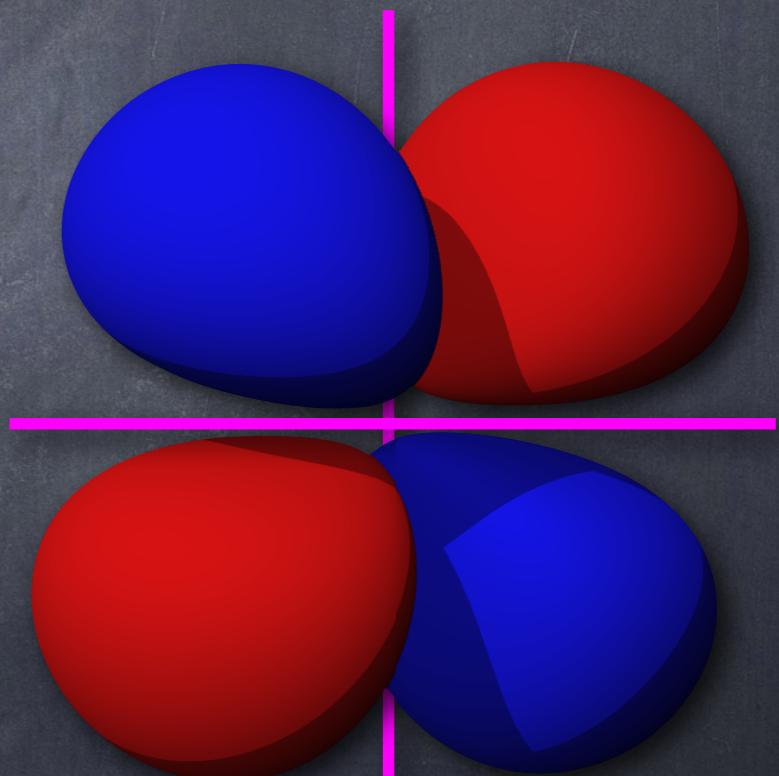


$3d_{z^2}$ ($m_l = 0$)

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

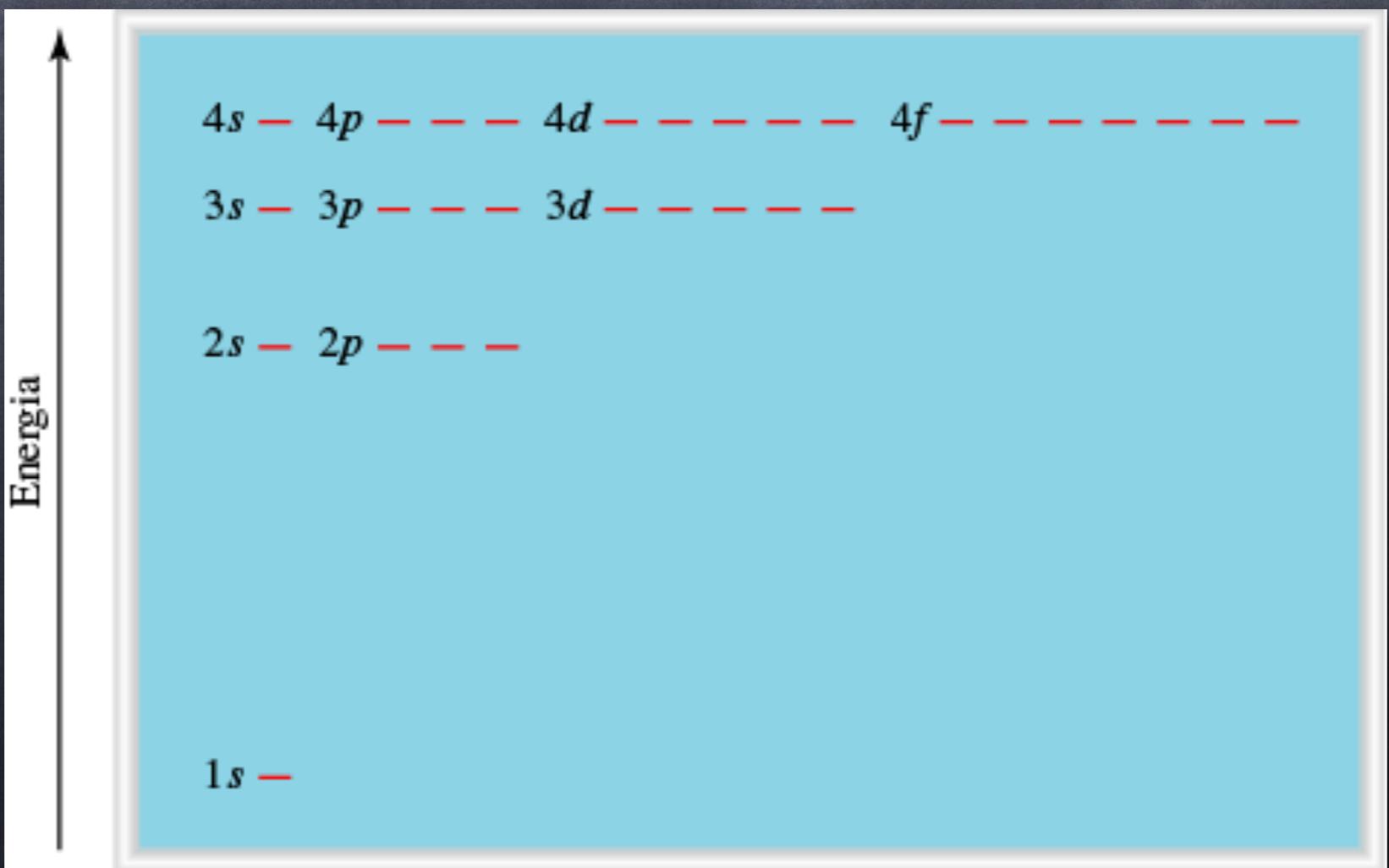
- As restantes funções, para $n = 3$ e $l = 2$, são $m_l = -2, -1, +1, +2$, são designadas como, respetivamente, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ e $3d_{xy}$. Abaixo, apresenta-se apenas uma destas orbitais, porque são todas semelhantes, apenas duplamente polarizadas em diferentes eixos.
- Apresentam dois planos nodais, como marcado na figura.
- Resumindo, no terceiro nível energético no átomo de hidrogénio ($n = 3$) há um total de 9 orbitais atómicas, todas com a mesma energia.



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Na figura abaixo esquematiza-se os diferentes níveis energéticos no átomo de hidrogénio, até ao nível 4, que terá um total de 16 orbitais atómicas. Apesar do número elevado de funções (número de funções em cada nível = n^2), só há 4 estados energéticos diferentes.



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

• Átomos polieletrónicos.

- Como referimos antes, devido à **correlação de movimentos entre partículas** (no caso dos átomos, falamos apenas de **correlação de movimentos eletrónicos**, visto o núcleo ser a origem das coordenadas), não é possível resolver a equação de Schrödinger, de modo exato, para sistemas com mais do que um eletrão.
- Contornamos esta dificuldade assumindo que **as soluções da equação de Schrödinger para átomos polieletrónicos são idênticas às obtidas para o átomo de hidrogénio**.

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

• Átomos polieletrónicos.

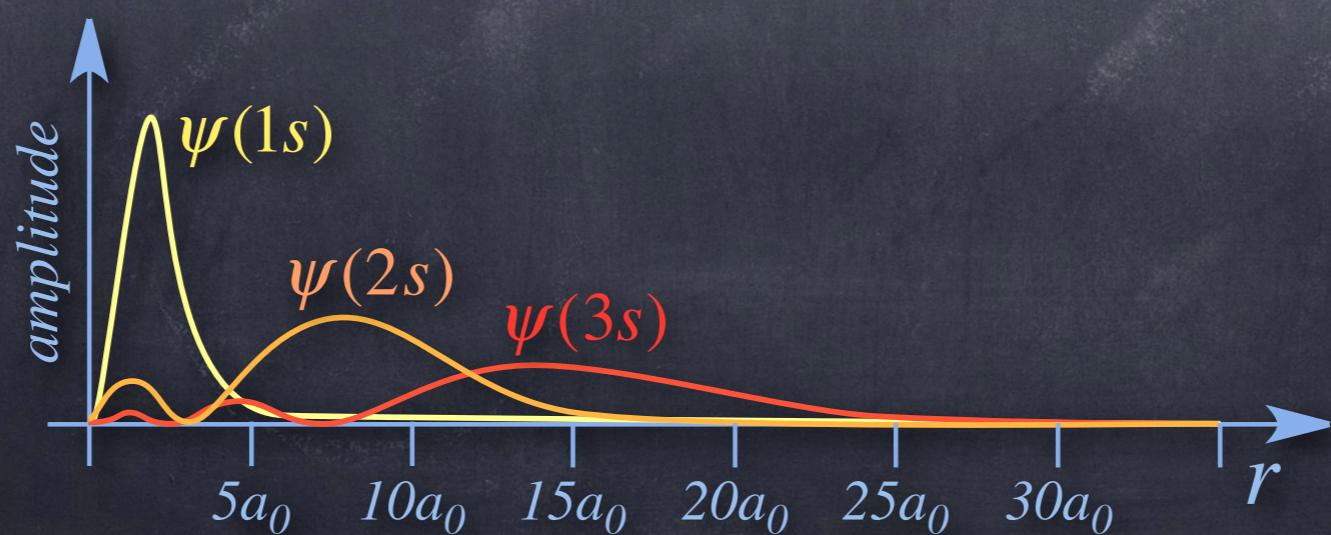
- As soluções obtidas pela resolução da equação de Schrödinger para átomos polieletrónicos são idênticas às obtidas para o átomo de hidrogénio.
- As distâncias médias aos centros dos átomos alteram-se (diminuem), reflectindo o aumento da carga nuclear.
- Os eletrões dos níveis mais altos, sentem a carga nuclear reduzida devido à blindagem pelos eletrões do cerne (eletrões dos níveis mais próximos do núcleo) dos átomos.

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

• Átomos polieletrónicos.

- A degenerescência energética, existente dentro de cada nível no átomo de hidrogénio, desaparece. Isto acontece devido à chamada penetrabilidade das orbitais atómicas.
- Veja-se, por exemplo, os gráficos relativos às três primeiras orbitais *s*, no átomo de hidrogénio (*1s*, *2s* e *3s*).

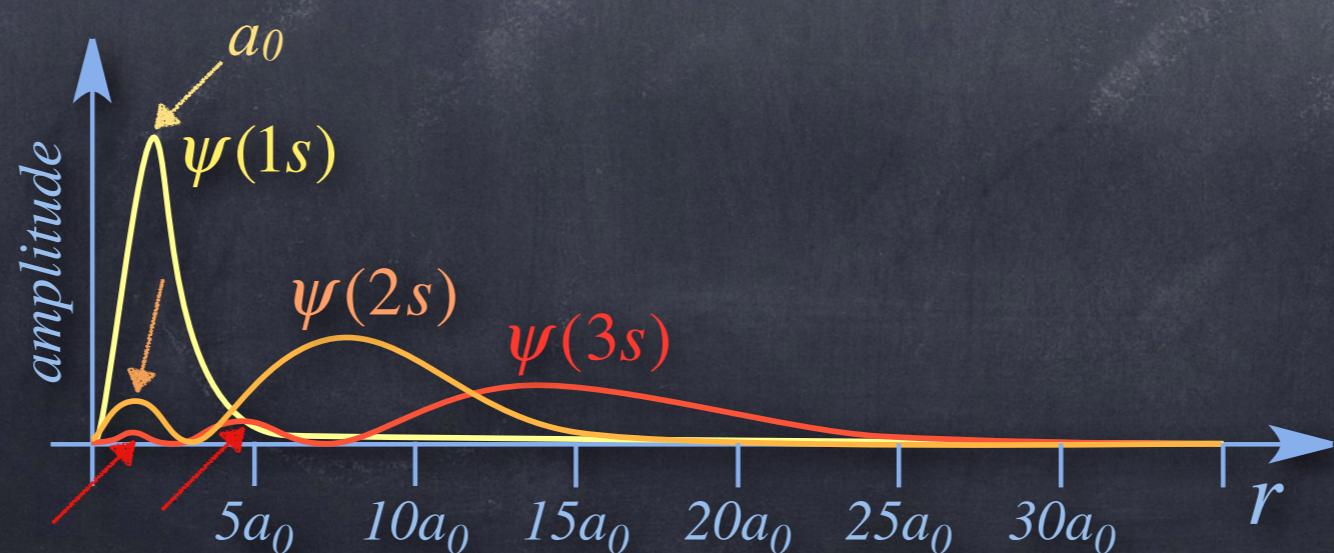


Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

• Átomos polieletrónicos.

- Veja-se, por exemplo, os gráficos relativos às três primeiras orbitais s , no átomo de hidrogénio ($1s$, $2s$ e $3s$).
- Percebe-se que as funções com maior n estão, em média, mais longe do **núcleo**, como esperado, mas apresentam máximos muito perto do núcleo, ficando mais perto do que o raio de Bohr.

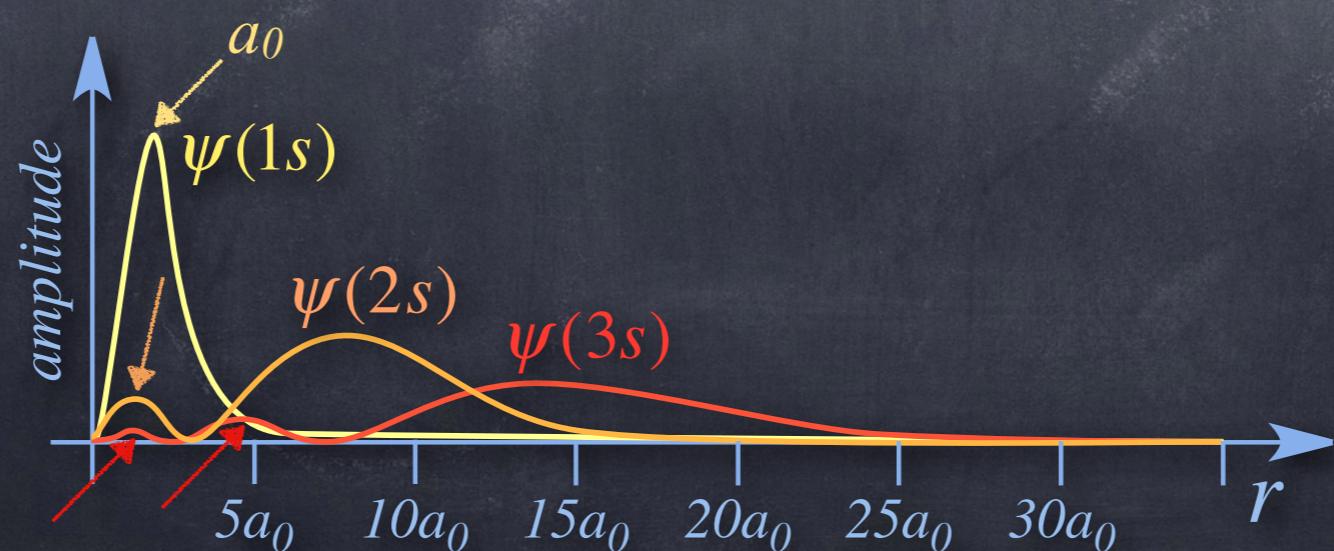


Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

• Átomos polieletrónicos.

- Ou seja, os **eletrões** nestas orbitais, têm uma probabilidade relativamente importante de se encontrarem perto do núcleo, logo sentindo maior carga nuclear efetiva.
- O resultado é a compactação destas orbitais, fazendo com que tenham uma distância média mais próxima do **núcleo**.

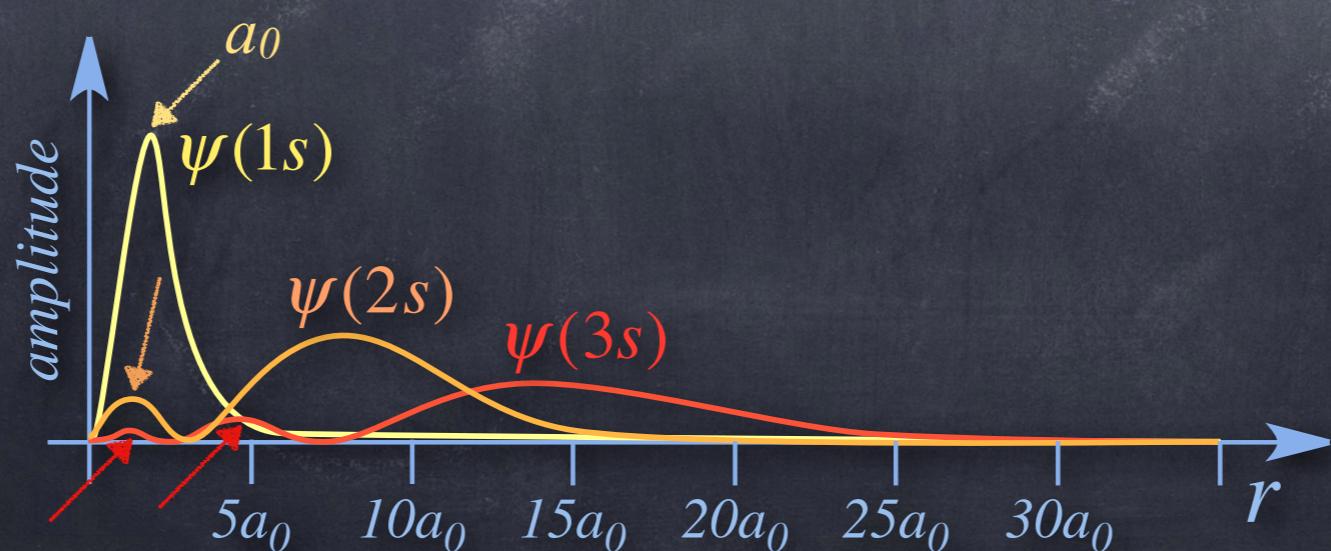


Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

• Átomos polieletrónicos.

- Repare-se que este fenómeno não acontece no átomo de hidrogénio, porque só há um eletrão. Logo, se este eletrão estiver na função $3s$, não há carga eletrónica mais perto do núcleo. Por outro lado, nos átomos polieletrónicos, com os níveis mais baixos ocupados, o fenómeno torna-se importante, porque quanto maior penetrabilidade tiver a função, menos energética será.

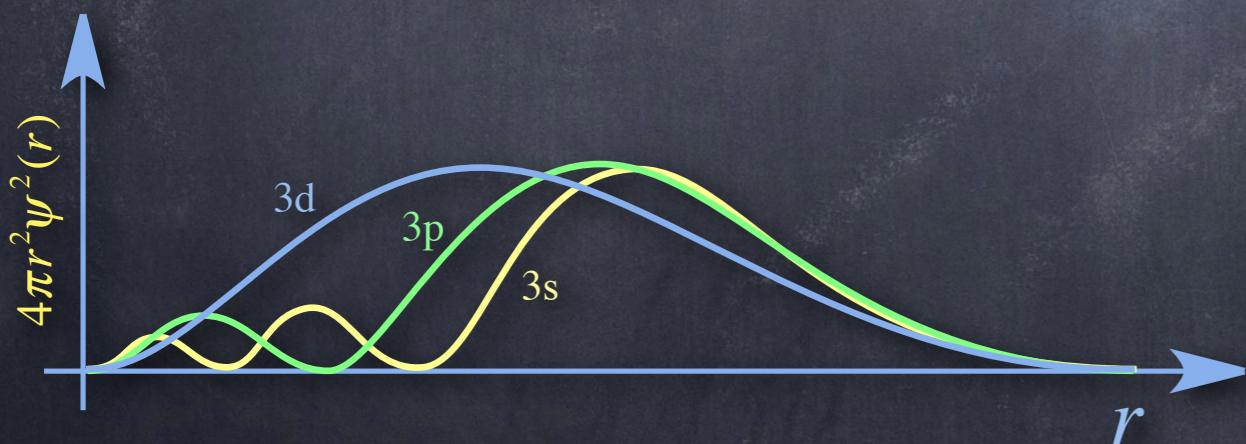


Teoria atómica

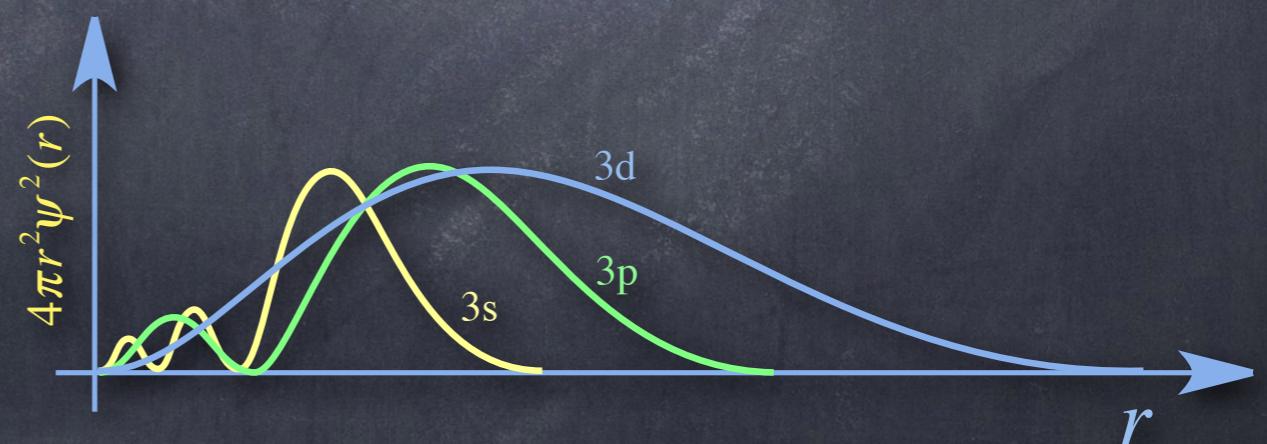
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Átomos polieletrónicos.
- O efeito é claro quando comparamos os gráficos abaixo:

Orbitais do terceiro nível para o átomo de hidrogénio.



Orbitais do terceiro nível para o átomo de sódio.



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

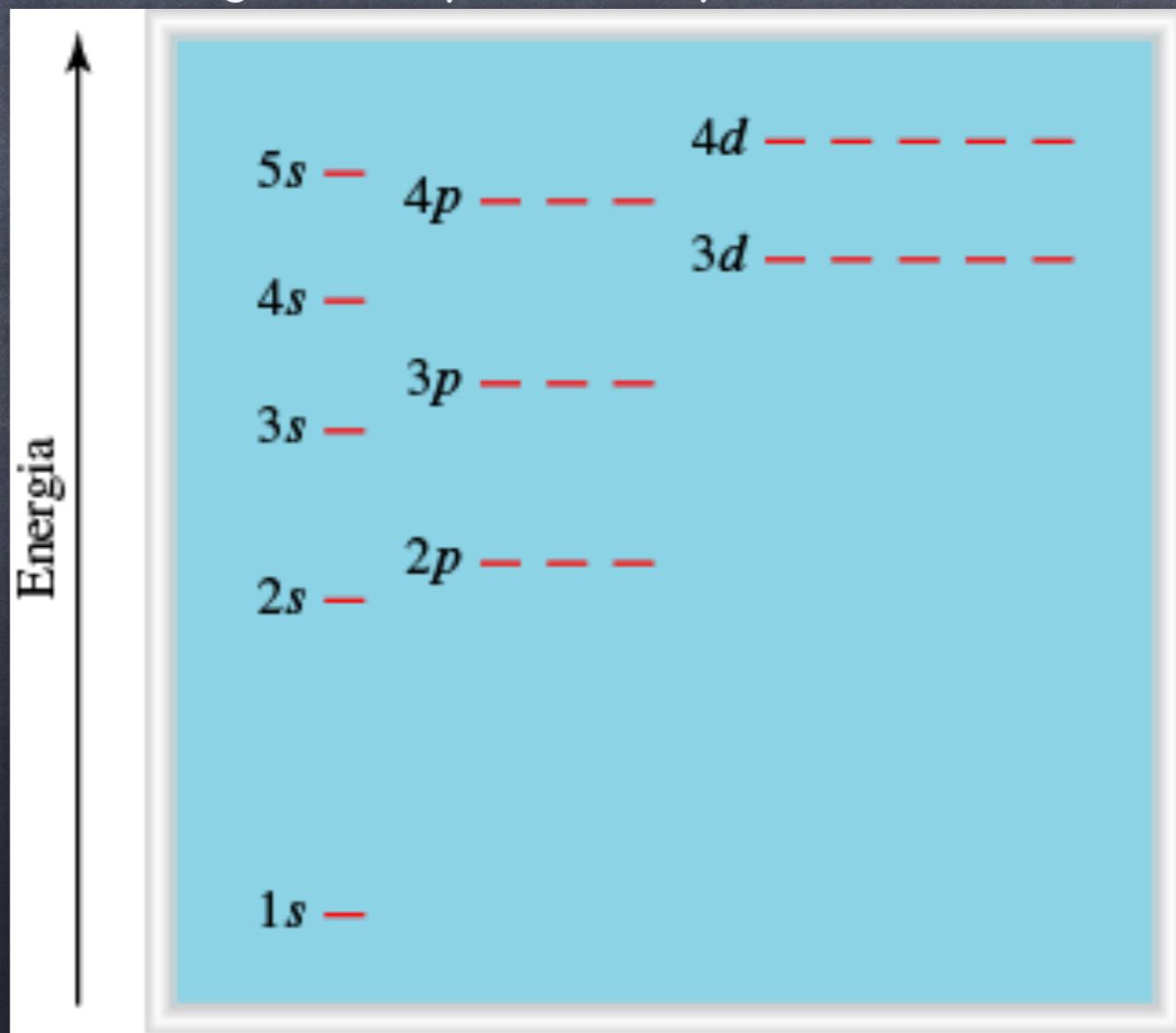
● Átomos polieletrónicos.

- A degenerescência energética pode tornar-se tão importante que altera a posição relativa de algumas orbitais com número quânticos principais (n) diferentes. Assim, a orbital $4s$, que no átomo de hidrogénio possui energia mais elevada do que todas as orbitais do nível $n = 3$, nos átomos polieletrónicos possui energia mais baixa do que as orbitais $3d$. Da mesma forma, a orbital $5s$ é menos energética do que as orbitais $4d$.
- No próximo slide apresenta-se um diagrama geral, até ao nível energético 5:

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Diagrama de energias para átomos polieletrónicos.
Compare com o diagrama equivalente para o átomo de hidrogénio.



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

• Átomos polieletrónicos.

- Quando discutimos os níveis energéticos no átomo de hidrogénio, não necessitámos de falar do seu preenchimento, visto existir um único eletrão. No entanto, nos átomos polieletrónicos, será necessário percebermos como os diversos eletrões se distribuem pelas várias funções existentes.
- Nos próximos slides apresentamos uma série de regras para preenchimento das orbitais. No entanto, antes disso, temos de saber quantos eletrões pode comportar cada função atómica.
- Quando introduzimos os números quânticos, falámos dos números que resultam diretamente da resolução da equação de Schrödinger (n , l , m_l), mas falámos também do número quântico de spin (m_s).

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

• Átomos polieletrónicos.

- Quando introduzimos os números quânticos, falámos dos números que resultam diretamente da resolução da equação de Schrödinger (n, l, m_l), mas falámos também do número quântico de spin (m_s).
- No entanto, este número não foi utilizado durante a discussão do átomo de hidrogénio, visto existir apenas um eletrão. Agora, com dois ou mais eletrões, este número quântico passa a ser muito importante, pois cada orbital espacial, definida por uma combinação única de n, l, m_l , pode ter associado um de dois números possíveis para m_s . De facto, como o spin eletrónico (s) tem o valor $1/2$, $m_s = -1/2$ (β) e $+1/2$ (α), cada função espacial existe na forma de duas funções de spin (α e β).

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

• Átomos polieletrónicos.

- Ou seja, cada função espacial existe na forma de duas funções de spin (α e β).
- Por outras palavras, cada orbital espacial pode comportar dois eletrões, desde que um deles tenha spin α e o outro tenha spin β .
- Esta afirmação é conhecida como princípio de exclusão de Pauli (Wolfgang Pauli, 1925), tendo a seguinte enunciação mais correcta:
- Num átomo polieletrónico, dois eletrões não podem possuir os 4 números quânticos iguais.

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

• Átomos polieletrónicos.

- Princípio de exclusão de Pauli (Wolfgang Pauli, 1925), tem a seguinte enunciação:
- Num átomo polieletrónico, dois eletrões não podem possuir os 4 números quânticos iguais.
- A partir de agora podemos distribuir os eletrões num átomo polieletrónico, conhecendo o diagrama de energias que vimos antes (ver slide seguinte), e sabendo que cada função espacial (*s, p, d, f, etc.*) pode comportar dois eletrões.
- Vejamos as regras e princípios necessários:

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

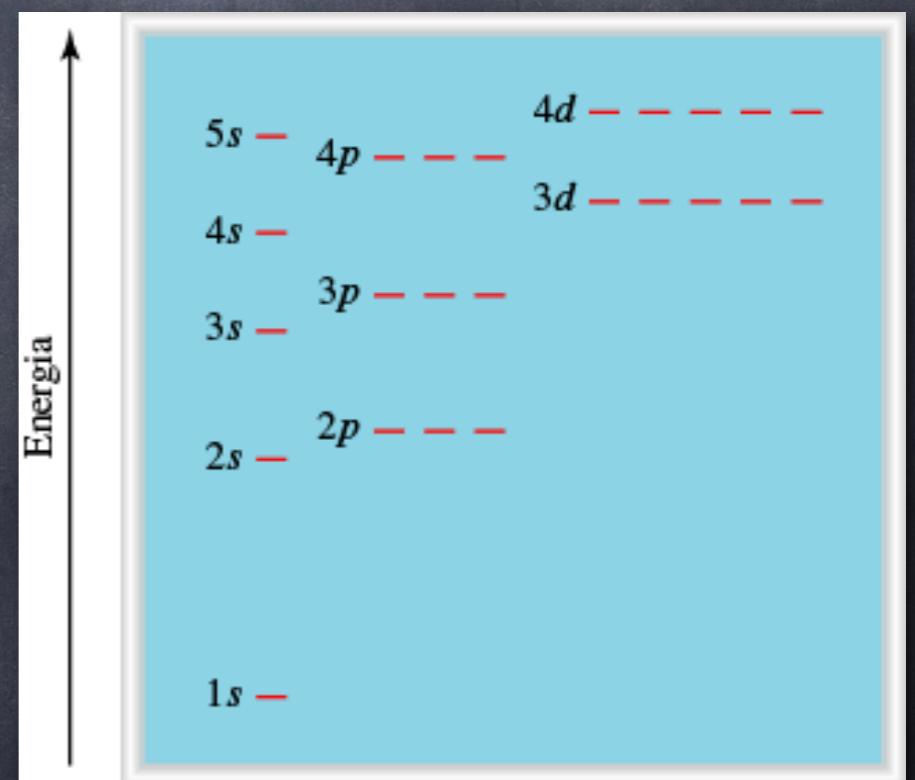
- Átomos polieletrónicos.

Regras e princípios para preenchimento de orbitais

1- Princípio de energia mínima: No estado fundamental os eletrões ocupam as orbitais de menor energia.

2- Princípio de exclusão de Pauli: Não podem existir 2 eletrões com os 4 números quânticos iguais. Isto implica que cada orbital espacial pode ter um máximo de 2 eletrões, com números quânticos de spin diferentes.

3- Regra de Hund: A configuração eletrónica de menor energia é a que contém a máxima multiplicidade. $(2S+1)$



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

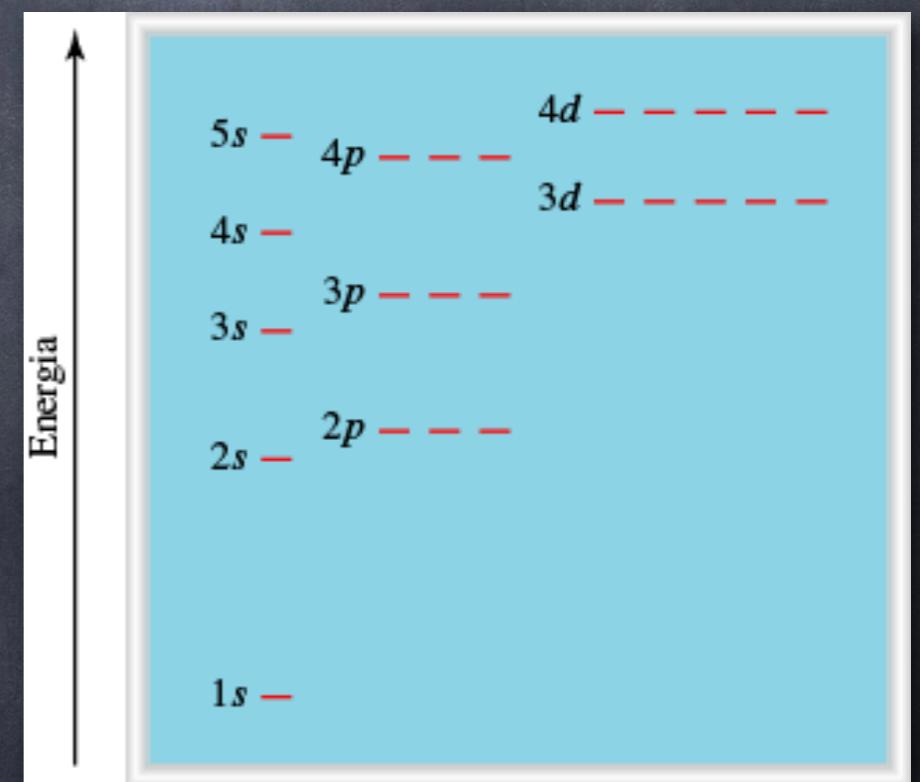
● Átomos polieletrónicos (preenchimento de orbitais).

1- Princípio de energia mínima: No estado fundamental os eletrões ocupam as orbitais de menor energia.

2- Princípio de exclusão de Pauli: Não podem existir 2 eletrões com os 4 números quânticos iguais. Isto implica que cada orbital espacial pode ter um máximo de 2 eletrões, com números quânticos de spin diferentes.

3- Regra de Hund: A configuração eletrónica de menor energia é a que contém a máxima multiplicidade. $(2S+1)$

4- Regra de Madelung: O preenchimento é feito por ordem de $n+l$. No caso de igual valor de $n+l$, a orbital com menor valor de n é preenchida primeiro. (Excepções Cr, Cu)



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

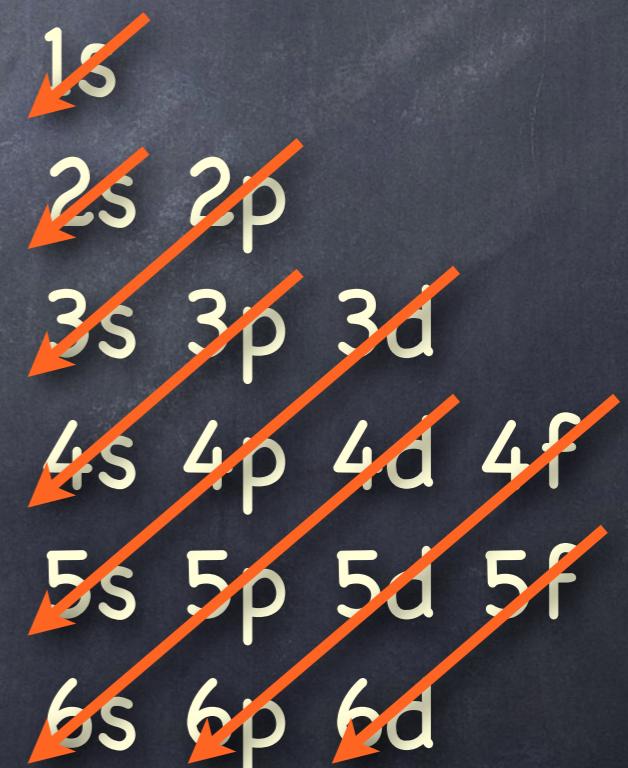
• Átomos polieletrónicos (preenchimento de orbitais).

1- Princípio de energia mínima: No estado fundamental os eletrões ocupam as orbitais de menor energia.

2- Princípio de exclusão de Pauli: Não podem existir 2 eletrões com os 4 números quânticos iguais. Isto implica que cada orbital espacial pode ter um máximo de 2 eletrões, com números quânticos de spin diferentes.

3- Regra de Hund: A configuração eletrónica de menor energia é a que contém a máxima multiplicidade.
 $(2S+1)$

4- Regra de Madelung: O preenchimento é feito por ordem de $n+l$. No caso de igual valor de $n+l$, a orbital com menor valor de n é preenchida primeiro.
(Excepções Cr, Cu)



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

● Átomos polieletrónicos (preenchimento de orbitais).

- 1- Princípio de energia mínima: No estado fundamental os eletrões ocupam as orbitais de menor energia.
 - 2- Princípio de exclusão de Pauli: Não podem existir 2 eletrões com os 4 números quânticos iguais. Isto implica que cada orbital espacial pode ter um máximo de 2 eletrões, com números quânticos de spin diferentes.
 - 3- Regra de Hund: A configuração eletrónica de menor energia é a que contém a máxima multiplicidade. ($2S+1$)
 - 4- Regra de Madelung: O preenchimento é feito por ordem de $n+l$. No caso de igual valor de $n+l$, a orbital com menor valor de n é preenchida primeiro.*
(Excepções Cr, Cu)**
- * Orbitais com menor $n+l$ sentem maior efeito da carga nuclear. Por isso as orbitais $4s$ são, em regra, preenchidas antes das orbitais $3d$.
- ** Orbitais d todas semi-preenchidas ou preenchidas dão estabilidade adicional.

Teoria atómica

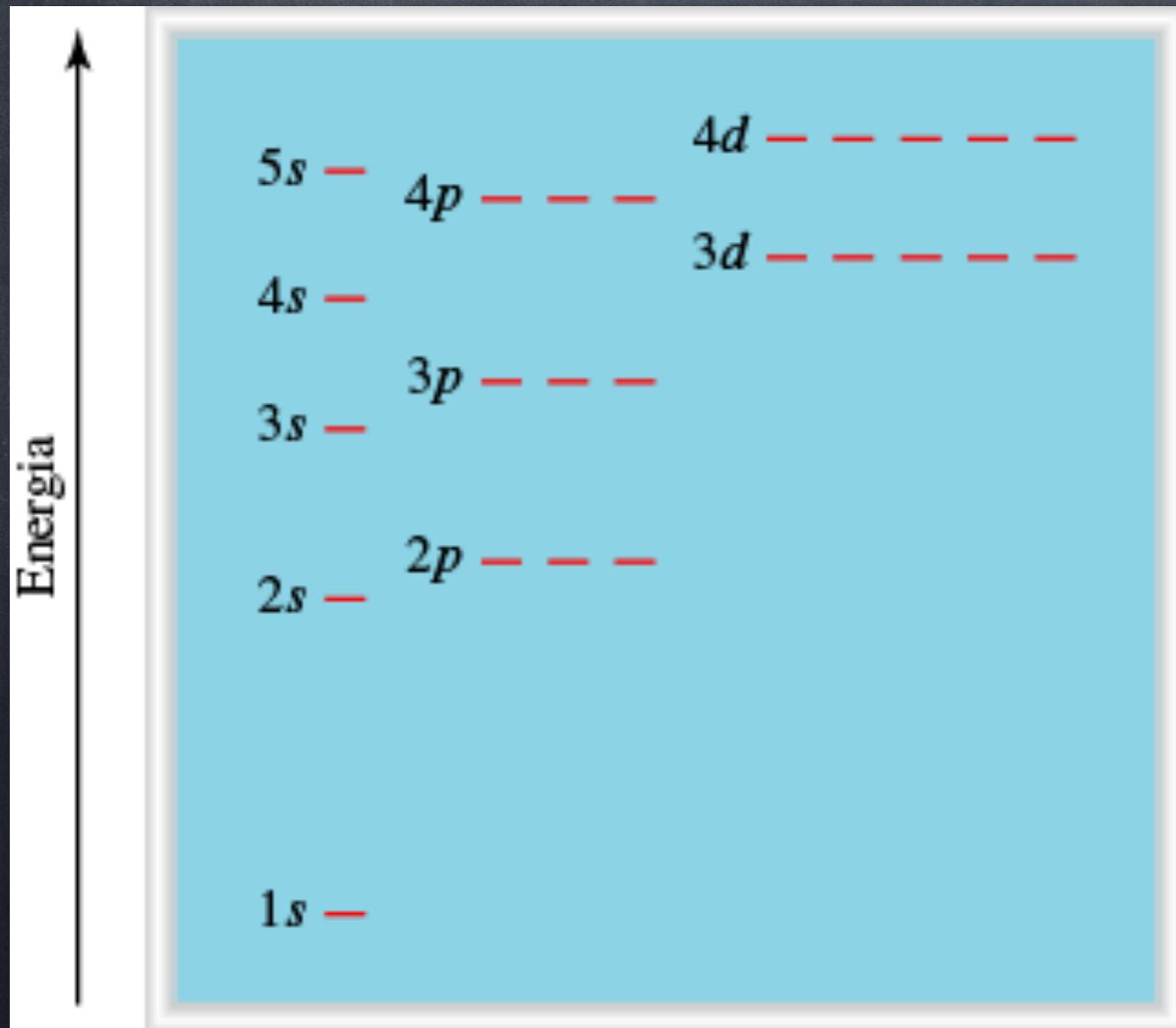
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

● Átomos polieletrónicos.

- A teoria de Schrödinger, hoje vulgarmente conhecida como **teoria quântica**, permitiu resolver todas as inconsistências da teoria de Bohr, pois permite prever uma **distribuição eletrónica nos elementos não hidrogenóides** (mais do que um eletrão) que **explica totalmente os espectros de riscas** desse tipo de elementos químicos (a teoria de Bohr não permite sub-níveis de energia em cada nível principal, prevendo **espectros demasiado simples**) e, ao mesmo tempo, permitiu racionalizar totalmente a **distribuição de elementos na tabela periódica**, outro ponto em que a teoria de Bohr também falhava totalmente.
- Analisemos então a **distribuição de elementos na tabela periódica**, relacionando-a com a **configuração eletrónica** de cada um deles:

Propriedades atómicas e moleculares

- Distribuição eletrónica em alguns átomos polieletrónicos, no estado fundamental.



H (1e ⁻):	1s ¹
He (2e ⁻):	1s ²
Li (3e ⁻):	1s ² 2s ¹
Be (4e ⁻):	1s ² 2s ²
B (5e ⁻):	1s ² 2s ² 2p ¹
C (6e ⁻):	1s ² 2s ² 2p ¹ 2p ¹
N (7e ⁻):	1s ² 2s ² 2p ¹ 2p ¹ 2p ¹
O (8e ⁻):	1s ² 2s ² 2p ² 2p ¹ 2p ¹
F (9e ⁻):	1s ² 2s ² 2p ² 2p ² 2p ¹
Ne (10e ⁻):	1s ² 2s ² 2p ² 2p ² 2p ²

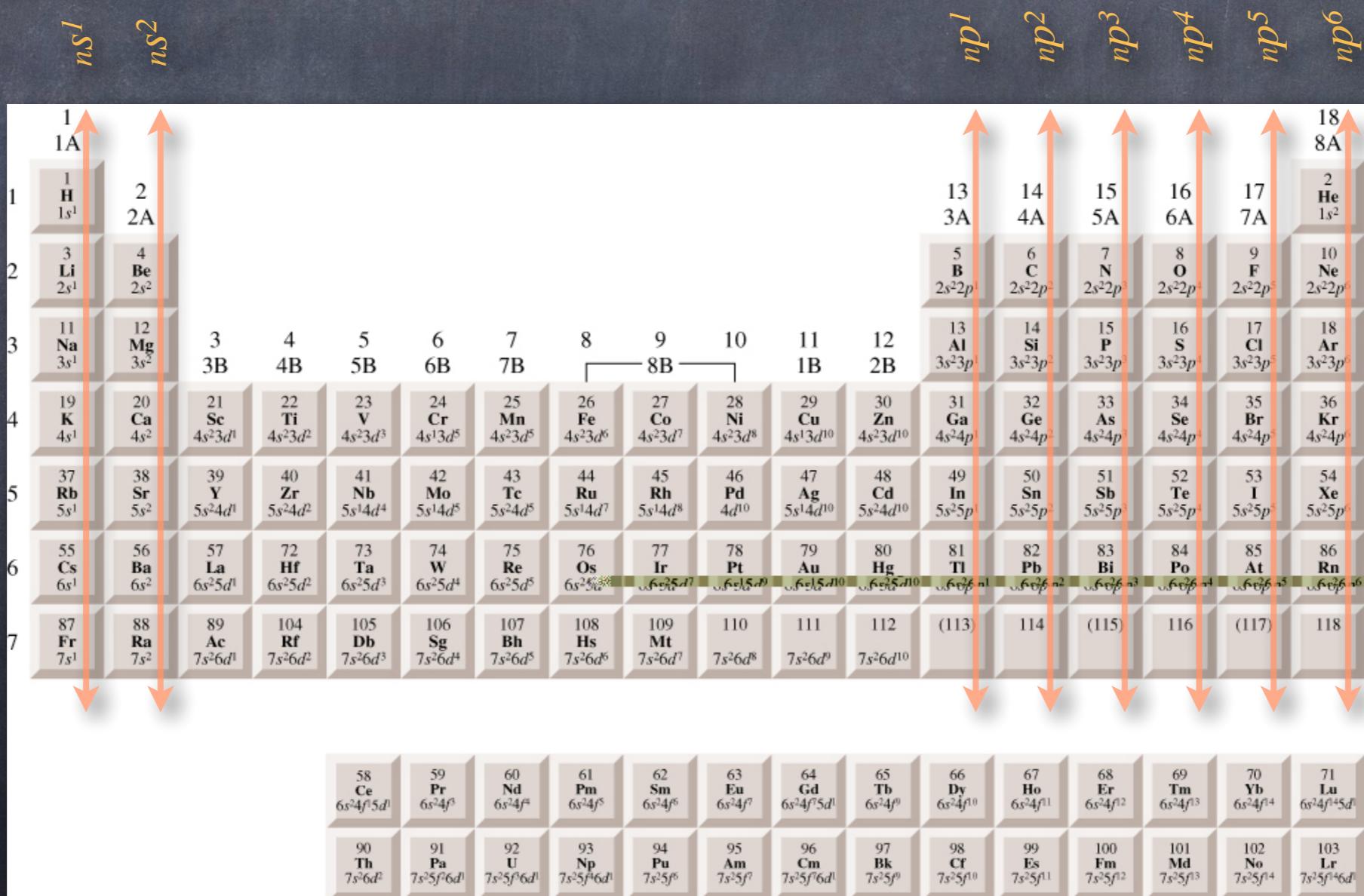
Propriedades atómicas e moleculares

(Elementos dos 1º, 2º e 3º Períodos)

MAIN GROUP ELEMENTS		MAIN GROUP ELEMENTS						
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
1 H 1.0079 – 259 0.32 – 253 2.1 1s ¹								2 He 4.0026 – 272 ¹⁾ 0.93 – 269, 1s ²
3 Li 6.941 180 1.23 1342 1.0 (He) 2s ¹	4 Be 9.01218 1278 0.90 2970 ²⁾ 1.5 (He) 2s ²	5 B 10.81 2079 0.80 2550 ³⁾ 2.0 (He) 2s ² 2p ¹	6 C 12.011 3652 ³⁾ 0.77 4827 2.5 (He) 2s ² 2p ²	7 N 14.0067 – 210 0.74 – 196 3.0 (He) 2s ² 2p ³	8 O 15.9994 – 218 0.73 – 183 3.5 (He) 2s ² 2p ⁴	9 F 18.9984 – 220 0.72 – 188 4.0 (He) 2s ² 2p ⁵	10 Ne 20.1179 – 249 0.71 – 246 (He) 2s ² 2p ⁶	
11 Na 22.98977 98 1.54 883 0.9 (Ne) 3s ¹	12 Mg 24.305 649 1.36 1090 1.2 (Ne) 3s ²	13 Al 26.98154 660 1.18 2467 1.5 (Ne) 3s ² 3p ¹	14 Si 28.0855 1410 1.11 2355 1.8 (Ne) 3s ² 3p ²	15 P 30.97376 44 ⁴⁾ 1.06 280 ⁴⁾ 2.1 (Ne) 3s ² 3p ³	16 S 32.06 113 1.02 445 2.5 (Ne) 3s ² 3p ⁴	17 Cl 35.453 – 101 0.99 – 35 3.0 (Ne) 3s ² 3p ⁵	18 Ar 39.948 – 189 0.98 – 186 (Ne) 3s ² 3p ⁶	

Propriedades atómicas e moleculares

- Organização dos elementos na tabela periódica em função da configuração do nível de valência atómico.



Propriedades atómicas e moleculares

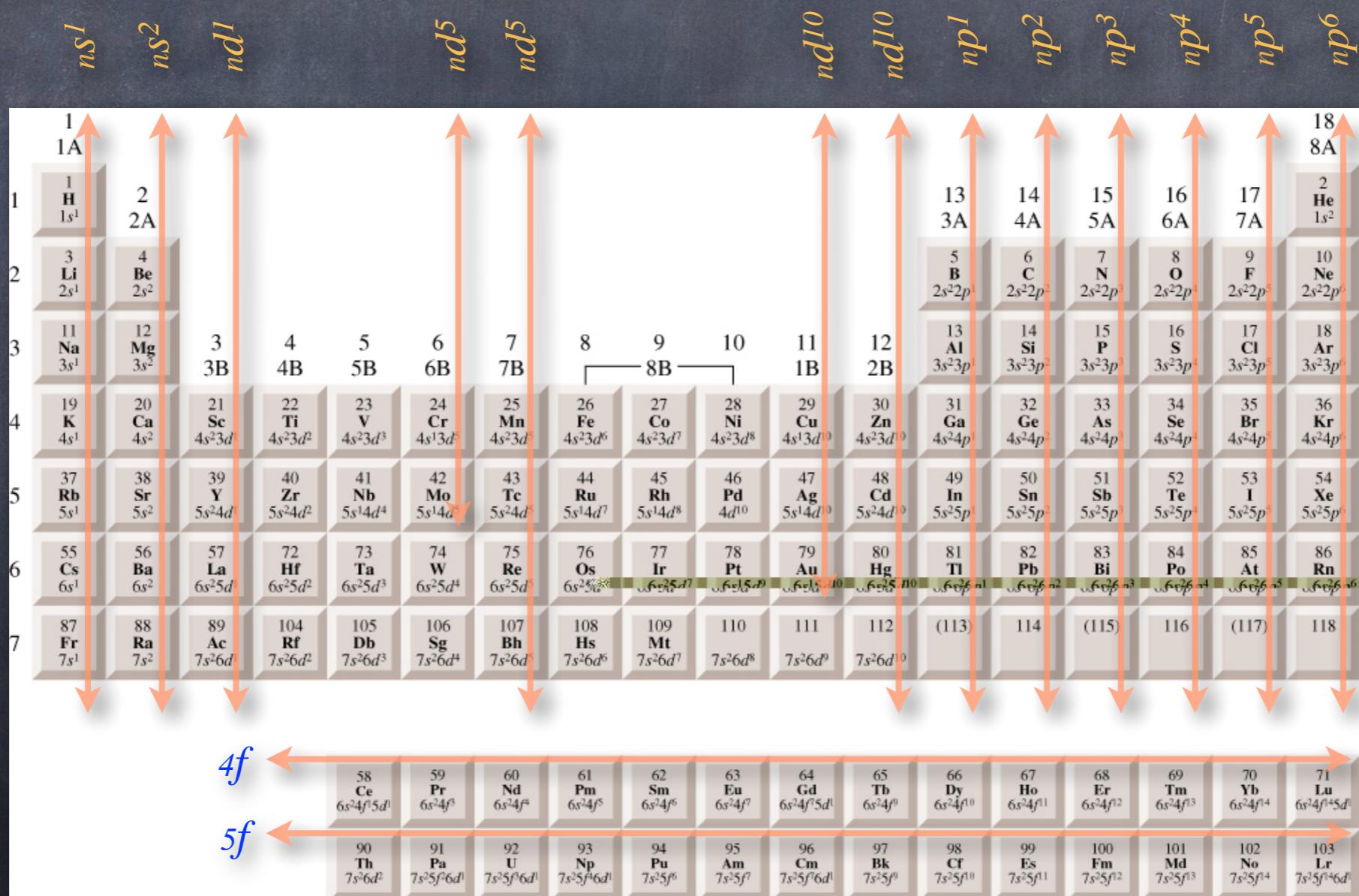
(Elementos de transição)

TRANSITION ELEMENTS

III	IV	V	VI	VII	VIII				I	II
21 Sc 44.9559	22 Ti 47.88	23 V 50.9414	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	
1539 1.44	1660 1.32	1890 1.22	1857 1.18	1244 1.17	1535 1.17	1495 1.16	1453 1.15	1083 1.17	419 1.25	
2832 1.3	3287 1.5	3380 1.6	2672 1.6	1962 1.5	2750 1.8	2870 1.8	2732 1.8	2567 1.9	907 1.6	
(Ar) 4s ² 3d ¹	(Ar) 4s ² 3d ²	(Ar) 4s ² 3d ³	(Ar) 4s ¹ 3d ⁵	(Ar) 4s ² 3d ⁵	(Ar) 4s ² 3d ⁶	(Ar) 4s ² 3d ⁷	(Ar) 4s ² 3d ⁸	(Ar) 4s ¹ 3d ¹⁰	(Ar) 4s ² 3d ¹⁰	
39 Y 88.9059	40 Zr 91.22	41 Nb 92.9064	42 Mo 95.94	43 Tc* 98	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9055	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.41	
1523 1.62	1852 1.45	2468 1.34	2617 1.30	2172 1.27	2310 1.25	1965 1.25	1554 1.28	962 1.34	321 1.48	
3337 1.3	4377 1.4	4742 1.6	4612 1.8	4877 1.9	3900 2.2	3727 2.2	3140 2.2	2212 1.9	765 1.7	
(Kr) 5s ² 4d ¹	(Kr) 5s ² 4d ²	(Kr) 5s ¹ 4d ⁴	(Kr) 5s ¹ 4d ⁵	(Kr) 5s ¹ 4d ⁶	(Kr) 5s ¹ 4d ⁷	(Kr) 5s ¹ 4d ⁸	(Kr) 5s ⁰ 4d ¹⁰	(Kr) 5s ¹ 4d ¹⁰	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰	
57 La 138.9055	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.9665	80 Hg 200.59	
920 1.69	2227 1.44	2996 1.34	3410 1.30	3180 1.28	3045 1.26	2410 1.27	1772 1.30	1064 1.34	— 39 1.49	
3454 1.1	4602 1.3	5425 1.5	5660 1.7	5627 1.9	5027 2.2	4130 2.2	3827 2.2	3080 2.4	357 1.9	
(Xe) 6s ² 5d ¹	(Xe) 6s ² 4f ¹⁴ 5d ²	(Xe) 6s ² 4f ¹⁴ 5d ³	(Xe) 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴	(Xe) 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵	(Xe) 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶	(Xe) 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷	(Xe) 6s ¹⁴ f ¹⁴ 5d ⁹	(Xe) 6s ¹⁴ f ¹⁴ 5d ¹⁰	(Xe) 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	

Propriedades atómicas e moleculares

- Organização dos elementos na tabela periódica em função da configuração do nível de valência atómico.



Propriedades atómicas e moleculares

Resumindo:

- Determinados conjuntos de elementos apresentam propriedades semelhantes. Esses elementos são organizados em grupos.
- Ao longo dum período, organizam-se os elementos por ordem de números atómicos.
- A periodicidade das propriedades dos elementos (e dos compostos que eles formam) resultam da sua configuração eletrónica.
- Os elementos pertencentes ao mesmo grupo apresentam configurações semelhantes dos seus níveis de valência. As configurações dos seus níveis eletrónicos internos (core do átomo), são semelhantes às dos gases inertes (gases raros) que os precedem.

Classificação dos elementos

Alcalinos		Alcalino-terrosos										Halogéneos																																
1 1A	2 2A	Elementos representativos			Zinco Cádmio Mercúrio		Comportamento semelhante ao dos elementos do bloco p						18 8A	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He	10 Ne	18 Ar																							
1 H	2 Be	Gases nobres			Lantanídeos		13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
3 Li	4 Mg	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	11 Na	12 Mg	13 3B	14 4B	15 5B	16 6B	17 7B	18 8B	19 1B	20 2B	21 3B	22 4B	23 5B	24 6B	25 7B	26 8B	27 1B	28 2B	29 3B	30 4B	31 5B	32 6B	33 7B	34 8B	35 1B	36 2B											
11 Na	12 Mg	13 K	14 Ca	15 Sc	16 Ti	17 V	18 Cr	19 Mn	20 Fe	21 Co	22 Ni	23 Cu	24 Zn	25 Ga	26 Ge	27 As	28 Se	29 Br	30 Kr	31 Rb	32 Sr	33 Y	34 Zr	35 Nb	36 Mo	37 Te	38 Ru	39 Rh	40 Pd	41 Ag	42 Cd	43 In	44 Sn	45 Sb	46 Te	47 I	48 Xe							
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Te	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Hf	59 Ta	60 W	61 Re	62 Os	63 Ir	64 Pt	65 Au	66 Hg	67 Tl	68 Pb	69 Bi	70 Po	71 At	72 Rn									
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Ts	112 (113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)	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

Propriedades dos elementos

• Raios atómicos.

- Os raios atómicos dos elementos no seu estado neutro dependem da carga nuclear efectiva a que os eletrões estão sujeitos.
- Os eletrões no nível de valência estão sujeitos a uma carga nuclear efectiva que é proporcional à diferença entre a carga nuclear e a carga dos eletrões do core do átomo.
- Átomos do mesmo período (mesmo nível de valência) possuem raios atómicos menores, à medida que aumenta o número atómico.

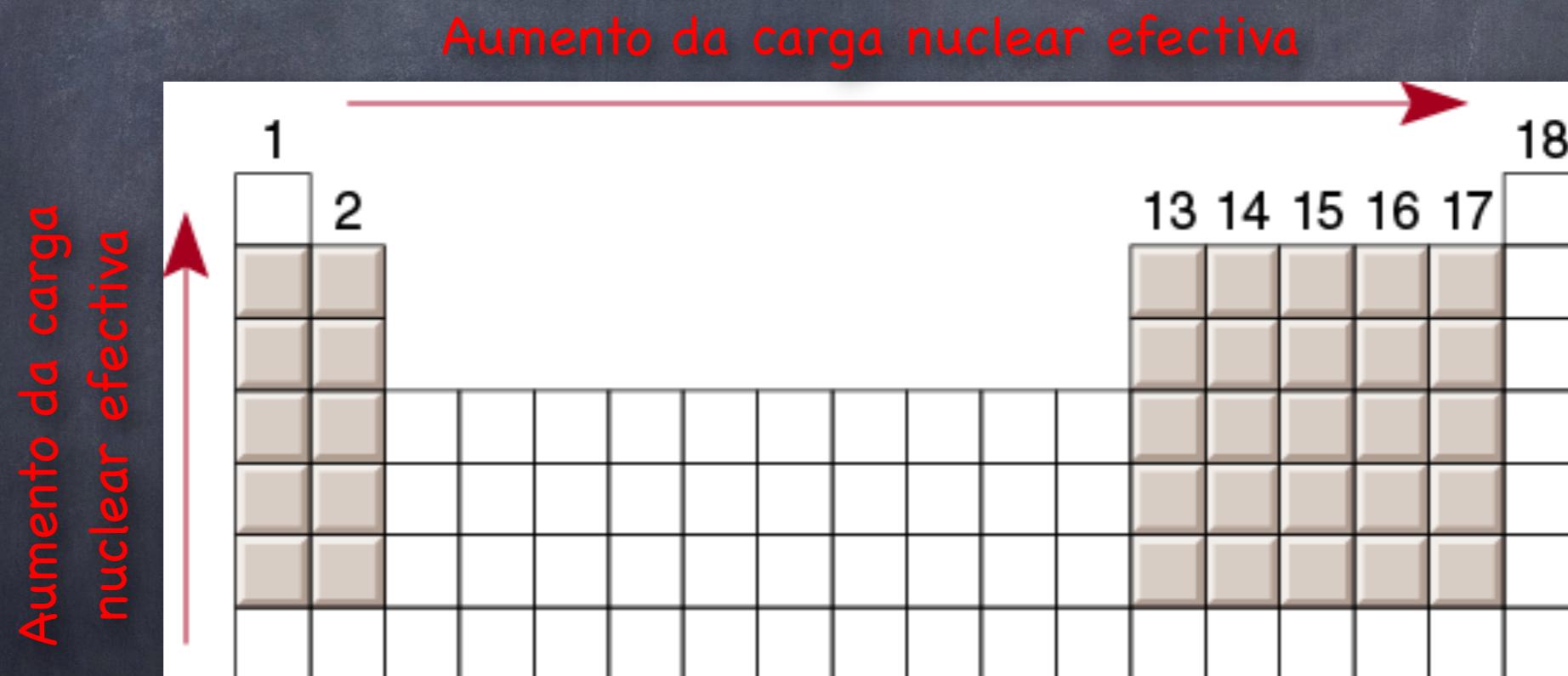
Propriedades dos elementos

- ⦿ Raios atómicos.

Elemento	Z	Core	Z_{ef}	Raio (pm)
Na	11	10	1	186
Mg	12	10	2	160
Al	13	10	3	143
Si	14	10	4	132

Propriedades dos elementos

- Raios atómicos.



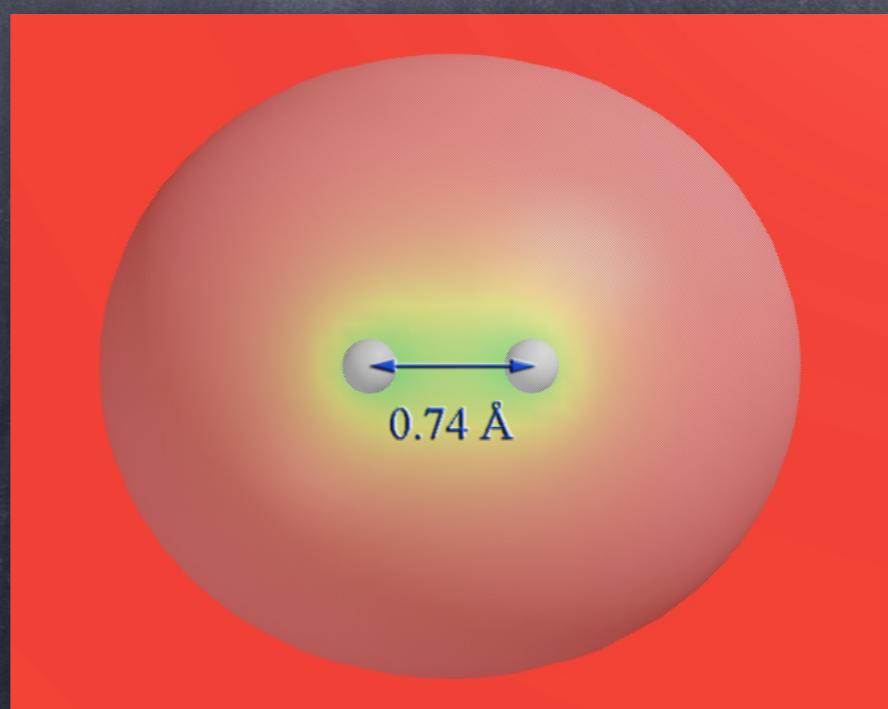
O raio atómico diminui com o aumento da carga nuclear efectiva

Propriedades dos elementos

- 🕒 Raios atómicos.
- 🕒 Como são medidos os raios atómicos?

O raio atómico é definido como metade da distância que separa dois núcleos numa molécula diatómica, unidos por uma ligação puramente covalente.

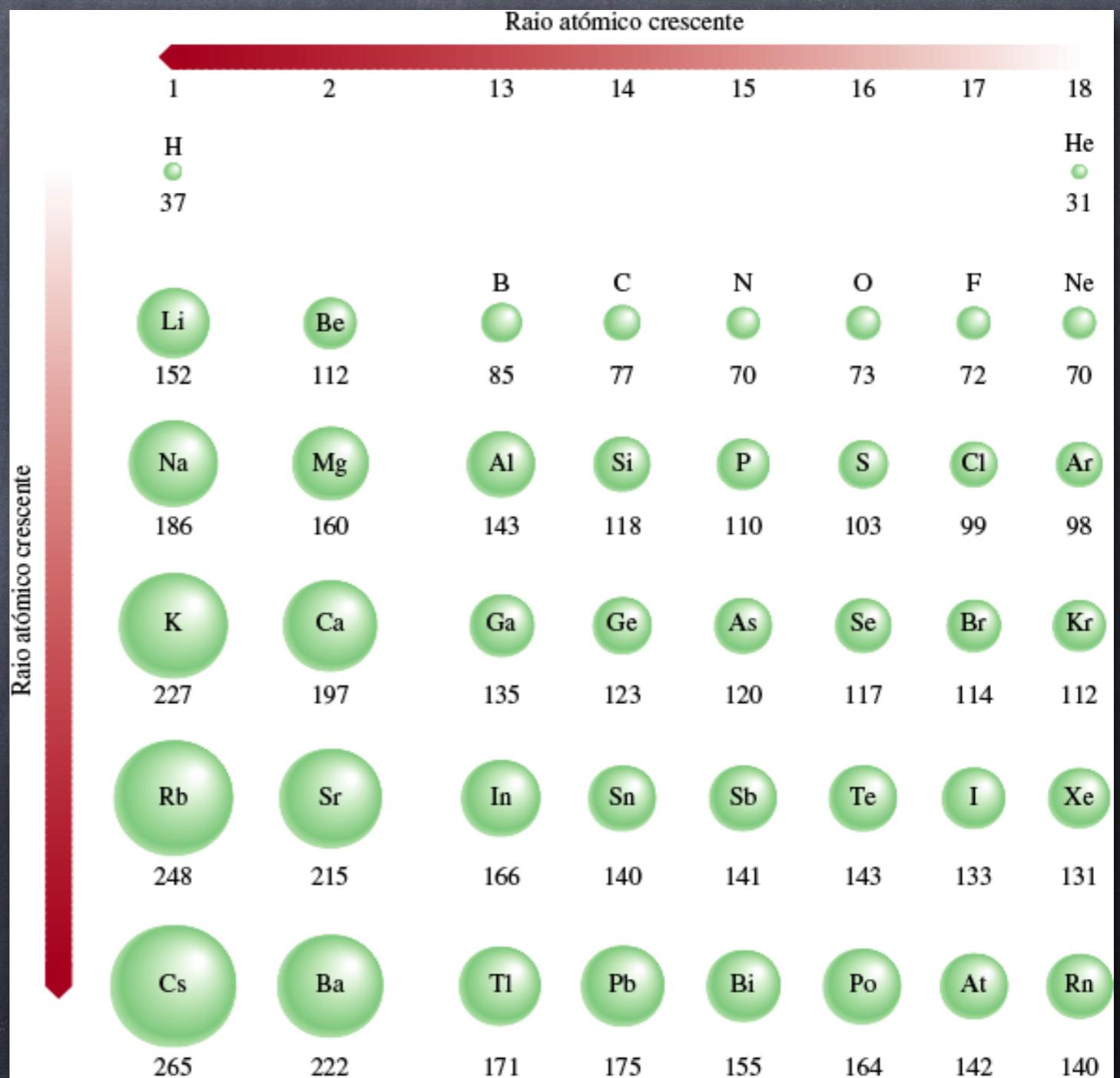
Molécula de hidrogénio



Raio atómico
= 0.37 Å
Isosuperfície
a 0.002 au (94.2%)

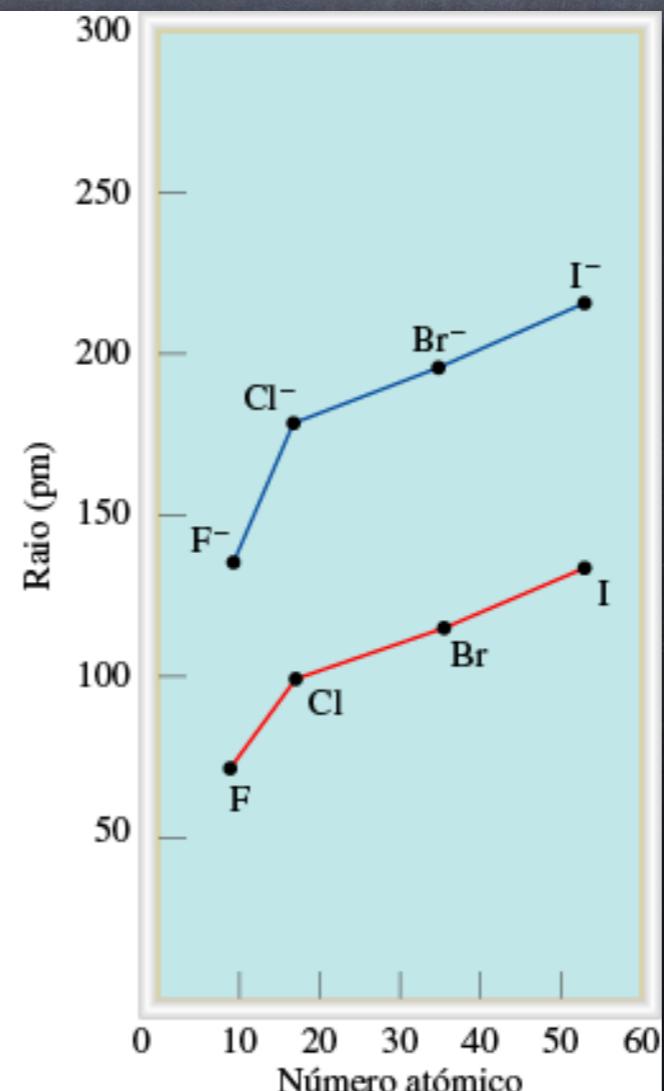
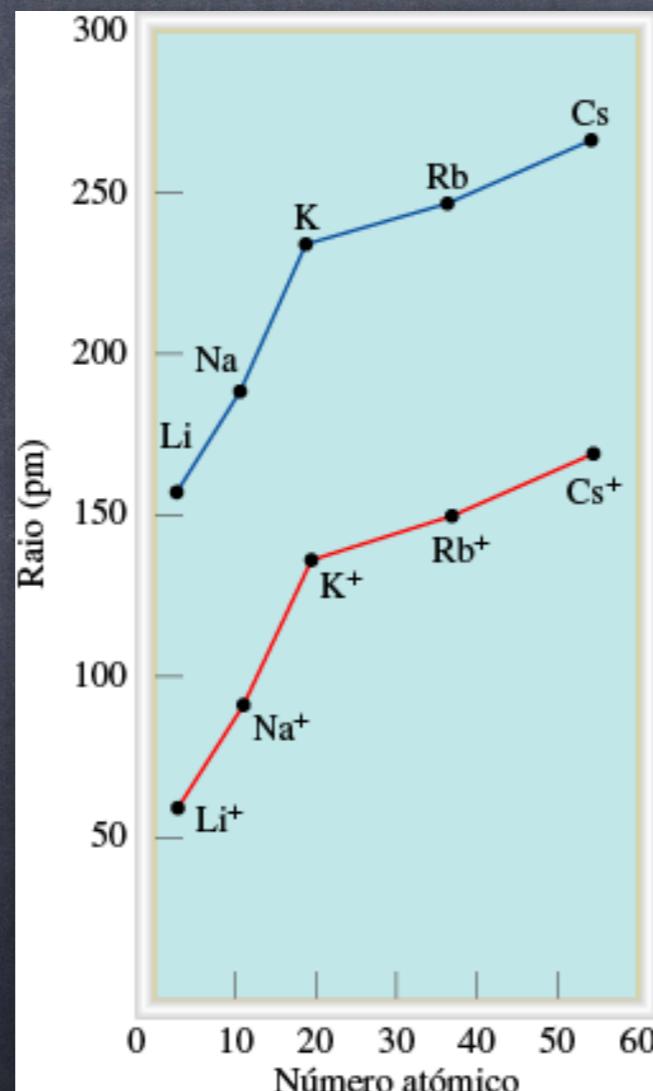
Propriedades dos elementos

🕒 Raios atómicos.(pm)



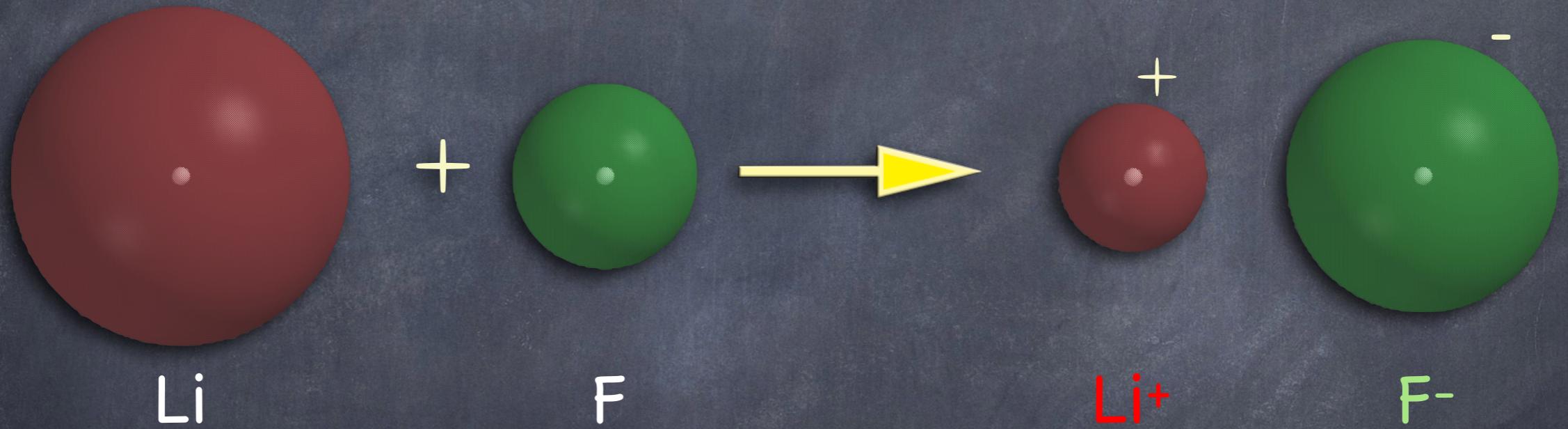
Propriedades dos elementos

- Comparação entre raios atómicos e raios iónicos.



Propriedades dos elementos

- Comparação entre raios atómicos e raios iónicos.



O catião é sempre mais pequeno do que o átomo a partir do qual se formou.

O anião é sempre maior do que o átomo a partir do qual se formou.

Propriedades dos elementos

Raios iónicos de alguns elementos.

