Química

Dualismo Onda - Corpúsculo

Nuclido

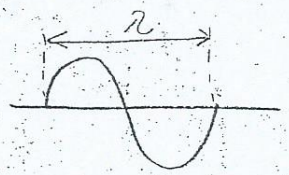
Número de massa (nº de neutrões e protões) ← 9

$^{9}_{4}Be$

Número Atómico (nº de electrões) ← 4

Grandezas que caracterizam um fenómeno ondulatório

<u>Comprimento de onda</u> (λ) - distância entre dois pontos consecutivos de igual fase de vibração



$1\ \mu m = 10^{-6}\ m$

$1\ nm = 10^{-9}\ m$

$1\ Å = 10^{-10}\ m$

$1\ pm = 10^{-12}\ m$

<u>Frequência</u> (ν) - número de vibrações ou ciclos completos por unidade de tempo

$1\ MHz = 10^{6}\ Hz$

$1\ GHz = 10^{9}\ Hz$

$1\ THz = 10^{12}\ Hz$

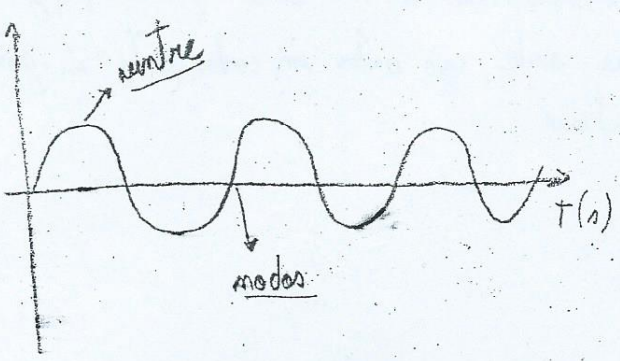
<u>Período</u> (T) - duração de um ciclo $\nu = \frac{1}{T}$ (SI: s)

<u>Número de Onda</u> - número de ciclos completos por unidade de comprimento (SI: m^{-1})

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

<u>Velocidade de Propagação</u> - velocidade com que a onda se propaga numa determinada direcção

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \qquad \lambda = cT$$



$c = \nu\lambda$

A frequência e o período são características de uma dada radiação, independentemente do meio.

O comprimento de onda depende do meio

Energia de uma radiação electromagnética

Energia de um fotão ou electrão ← $E = h \cdot \nu$ $\qquad$ $E = n \cdot h \cdot \nu$

h → Constante de Planck ($h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J.s)

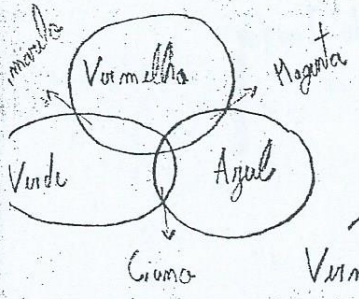
Espectro da Radiação Electromagnética

Energia →

Microondas ↔ Infravermelhos ↔ Radiação Visível ↔ Ultravioletas ↔ Raios X

Infravermelhos → Vermelho: $\lambda = 790$ nm, $\nu = 3{,}8 \times 10^{14}$ Hz

Ultravioletas → Violeta: $\lambda = 380$ nm, $\nu = 7{,}9 \times 10^{14}$ Hz



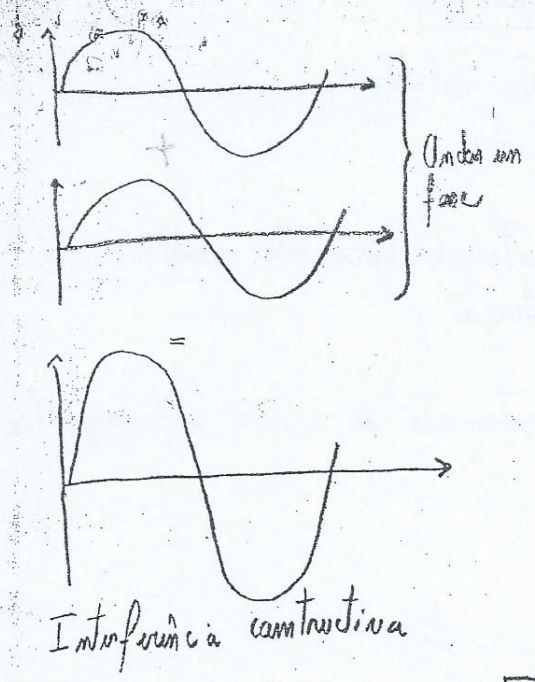
Vermelho / Alaranjado / Amarelo / Verde / Azul / Anil / Violeta

"(v a a v a a v)"

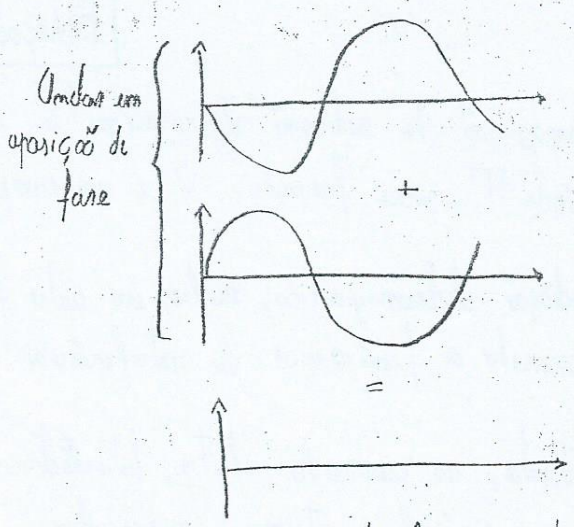
Interferência

A interferência é um fenómeno associado ao carácter ondulatório da radiação electromagnética.

A interferência de duas ondas que se propagam na mesma região do espaço dá origem a uma outra onda cujo valor em cada ponto é igual à soma algébrica dos valores das ondas que interferem.



Interferência construtiva



Interferência destrutiva

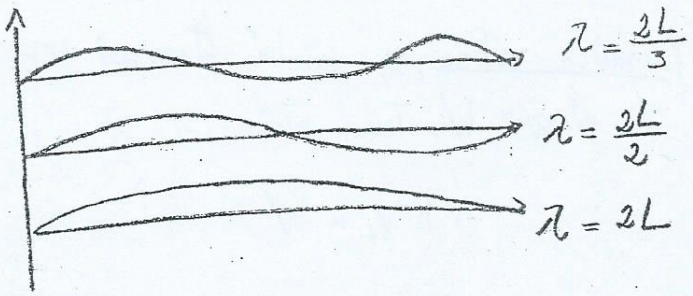
Ondas Estacionárias

A interferência de duas ondas que se propagam com a mesma velocidade mas em sentidos opostos dá origem a uma onda estacionária - onda em que, ao longo do tempo, os nodos e os ventres permanecem nas mesmas partes do espaço.

A existência de condições fronteiras para além de provocar a estacionaridade do fenómeno tem ainda uma outra consequência importante. As funções de onda que podem descrever o fenómeno não podem ser quaisquer; os seus comprimentos de onda dependem das condições físicas impostas (neste caso, a distância entre os pontos fixos) e só diferem uns dos outros através de um número inteiro:

$$\lambda = \frac{2L}{n} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

As soluções são, portanto discretas e não contínuas e caracterizadas pela única coisa que as distingue umas das outras - o número inteiro n, chamado número quântico.

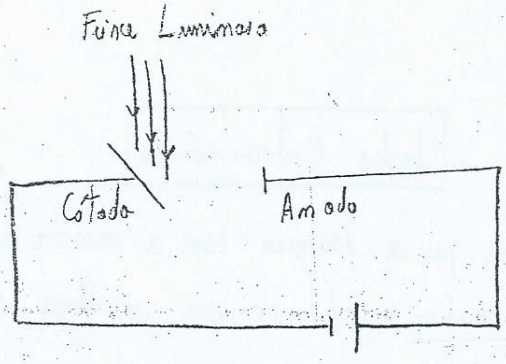


Radiação Electromagnética

A propagação da radiação electromagnética é um movimento ondulatório, e a ele se associa um período T, uma frequência ν e um comprimento de onda λ.

A radiação electromagnética, mostra, em certos fenómenos, comportamento tipicamente ondulatório. São disso exemplo os fenómenos de interferência luminosa e de difracção.

No entanto, no conhecido efeito fotoeléctrico, já o comportamento da radiação electromagnética só é racionalizável em termos corpusculares.



Verificou-se que:

A emissão de electrões da placa depende da frequência da radiação incidente e não da intensidade da fonte

O número de electrões ejectados é proporcional à intensidade luminosa

A emissão é imediata após a incidência da radiação mesmo para baixas intensidades luminosas

Um electrão está ligado ao metal pela energia W que tem de ser fornecida ao metal para permitir a libertação deste. A energia cinética do electrão ejectado é tal que:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = E_{fotão} - W$$

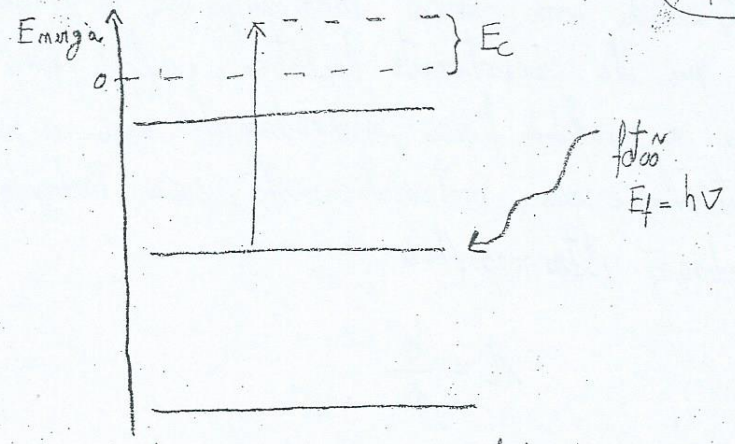
$$E_c = h\nu - W$$

Abaixo de uma <u>frequência crítica</u>, ν_0, não há fotoemissão porque a energia $h\nu$ é insuficiente para "vencer" o potencial de extracção W. Temos então:

$$h\nu_0 = W$$

Química

$$E_f = W + E_c$$



Por outro lado, a intensidade luminosa será uma medida do número de quanta transportado pela radiação pelo que quanto maior ela for maior será o número de fotões emitidos por unidade de tempo.

A interpretação do efeito fotoelétrico sugere que a luz seja corpuscular e que a energia transportada por cada "corpúsculo" é $h\nu$. A estes corpúsculos, chamou Einstein, fotões.

Também noutros fenómenos, como a emissão de corpo negro a descrição corpuscular é a única compatível com os resultados obtidos.

Parece, assim, que os dois aspetos, corpuscular e ondulatório estão intimamente associados e que a descrição mais correta da radiação é dualística.

Dualismo Onda - Corpúsculo. Hipótese de de Broglie

$$E = h\nu \qquad\qquad E = mc^2$$

$$h\nu = mc^2$$

$$\Leftrightarrow h\frac{\cancel{c}}{\lambda} = mc^{\cancel{2}}$$

$$\Leftrightarrow \lambda = \frac{h}{mc} \qquad \lambda = \frac{h}{p} \Leftrightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}}$$

$$\Leftrightarrow$$

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

Fórmula análoga para corpúsculos

Hipótese de de Broglie

Partindo desta relação, válida para radiação electromagnética, de Broglie enunciou então a sua célebre hipótese de que este comportamento dualístico, verificado para a radiação electromagnética seria válido para toda a realidade física, nomeadamente para as entidades até aí identificadas como partículas e que, matematicamente, seria traduzido pela mesma relação encontrada para a radiação electromagnética:

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

Partículas Microscópicas - Electrão

Comportamento Corpuscular

A determinação da massa do electrão confere-lhe definitivamente um carácter corpuscular.

Comportamento Ondulatório

Os electrões convenientemente acelerados sofrem difracção quando interactuam com cristais.

Princípio da Incerteza de Heisenberg

Uma consequência directa do comportamento dualístico vai ser a impossibilidade de medir simultaneamente com rigor a posição e o momento (velocidade) de uma partícula.

A consequência disto é que temos de abandonar o conceito de trajectória uma vez que para a descrever precisamos de conhecer simultaneamente, em cada instante, a posição e a velocidade exactas da partícula.

Equação de Schrödinger

$$E = E_p + E_c \Leftrightarrow E\Psi = (E_p + E_c)\Psi$$

Função de Onda

$$\Leftrightarrow -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + E_p\,\Psi(x) = E_{\Psi(x)}$$

Equação de Schrödinger independente do tempo, a uma dimensão que descreve qualquer sistema exibindo comportamento dualístico.

Significado Física das Soluções da Equação de Schrödinger

A função de onda, $\Psi(x)$, diretamente não tem significado físico, mas o seu quadrado é proporcional à densidade de partículas no ponto x.

Mas o que acontece se $\Psi(x)$ representar apenas uma partícula? A expressão "densidade de partículas" deixa de fazer sentido e terá de ser substituída pela de "densidade de probabilidade" de encontrar a partícula no ponto x.

Aplicação ao Problema da Partícula numa Caixa de Altura Infinita

Uma partícula (elétrão, molécula, protão) confinada a uma região do espaço, unidimensional e de comprimento a, por "paredes" de potencial infinito como esquematizada.

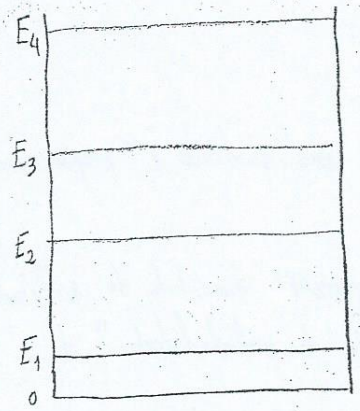
Fosso de Potencial c. Paredes infinitas onde $E_p = \infty$ para $x \leq 0$ ou $x \geq a$ e $E_p = 0$ para $0 < x < a$.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m L^2}$$

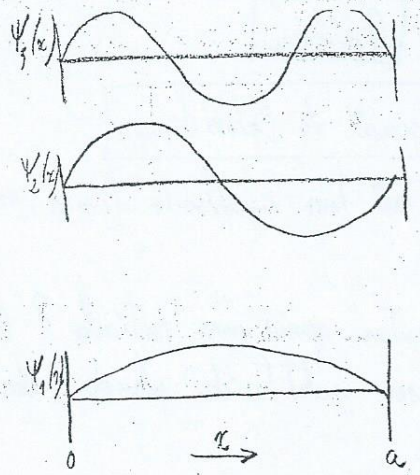
O índice n na energia aparece para marcar bem que os diversos valores de energia possíveis para o sistema só dependem de n. Da mesma maneira, as diferentes funções de onda só diferem umas das outras através do número n, número quântico.

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

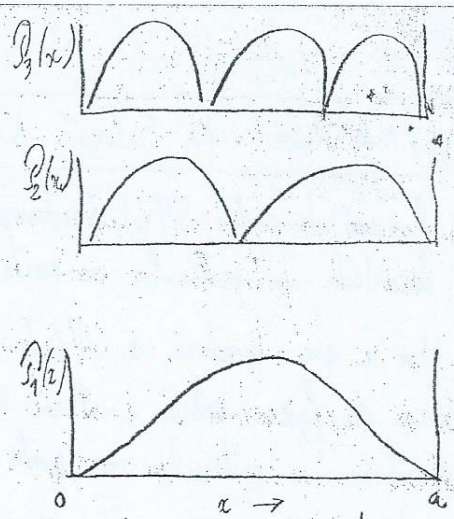
Neste momento temos, então um conjunto de pares $(\Psi_n(x), E_n)$, que são soluções da Equação de Schrödinger para um problema concreto: o de uma partícula de massa m num fosso de potencial de paredes infinitas.



Valores das 3 primeiras energias permitidas a uma partícula num poço de potencial de paredes infinitas



As primeiras 3 funções de onda para o mesmo sistema.



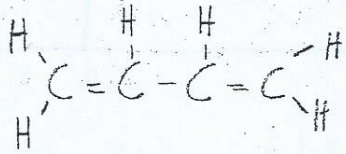
A função densidade de probabilidade

A função de onda tem um número de nodos dado por $(n-1)$, não contando com as paredes

A energia é tanto maior quanto maior o número de nodos.

Estas duas caracterizações são absolutamente genéricas para sistemas caracterizados por um único número quântico.

Exemplo:



Com base no modelo da partícula num poço quadrado de energia potencial prever a energia do primeiro nível permitido. (Dados: $d_{C-C} = 1{,}41$ Å)

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m_e L^2}$$

$$L = \underset{\substack{(3+1) \\ \downarrow \\ (3+0{,}5+0{,}5)}}{4} \times d_{C-C} = 4 \times 1{,}41 \text{ Å}$$

Química

Modelo Quântico do Átomo

Átomos Hidrogenóides

Os átomos hidrogenóides são constituídos apenas por um electrão que se desloca em torno do núcleo.

Orbital – zona do espaço à volta do núcleo onde existe uma grande probabilidade de encontrar um electrão

Como consequência da orbital depender de três variáveis independentes, uma para cada coordenada espacial, aparecem 3 números quânticos, em harmonia com o que se encontrou ao resolver o problema do electrão livre num poço de potencial a uma dimensão, onde apenas surgiu um número quântico.

Números Quânticos

- **Número Quântico Principal** – n

$n = 1, 2, 3, \ldots$ (números inteiros positivos)

Caracteriza o tamanho da orbital.

- **Número Quântico Secundário ou Azimutal** – l

Caracteriza a forma da orbital.

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

Valor de l	0	1	2	3	4	5
Letra	s	p	d	f	g	h

- **Número Quântico Magnético** – m_l

Caracteriza a orientação no espaço da orbital

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

O conjunto de orbitais com o mesmo valor de n constituem uma camada (nível) e têm, para átomos hidrogenóides, a mesma energia, pelo que também é vulgar dizer-se que são degeneradas.

Dentro de uma camada (nível) os orbitais com o mesmo l constituem uma sub-camada (subnível).

Número de orbitais em cada subnível $= 2l+1$
(número de valores permitidos para m_l)

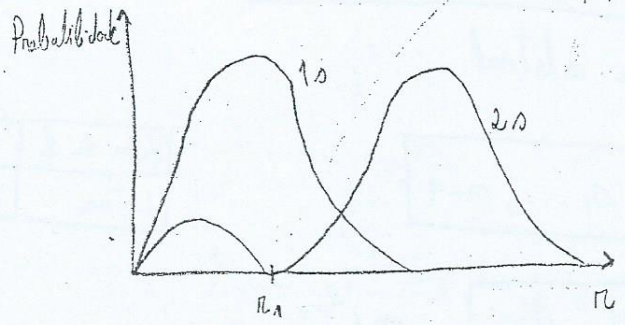
Número de orbitais em cada nível $(n) = n^2$

n	1	2		3		
l	0	0	1	0	1	2
m_l	0	0	-1, 0, 1	0	-1, 0, 1	-2, -1, 0, 1, 2
Tipo de orbital	1s	2s	2p	3s	3p	3d
Número de orbitais por cada l	1	1	3	1	3	5
Número de orbitais por cada n	1	4		9		

Representação Gráfica dos orbitais

- As orbitais s têm simetria esférica.

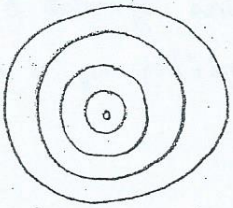
Superfície Nodal



A orbital 2s anula-se para $r = r_1$ a que corresponde uma superfície onde a probabilidade de encontrar o electrão é nula. (superfície nodal). No caso de orbitais s o número de superfícies nodais é dado por $n-1$. Genericamente para uma orbital (n, l) o número de superfícies nodais é dado por:

$$n - (l+1)$$

Química



Superfície de Inapetabilidade

Indicam a probabilidade relativa de encontrar um electrão a uma determinada distância do núcleo

A energia para átomos hidrogenóides é unicamente dependente do número quântico principal, n (o que significa que todas as orbitais de um dado nível são degeneradas)

$$E = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0^2}\frac{2\pi^2\mu e^4}{h^2}\frac{Z^2}{n^2} \propto \frac{Z^2}{n^2}$$

Átomos Hidrogenóides

Número Quântico Magnético de Spin

$$m_s = \pm\frac{1}{2}$$

O número quântico m_s caracteriza rotação do electrão em torno de um eixo que passa pelo seu centro.

Observação:

- Uma orbital fica caracterizada por um conjunto de 3 números quânticos: (n, l, m_l)
- Um electrão fica caracterizado por um conjunto de 4 números quânticos: (n, l, m_l, m_s)

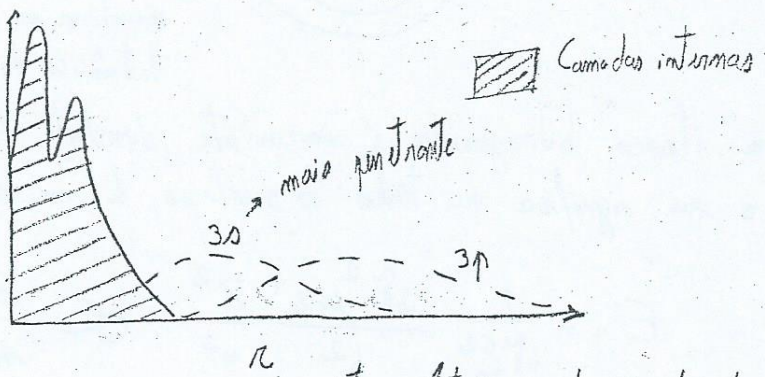
Átomos Polielectrónicos

Os electrões constituintes da nuvem electrónica dos átomos sentem entre si forças de repulsão sendo por sua vez atraídos pelo núcleo. Deste modo o potencial $V(x, y, z)$ da equação de Schrödinger contém termos de repulsão interelectrónica, deixando de ter simetria esférica o que impossibilita a obtenção da solução analítica da equação de Schrödinger.

Em átomos polielectrónicos, a energia passa a ter para um dado valor n valores diferentes conforme o valor do número quântico azimutal l. A energia depende, ainda que muito ligeiramente, do número quântico magnético m_l e magnético de spin, m_s.

representação Gráfica da Densidade de distribuição radial, do ião Na^+

Na^+: $1s^2 2s^2 2p^6$

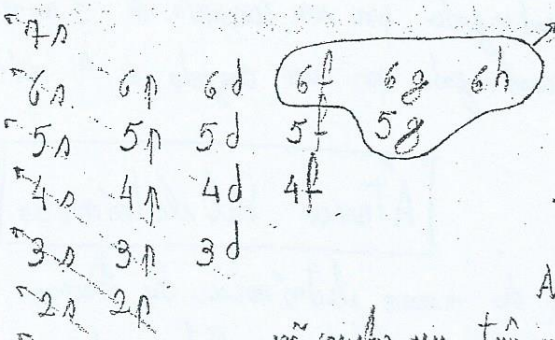


Os máximos internos correspondem ao preenchimento electrónico das camadas de número quântico principal 1 e 2. As orbitais 3s e 3p pertencem à camada 3 que ainda está por preencher.

As orbitais 3s são mais penetrantes do que as orbitais 3p, pois um electrão numa orbital 3s tem maior probabilidade de se encontrar junto ao núcleo sofrendo por isso uma atracção maior por parte dos protões do núcleo.

Preenchimento Electrónico

A energia total de um átomo é igual à soma das energias dos electrões constituintes do átomo.



Regra empírica de Wiswesser:

As orbitais de menor energia são aquelas que têm menor valor da soma dos números quânticos n e l e para valores iguais de (n+l) têm menor energia as orbitais de menor n

Princípio de Exclusão de Pauli: Num átomo polielectrónico não podem existir dois electrões caracterizados pelos mesmos quatro números quânticos (o número máximo de electrões por orbital é dois)

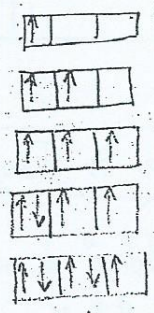
Princípio de Construção de "Aufbau" (Princípio da Energia Mínima)

1) Arranjo das orbitais segundo ordem crescente de energia
2) Preenchimento electrónico das orbitais uma a uma pela ordem crescente de energias encontradas em 1), de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, até que todos os electrões estejam distribuídos.

1ª Regra de Hund

Os electrões se distribuem-se por orbitais equivalentes, tendem a ocupar as orbitais que ainda não contêm electrões, sempre que possível. Quando diversas orbitais equivalentes de um átomo são ocupadas por um único electrão, os respectivos momentos angulares de spin orientam-se de modo a terem a mesma direcção e sentido.

1 electrão
2 electrões
3 "
4 "
5 "



Electrões com setas dirigidas no mesmo sentido diz-se que têm spins paralelos.
Electrões com setas dirigidas em sentido contrário diz-se que têm spins antiparalelos.

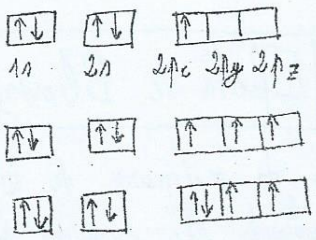
Exemplos de configurações electrónicas:

$_1H: 1s^1$

$_5B: 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

$_7N: 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

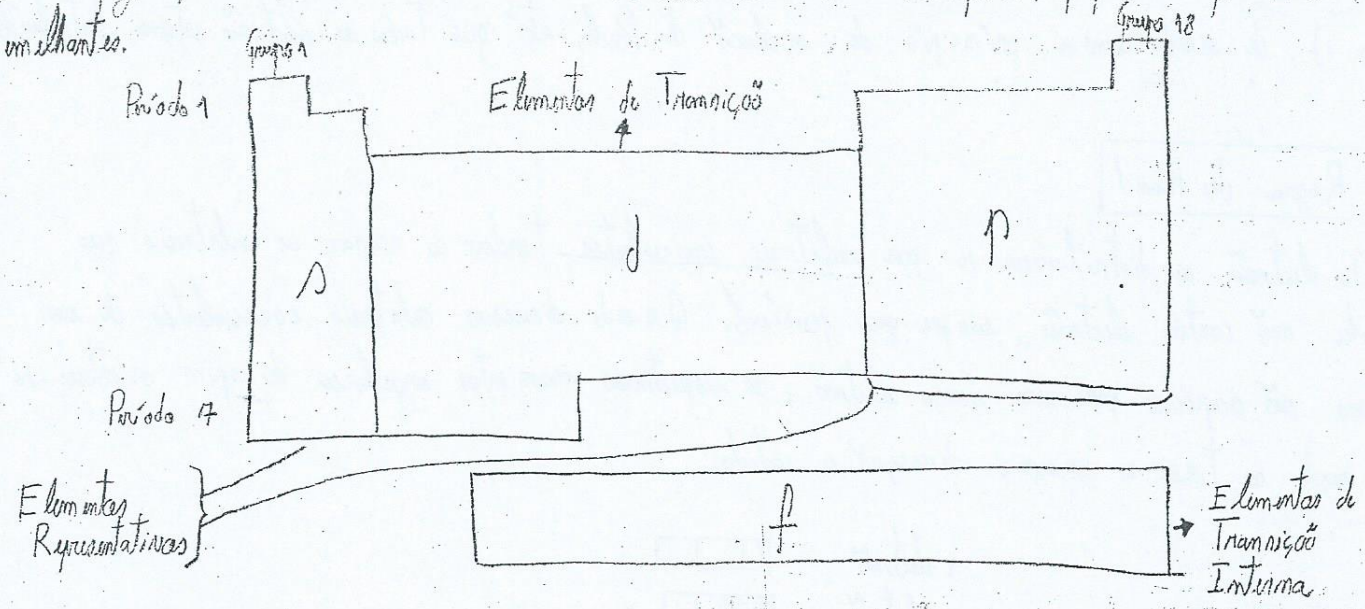
$_8O: 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$



Propriedades Periódicas

Tabela Periódica

As configurações electrónicas da última camada semelhantes correspondem propriedades químicas semelhantes.



Energia de Ionização

A energia necessária para remover um electrão de um átomo ou ião, X, no seu estado gasoso (isto é, livre de interacções) e fundamental (electrão ocupando as orbitais de menor energia), designa-se energia de ionização.

Teorema de Koopmans

$$E_i = -E_{orb.}$$

Efeito de Blindagem

O número atómico Z, é reduzido do número de protões cuja atracção é blindada pelos restantes electrões do átomo. Representando este número por S (designado <u>coeficiente de blindagem</u>), o número atómico efetivo será dado por:

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

Factores de que depende a Energia de Ionização

$$E_n = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{2a_0}\frac{Z_{ef}^2}{n^2}$$

$$E_i \propto \frac{Z_{ef}^2}{n^2}$$

Número Atómico Efectivo

Matematicamente, o número atómico efectivo, Z_{ef}, "sentido" por um dado electrão é a diferença entre o número atómico, Z, e o coeficiente de blindagem desse electrão, S, o qual mede o número de protões do núcleo cujo efeito de atracção é neutralizado pela repulsão dos restantes electrões:

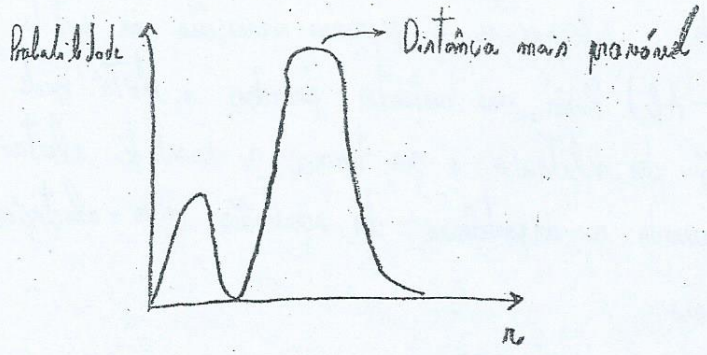
$$Z_{ef} = Z - S$$

O coeficiente de blindagem é calculável a partir de regras empíricas, das quais as <u>regras de Slater</u>® são as mais simples.

- Ao longo de um Período da Tabela o Z_{ef} aumenta da esquerda para a direita.
  Ao longo de um Grupo, Z_{ef} aumenta de cima para baixo até ao 4º Período da Tabela, mantendo-se constante a partir daí.

Raio Atómico

No contexto do modelo quântico do átomo a distância do electrão ao núcleo é expressa em termos probabilísticos, nomeadamente recorrendo ao quadrado da função de onda da orbital em questão. A distância electrão-núcleo mais provável corresponde ao máximo.



Usa-se, mais corretamente, utilizar a distância média, a qual é diferente da distância mais provável devido à assimetria da curva em relação ao máximo. Esta distância é o raio da orbital.

Se o electrão de interesse for o electrão de maior número quântico principal do átomo (o electrão mais exterior do átomo), o raio orbital em questão é o raio atómico.

· O raio atómico aumenta com o número quântico principal e diminui com o número atómico efectivo:

$$r \propto \frac{n^2}{Z_{ef}}$$

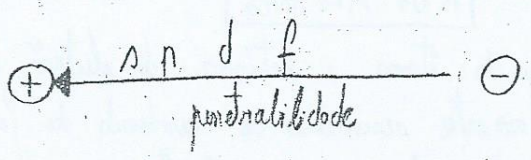
$$r_{catião} < r_{atómico}$$

$$r_{anião} > r_{atómico}$$

$$r_{catião} < r_{anião}$$

Outros Factores: Penetrabilidade dos Electrões

O terceiro factor condicionante da energia de ionização é o tipo de orbital ocupada pelo electrão a remover: s, p, d ou f. Este factor é introduzido de modo a ter em conta as diferenças de penetrabilidade entre electrões s, p, d e f de um mesmo nível, as quais não são tidas em conta pelas Regras de Slater.



Em igualdade de Z_{ef} e n, a E_i de um electrão s é maior do que a de um p, etc,... O efeito de penetração pode sobrepor-se a pequenas variações em sentido contrário de Z_{ef} e de n (exemplos: Be-B; Mg-Al). Porém, nos restantes períodos o efeito perde importância em consequência do aumento da extensão das orbitais o que torna a densidade electrónica muito baixa em todos os pontos, diminuindo a importância das repulsões inter-electrónicas e da penetrabilidade de todas as orbitais

Química

Regras de Slater

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

↳ coeficiente de blindagem

Como calcular o efeito de blindagem?

1º Passo → Organizar as orbitais atómicas em grupos de Slater

- Ordenar orbitais por ordem crescente de n e l (e não por energia mínima)
- Orbitais (s, p) pertencem ao mesmo grupo de Slater
- Todas as outras formam grupos de Slater diferentes

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

2º Passo → O coeficiente de blindagem, S, é a soma das seguintes contribuições:

i) Zero por cada electrão em grupos de Slater interiores

ii) 0,35 por cada electrão no mesmo grupo de Slater, excepto quando o cálculo se refere a um electrão do 1º grupo (1s) onde a contribuição do 2º electrão 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

Examples:

$_{27}Co : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7 4p^0$

$(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^7)(4s^2 4p^0)$

$Z_{ef}(4s, Co) = ?$

$S = 1 \times 0{,}35 + 0{,}87 \times 15 + 10 \times 1{,}0 = 23{,}1$

$Z_{ef} = 27 - 23{,}1 = 3{,}9$

$Z_{ef}(3d, Co) = ?$

$S = 6 \times 0{,}35 + 18 \times 1{,}0$

$Z_{ef} = 27 - S = 6{,}9$

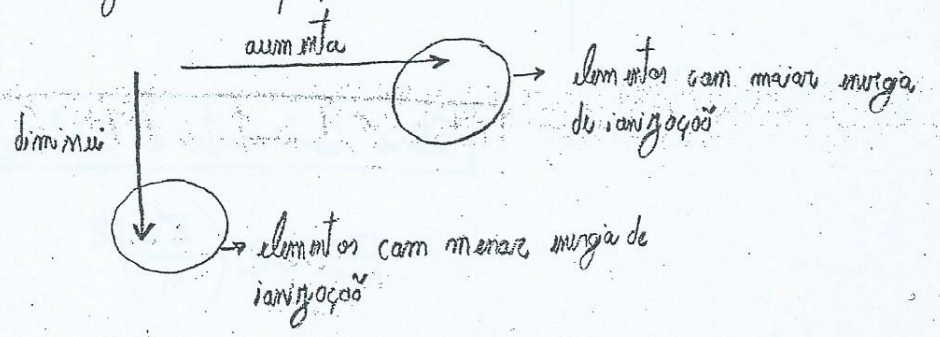
Outros Factores: Grau de Ocupação da Orbital

O quarto factor importante é a existência ou não de um segundo electrão na orbital ocupada pelo electrão a retirar. Electrões partilhando a mesma orbital repelem-se fortemente em consequência da sua maior proximidade (em média). Consequentemente, a sua E_i é menor do que a dos electrões isolados em condições de igualdade dos restantes factores. Por exemplo, num átomo de configuração electrónica $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, o electrão p_x terá uma menor E_i do que os electrões p_y e p_z, sendo por isso, o primeiro a sair.

Este efeito pode também sobrepor-se a pequenas variações em sentido contrário dos restantes factores (exemplos: N-O; P-S) Note-se, porém, que nos restantes períodos o efeito perde importância em consequência do aumento do volume orbital e da decorrente diminuição das repulsões intraelectrónicas.

Periodicidade da Energia de Ionização

Em resumo, a E_i aumenta com Z_{ef} e com a penetrabilidade da orbital e diminui com o aumento do n e do grau de ocupação da orbital.



Energias de Ionização de Ordem Superior

Como é intuitivo, as energias de ionização de ordem superior dependem dos mesmos factores que condicionam a energia de 1ª ionização.

As energias de ionização de ordem superior de um dado átomo são sempre maiores do que as de menor ordem em consequência da diminuição das repulsões inter-electrónicas nas sucessivas perdas de electrões.

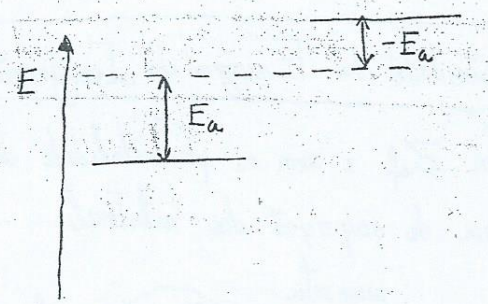
Afinidade Electrónica ou Electroafinidade

A electroafinidade é a energia libertada na formação de uma mole de iões negativos a partir de uma mole de átomos neutros no estado gasoso e fundamental, ou seja, na reacção:

$$X + 1e^- \rightarrow X^- + E_a$$

A electroafinidade mede, portanto, a diferença entre a energia do electrão em repouso e livre de interacções ($E = 0$) e a energia desse electrão na orbital não ocupada ou semi-ocupada de menor energia do átomo. A electroafinidade é, assim, positiva quando o electrão capturado é globalmente atraído pelo átomo (diminui a energia), e negativa no caso contrário. Coincide, por isso com a primeira E_i do ião mononegativo, também chamada E_i de ordem 0 do elemento.

$$E_a(X) = E_i^1(X^{-1}) = E_i^0(X)$$



Factores Condicionantes da Electroafinidade

$$E_a \propto \left(\frac{Z_{ef}}{n}\right)^2$$

A E_a depende exactamente dos mesmos factores que condicionam a E_i. No entanto, qualquer destes factores refere-se, agora, não a um determinado electrão do átomo (o electrão a remover), mas sim o electrão a capturar, o qual irá ocupar a orbital vaga (ou semipreenchida) de menor energia do átomo.

Por exemplo, a 1ª E_i do Neon ($_{10}Ne: 1s^2 2s^2 2p^6$) refere-se à saída de um electrão 2p e, consequentemente, o número atómico efectivo, o n e o tipo de orbital a considerar referem-se à orbital 2p. De modo diferente, a E_a do Ne está associada à entrada de um electrão para a orbital 3s ($Ne^-: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) referindo-se $\underline{Z_{ef}}$, $\underline{n}$ e o tipo de orbital à orbital 3s.

Observação: Os valores das E_a são em módulo substancialmente inferiores aos das E_i. A razão reside ainda nas repulsões interelectrónicas.

Periodicidade da Electroafinidade

Ao longo de um Período

A E_a apresenta tendências de variação ao longo de um período da TP, idênticas às da E_i, aumenta da esquerda para a direita, mas distanciadas de uma unidade para a esquerda. Por exemplo, do grupo 1 (alcalinos) para o grupo 2 (alcalino-terrosos) a E_a diminui, porque no grupo 2 o electrão é capturado para uma orbital p, menos penetrante do que a orbital s. A E_a também diminui, do grupo 14 para o grupo 15, porque, neste último grupo, o electrão entra numa orbital já semi-preenchida. A diferença mais notável ocorre com os gases raros, os quais têm E_i elevadas mas E_a muito baixas (negativas). A "estabilidade das camadas com oito electrões" resulta da ocorrência direta destas duas condições, isto é, o átomo não cede nem recebe electrões com facilidade, não se combinando, portanto, com outros elementos.

Ao longo de um Grupo

A variação da E_a ao longo de um grupo da TP segue em linhas gerais o padrão da E_i diminuindo de cima para baixo. Como exceção notória e importante, deve notar-se o aumento da E_a do 2º para o 3º período da TP, de generalidade dos elementos. As E_a anormalmente baixas dos elementos do 2º período são devidas às pequenas dimensões dos átomos deste período, onde as repulsões interelectrónicas ganham extrema importância no processo de adição de um electrão.

Electronegatividade

A propriedade periódica de maior importância na previsão do comportamento dos átomos quando estabelecem ligações químicas é designada por electronegatividade e é habitualmente designada pela letra grega χ ("qui").

A electronegatividade pode definir-se como a "tendência de um átomo numa molécula, para trair para si os pares de electrões partilhados."

A electronegatividade aparece como um conceito qualitativo que não pode ser medido experimentalmente. Além disso, sendo definida a partir do comportamento de átomo quando ligado a outro, não é uma propriedade atómica. Como consequência desta indefinição, existem várias escalas de electronegatividade.

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

Esta definição deriva uma implicação importante: sendo as E_i em geral muito maiores em módulo do que as E_a, a electronegatividade é maioritariamente condicionada pela E_i.

Variação da Electronegatividade ao longo de um Período da Tabela Periódica

A electronegatividade aumenta continuamente ao longo do período.

Variação da Electronegatividade ao longo de um Grupo da Tabela Periódica

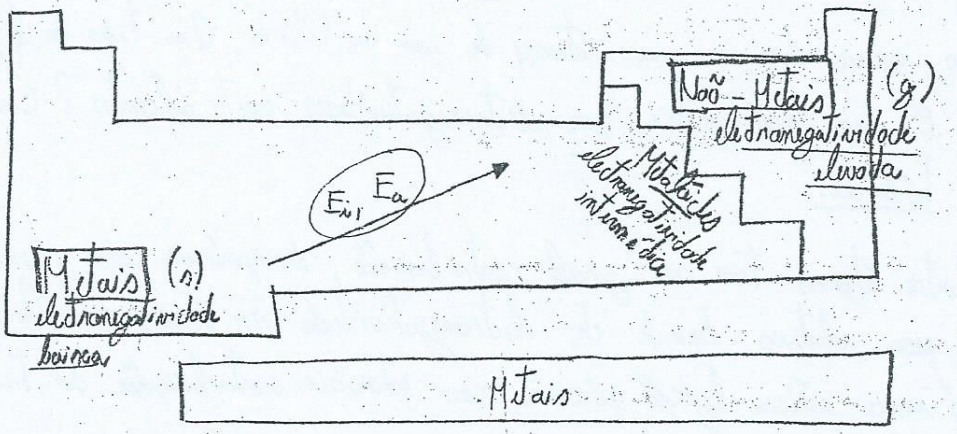
A electronegatividade diminui, de cima para baixo, ao longo de um grupo da TP.

São excepções a esta tendência de variação, as mesmas que tinham sido já verificadas para a E_i: valores semelhantes, ou mesmo inversão de tendência de variação, do 3º para o 4º período e do 5º para o 6º período.

Eletronegatividade e Ligação Química

A aptidão dos átomos para os pares de electrões, medida pela electronegatividade, condiciona, em larga medida, o modo como estes se associam entre si, ou seja, o tipo de ligação química (covalente, iónica ou metálica)

Note-se, em primeiro lugar, a relação entre a electronegatividade e a classificação dos elementos em metais, não-metais e metalóides.



Um átomo de um não-metal terá em geral aptidão para capturar um ou mais electrões de valência de um outro átomo (por ter E_a elevada) e comunicar os seus (por ter E_i elevada). Se esse outro átomo for também de um não metal, nenhum dos dois cederá os seus electrões de valência com facilidade, mas atrairá a si os do vizinho. O resultado será obviamente a partilha dos respectivos electrões (aos pares), e esta assegurará a ligação entre os dois átomos. Este tipo de ligação, por partilha de pares de electrões, é designada ligação covalente e, portanto, os não-metais ligam-se entre si covalentemente.

Se por outro lado, tivermos em presença um não-metal e um metal, este último cederá com maior facilidade (menor E_i) um ou mais electrões (de bom grado recebidos pelo não-metal) que terá grande interesse nos electrões daquele. O resultado será a transferência de electrões do átomo do metal (o qual ficará com carga eléctrica positiva, designando-se catião) para o não-metal, que ficará com carga negativa (anião). Cargas eléctricas de sinal contrário atraem-se, e este tipo de ligação é designado por ligação iónica. A ligação entre um metal e um não-metal é, portanto, iónica.

Se tivermos vários átomos de um ou mais metais em presença, qualquer deles cederá um ou mais electrões com relativa facilidade e atrairá moderadamente os electrões dos vizinhos. Esta partilha, terá como resultado que os electrões serão relativamente livres, sendo partilhados por todos os elementos do conjunto de átomos (estes electrões dizem-se deslocalizados). No limite, podemos visualizar a situação como um conjunto de catiões mergulhados num mar de electrões que asseguram a coesão entre eles. Este tipo de ligação é designado por <u>ligação metálica</u>.

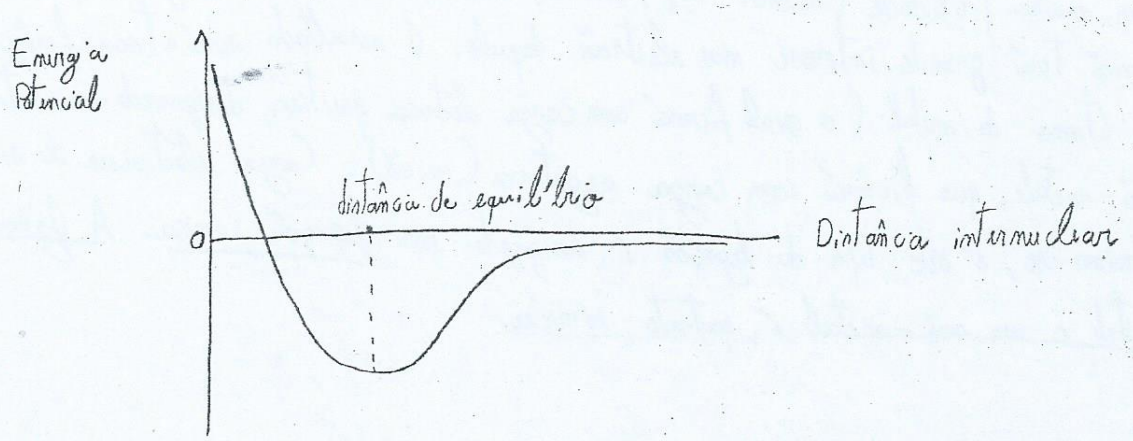
Consideremos agora dois ou mais átomos de um metalóide. Que tipo de ligação? Covalente ou metálica? E dois não-metais com electronegatividades muito diferentes? Covalente ou iónica? Paralelamente, <u>híbrida</u>.

A ligação entre átomos tem em geral contribuições, designáveis como covalente, iónica e metálica, cujo peso relativo depende da electronegatividade dos átomos envolvidos. De facto, há uma única ligação química, com potenciais contribuições dos três tipos.

Ligação Química

<u>Energia de Ligação</u> – diferença entre a energia do conjunto de espécies no estado de menor energia potencial (isto é, quando estão ligadas) e o mesmo conjunto a uma distância infinita (não ligadas)

<u>Comprimento de Ligação</u> – distância entre os centros das espécies "ligadas" quando têm um mínimo de energia potencial

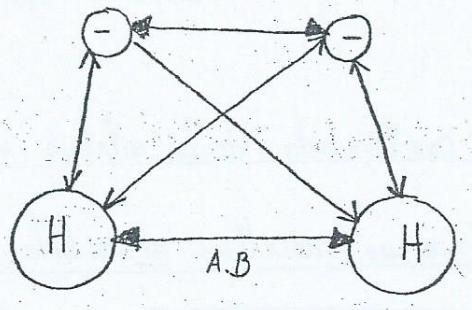


Química

A ligação entre átomos é frequentemente compartimentada em três tipos de ligação:

- Covalente - partilha de pares de electrões
- Iónica - resultante da atracção electrostática entre iões com carga de sinal oposto
- Metálica - caracterizada pelo elevado número de ligações que cada átomo estabelece

H_2



⟷ Atracção

⟷ Repulsão

Teoria das Orbitais Moleculares (TOM)

Método da Combinação Linear de Orbitais Atómicas (CLOA)

Pressupostos:

- Os núcleos encontram-se às distâncias intermucleares de equilíbrio (Aproximação de Born - Oppenheimer)

As orbitais moleculares, são combinações lineares de todas as orbitais atómicas, de todos os átomos

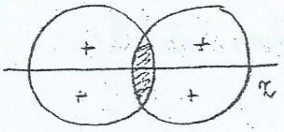
- Os electrões distribuem-se pelas orbitais moleculares de acordo com os princípios de Energia Mínima e Exclusão de Pauli

Critérios de Simplificação

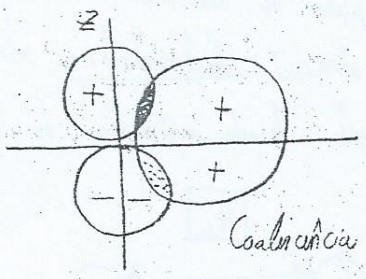
- Critério da Semelhança de Energias - Só há contribuição simultânea de duas ou mais orbitais atómicas se as suas energias forem semelhantes

interferência

- Critério da Coalescência - Se há contribuição simultânea de duas orbitais atómicas se a sua coalescência for não nula. Por outras palavras, a "mistura" de orbitais atómicas exige uma interferência não nula das respectivas funções de onda. (sobreposição de orbitais)



Coalescência possível



Coalescência impossível

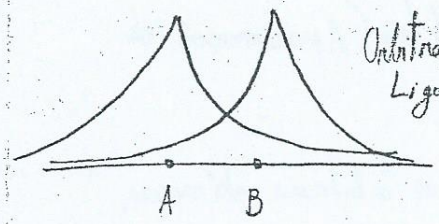
Cada orbital molecular é obtida combinando duas orbitais atómicas apenas.

Da combinação de n orbitais atómicas resultam n orbitais moleculares

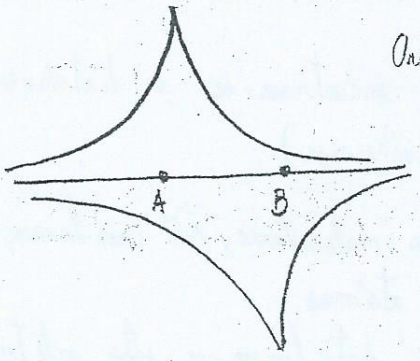
Molécula de Hidrogénio - H_2

1H : $1s^1$

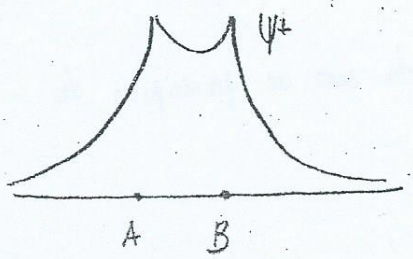
Da combinação de duas orbitais atómicas resultam 2 orbitais moleculares, a orbital ψ^+ é a soma das orbitais atómicas (interferência construtiva) e ψ^- é a diferença das orbitais atómicas (interferência destrutiva)

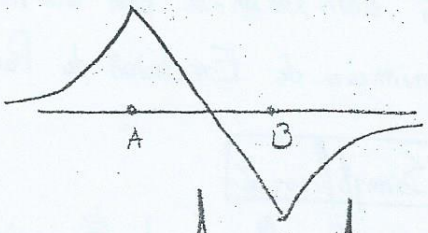


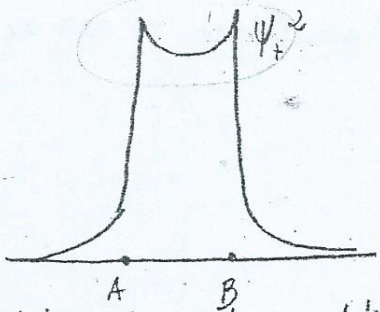
Orbital Molecular Ligante



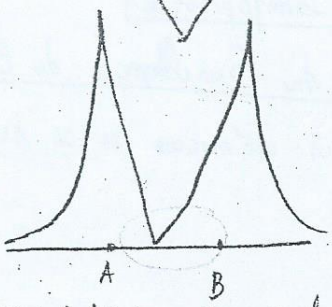
Orbital Molecular Antiligante







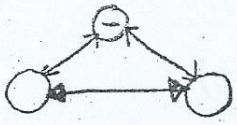
Probabilidade de encontrar o electrão máxima na zona internuclear



Probabilidade máxima fora da região internuclear

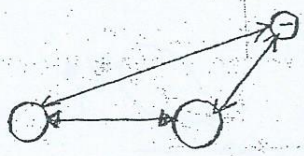
Orbital Molecular Ligante – orbital molecular cujos electrões têm efeito ligante, isto é, situam-se na região internuclear, provocando a aproximação dos núcleos

A energia dos orbitais moleculares ligantes é sempre menor do que as energias dos orbitais atómicos.



Orbital Molecular Antiligante – orbitais moleculares cujos electrões têm efeito antiligante, situando-se fora da zona internuclear, provocando o afastamento dos núcleos

A energia dos orbitais moleculares antiligantes é sempre maior do que as energias dos orbitais atómicos



Orbital Molecular não ligante – orbitais moleculares cujos electrões têm efeito não ligante, não contribuindo para a ligação. A energia dos OM não ligantes é semelhante às energias dos orbitais atómicos.

$OL = \frac{2-0}{2} = 1$

$H_2 : \sigma_{1s}^2$

$E_i(H) < E_i(H_2)$

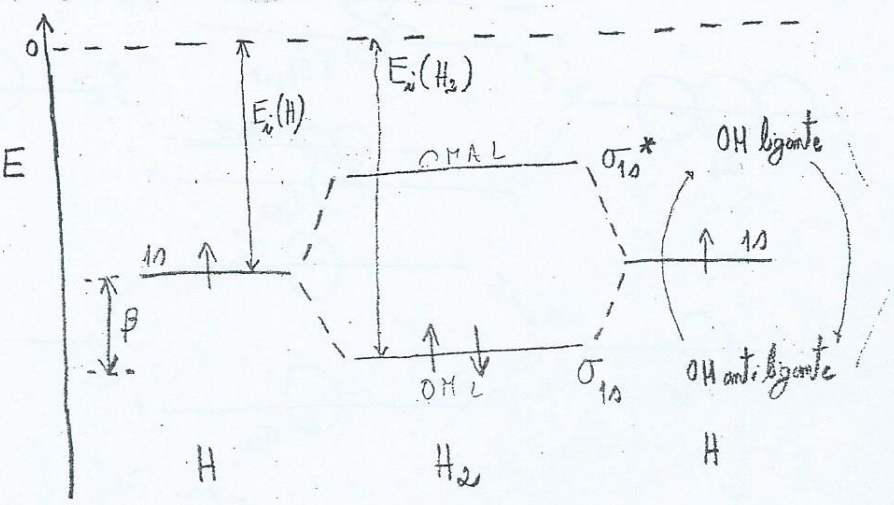


Diagrama das Orbitais Moleculares de Menor Energia da Molécula H_2

Nomenclatura das Orbitais Moleculares

Tal como as orbitais se designam por s, p, d, ..., as orbitais moleculares designam-se por σ (sigma), π (pi), δ (delta), ...

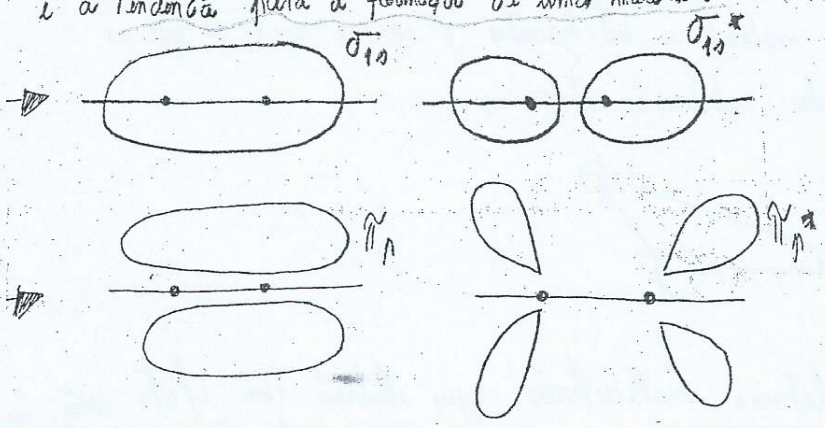
Quando uma orbital molecular se pode considerar resultante da combinação de apenas 2 OA, uma de cada átomo, é usual representar um índice, nas orbitais atómicas.

Exemplo: σ_{1s} (2 orbitais 1s)

σ_{1s-2p_x} (1 orbital 1s com uma $2p_x$)

A OM antiligantes são diferenciadas das ligantes acrescentando * Exemplo: σ^*_{1s}

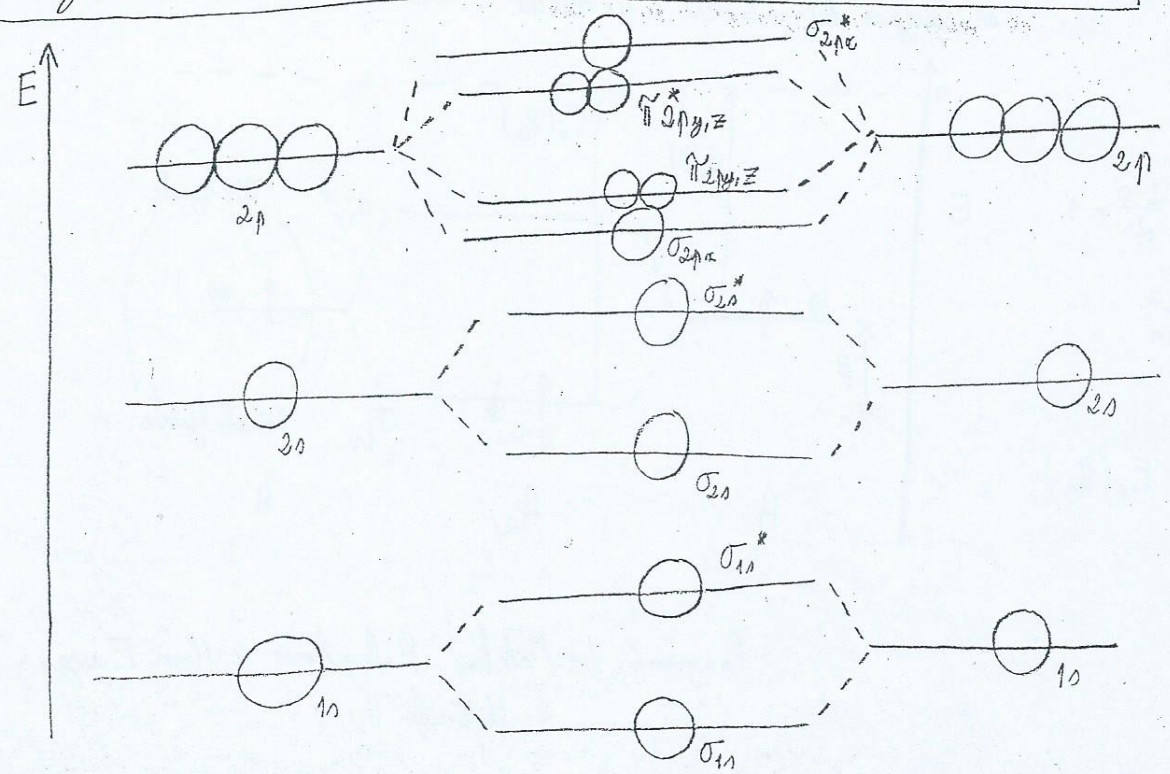
Quanto maior for a sobreposição das OA maior é o abaixamento de energia (B) e maior é a tendência para a formação de uma molécula. As OM σ têm menor energia como resultado da maior sobreposição das OA.



O β é maior para as orbitais σ do que para as orbitais π.

Generalização dos Resultados a Moléculas Diatómicas com mais de um electrão

CLOA da TOM



Química

Esta representação só é válida quando "a mistura s-p" é desprezável, ou seja, nas moléculas em cujos átomos os orbitais s e p são suficientemente afastados em energia.

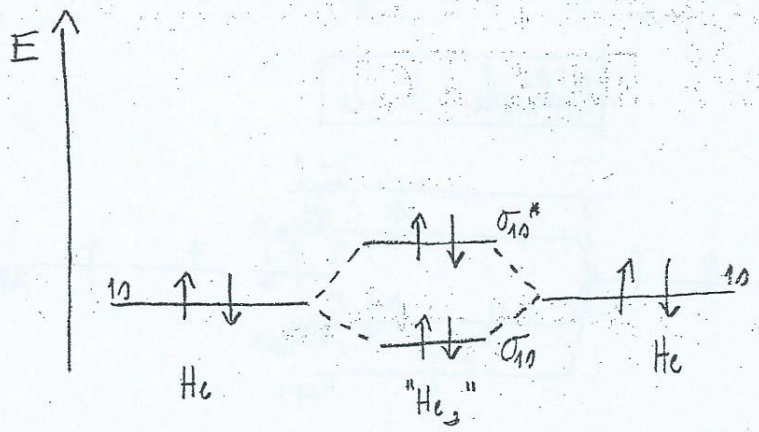
Ordem de Ligação: $OL = \frac{N^{\circ}\text{ electrões ligantes} - N^{\circ}\text{ electrões antiligantes}}{2}$

Propriedades Paramagnéticas e Diamagnéticas

Moléculas Paramagnéticas – se houver electrões desemparelhados (ou ímpares numa molécula)

Moléculas Diamagnéticas – se não houver electrões desemparelhados

"Molécula" He_2

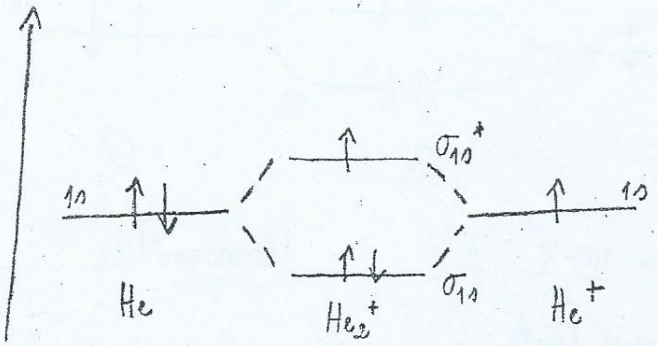


$He_2: \sigma_{1s}^2 \, \sigma_{1s}^{*2}$

$OL = \frac{2-2}{2} = 0$

A molécula de He_2 teria uma energia maior do que a dos átomos de He separados, não sendo, portanto, estável.

O mesmo não acontece com o He_2^+.



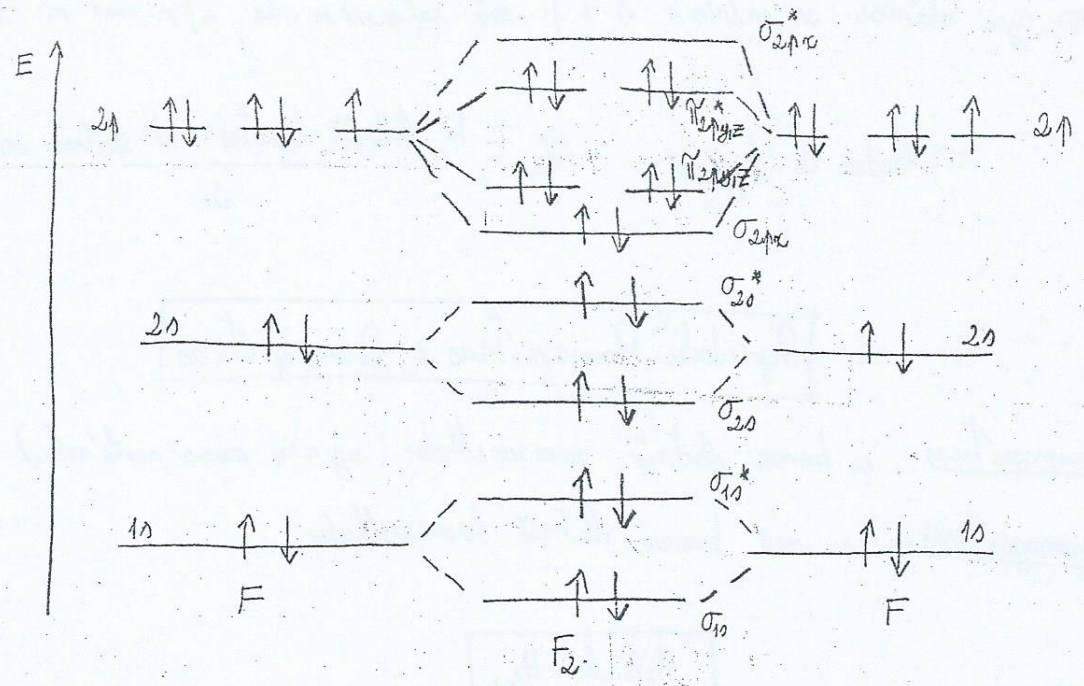
$OL = \frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$

$He_2^+: \sigma_{1s}^2 \, \sigma_{1s}^{*1}$

Molécula de Flúor, F_2

antiligantes

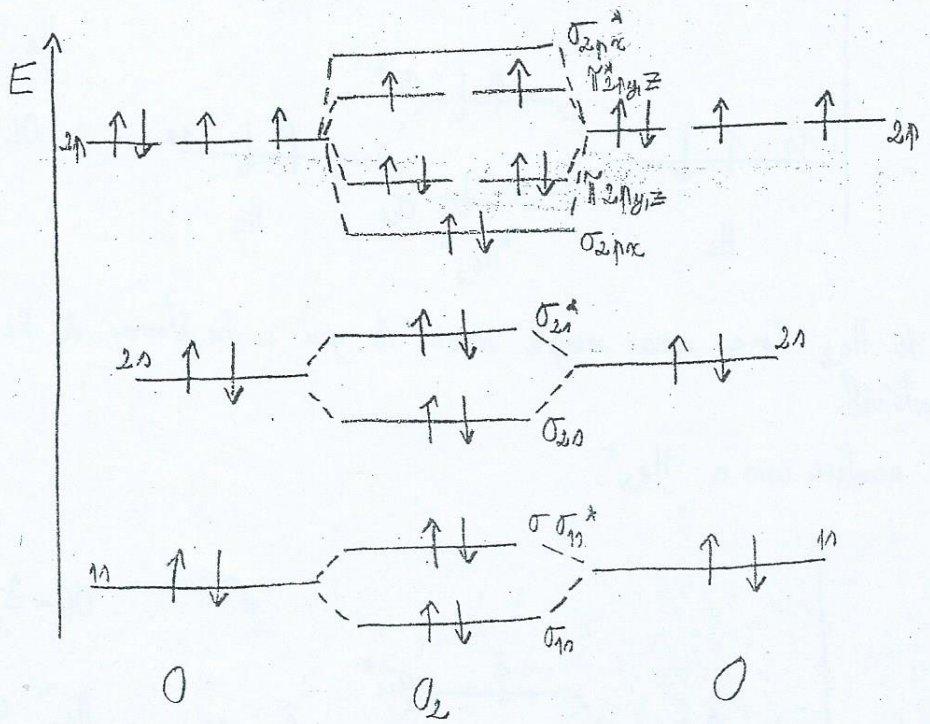
F: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ → ligantes



$OL = \frac{10-8}{2} = 1$, Diamagnética $|\overline{F}-\overline{F}|$

8O: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

Molécula de O_2



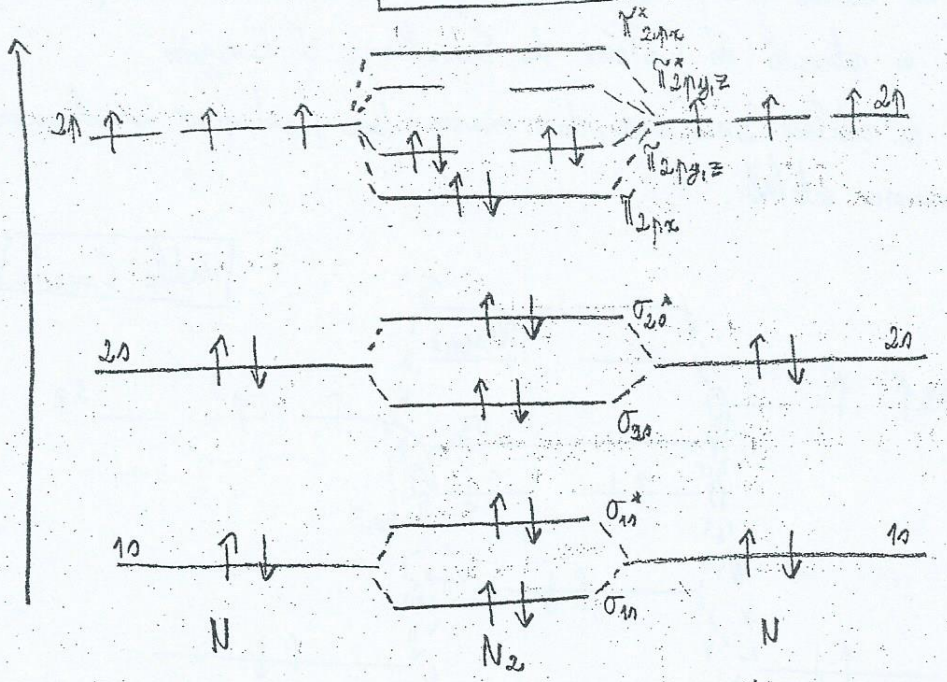
$OL = \frac{10-6}{2} = 2$ Paramagnética $\langle O=O \rangle$

Ligação Dupla

Química

Molécula de N_2

$_7N: 1s^2 2s^2 2p^3$

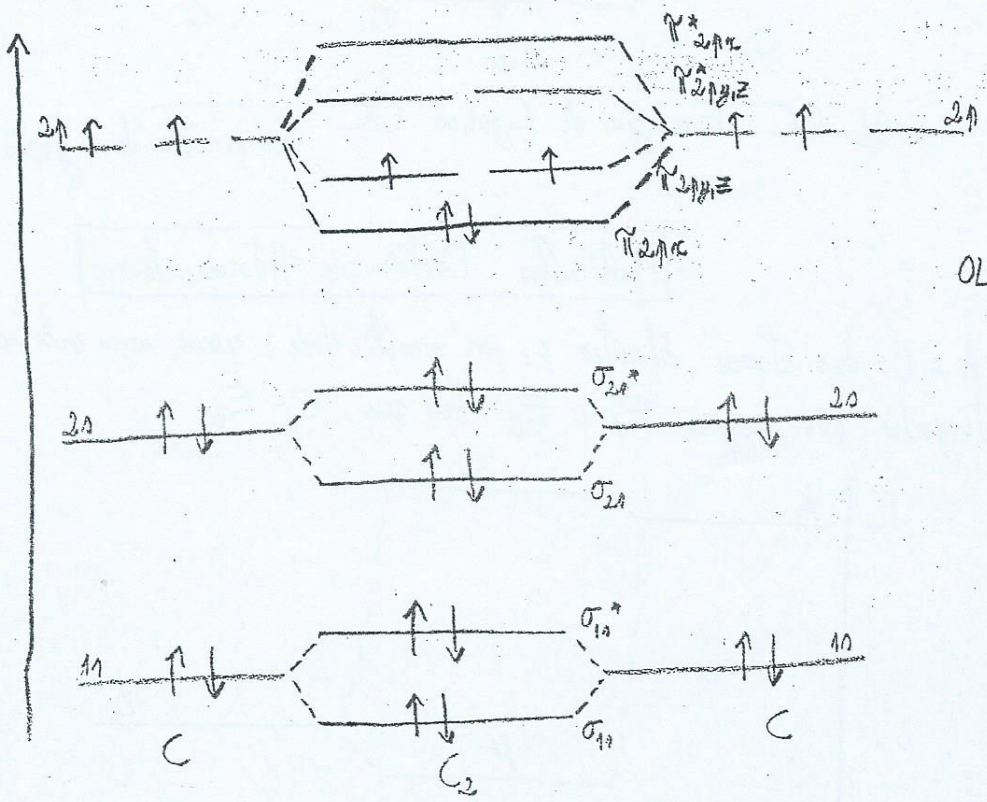


$OL = \frac{10-4}{2} = 3$ Diamagnética $|N \equiv N|$

Molécula de C_2 – Falha do modelo!

$_6C: 1s^2 2s^2 2p^2$

Seguindo o modelo:

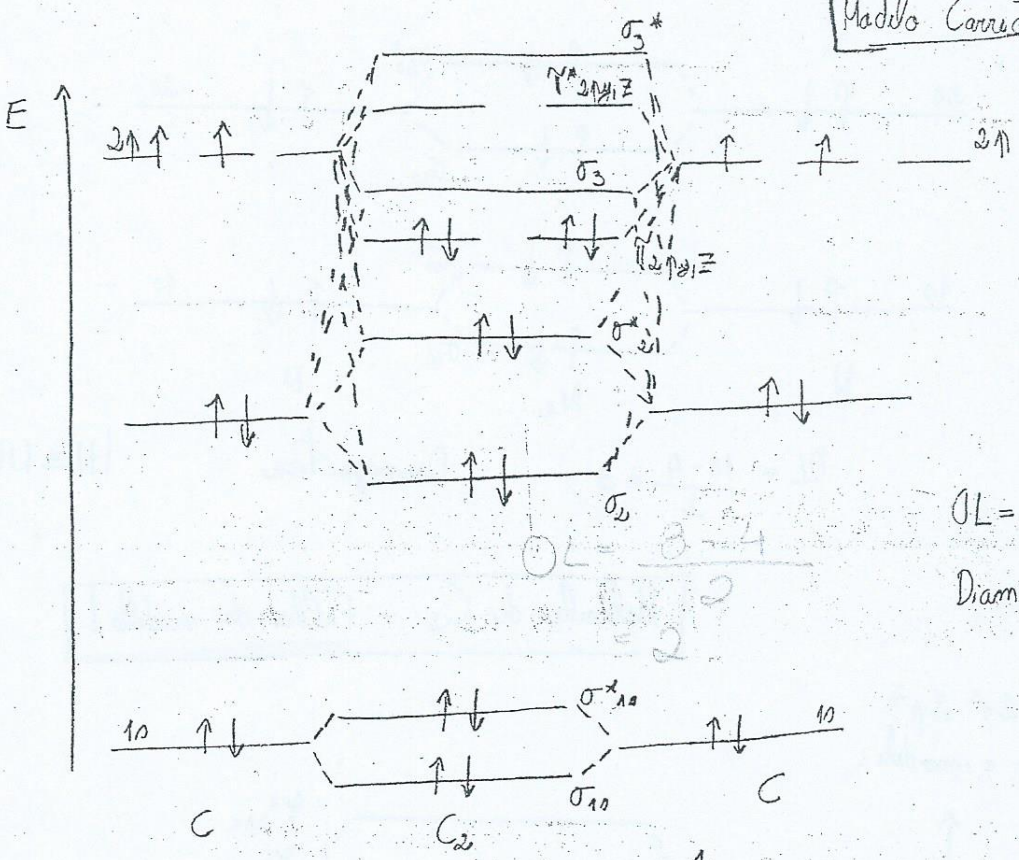


$OL = \frac{8-4}{2} = 2$

Paramagnética

Experimentalmente, verifica-se que a molécula C_2 é diamagnética. O método CLOA falhou.
Admitimos a separação das orbitais s e p considerando que a sua diferença de energias era suficiente para justificar a aplicação do Critério da Semelhança de Energias.
Vamos então admitir que as orbitais 2s e 2p$_x$, dum mesmo átomo, participam simultaneamente na construção de uma mesma orbital.

Modelo Correcto



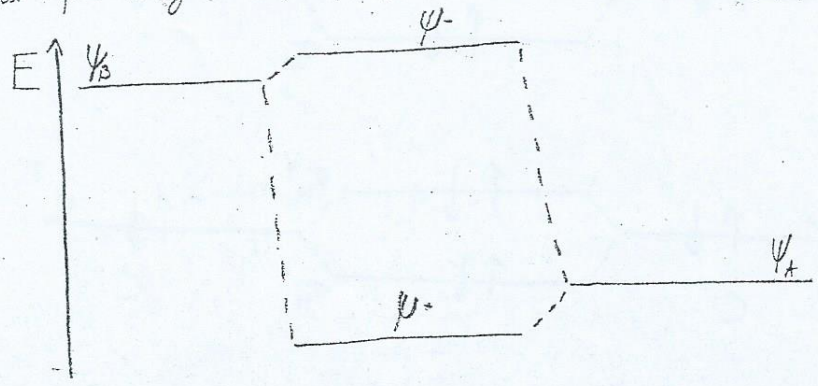
OL = 2

Diamagnética

$$OL \propto \text{Energia de Ligação} \propto \frac{1}{\text{Comprimento de Ligação}}$$

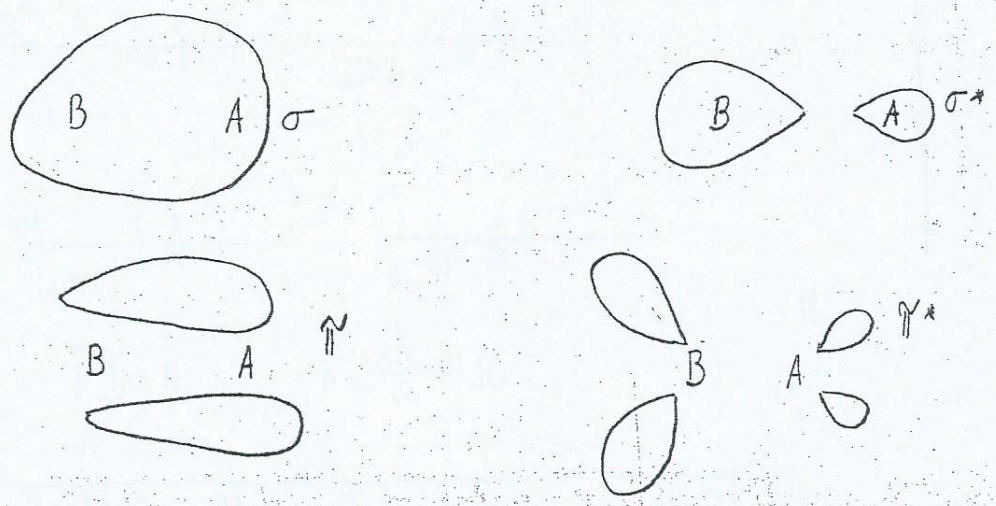
Moléculas Diatómicas Heteronucleares

Consideremos A e B dois átomos diferentes e, por simplicidade, apenas uma orbital de cada um deles, caracterizadas por energias E_A e E_B tais que $E_A < E_B$



O ilétrão na orbital molecular ligante terá um "comportamento" semelhante ao que teria no átomo A enquanto que na orbital antiligante terá um comportamento semelhante ao que teria no átomo de B.

Superfícies de Isoprobabilidade



Molécula de HF

$E_i(H) = 313$ Kcal mol^{-1}

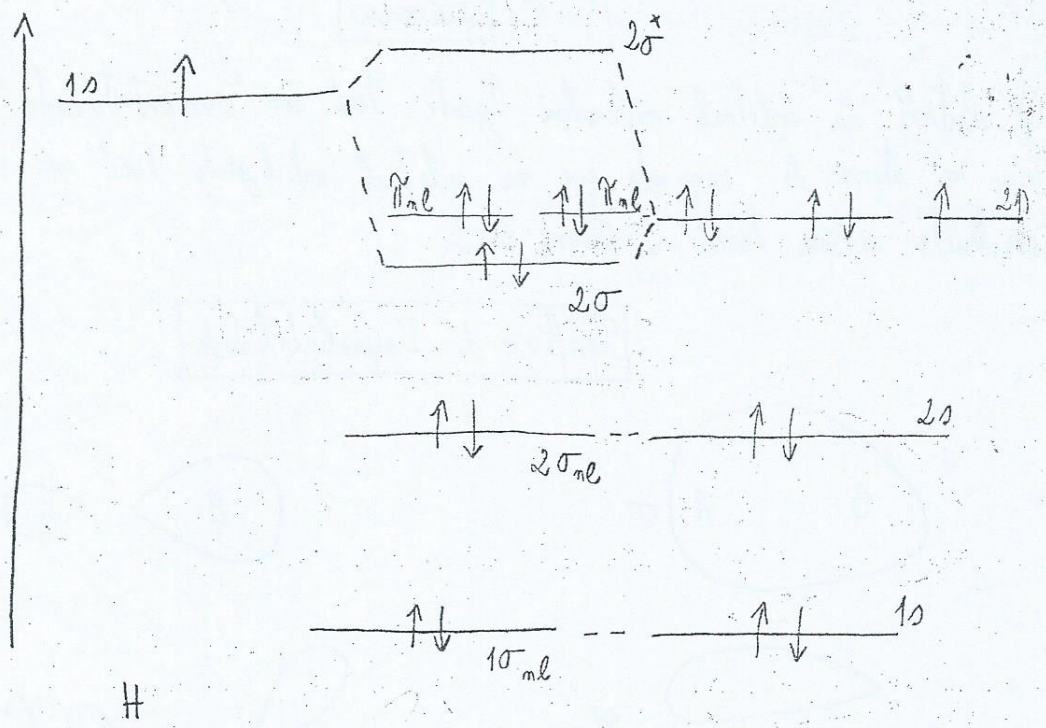
$E_i(F) = 402$ Kcal mol^{-1}

Consequentemente, a energia da orbital 1s do hidrogénio excede a energia da orbital 2p do flúor.

As orbitais 1s, 2s, 2py, 2pz do átomo de flúor praticamente não são alteradas. Na molécula de HF existirão assim orbitais idênticas às do flúor. Estas orbitais são designadas <u>orbitais não ligantes</u>.

H: $1s^1$

F: $1s^2 2s^2 2p^5$



$OL = \frac{2-0}{2} = 1$ H – F

Consequências da Assimetria da Nuvem Eletrônica

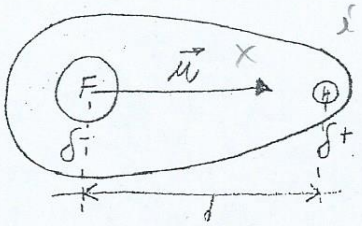
1. Momento Dipolar

Em consequência da assimetria do orbital ligante σ, o átomo de F adquire uma carga negativa parcial, −q, e o hidrogênio a carga +q, isto é, a molécula de HF tem um dipólo elétrico.

Um dipólo elétrico é caracterizado pelo momento dipolar, definido como um vetor, dirigido da carga negativa para a carga positiva, cujo módulo é:

$$|\vec{\mu}| = |q \cdot d| \qquad |\vec{\mu}| = |r \times e \times d|$$

é do + pro −



O valor máximo de q numa ligação simples é o valor da carga do electrão, $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C, caso limite que seria verificado se o átomo A possuísse totalmente o par partilhado. Este caso corresponderia ao caso de uma ligação totalmente iónica e a energia da OM ligante seria igual à energia da orbital atómica do átomo com carga negativa.

O momento dipolar máximo, também designado por momento dipolar iónico, $\vec{\mu}_i$, é dado por:

$$|\vec{\mu}_i| = |e \cdot d|$$

O momento dipolar exprime-se, habitualmente, em Debye ($1D = 3{,}3333 \times 10^{-30}$ C.m)

2. Percentagem de Carácter Iónico da Ligação

Nas moléculas diatómicas homonucleares, a ligação química resulta da concentração de carga na região internuclear e da consequente diminuição da energia dos electrões partilhados (energia de ressonância, β). Na molécula HF, e nas moléculas heteronucleares em geral, a ligação H-F tem, além dita contribuição covalente, uma outra, dita iónica, resultante da atracção entre as cargas $+q$ e $-q$.

A "contribuição iónica" pode ser estimada a partir do momento dipolar experimental da molécula, μ, e do momento dipolar que ela teria se fosse iónica pura, μ_i.

$$\mu = r \times e \times d \qquad r = \frac{\mu}{\mu_i} = \frac{q \times d}{e \times d} = \frac{q}{e} \qquad \%.C.i = r \times 100\%$$

mom dipolar

mom dipolar iónico

Se a ligação se dá entre dois átomos iguais, $q = 0$, ou seja, o momento dipolar é nulo (ligação apolar), e por isso a percentagem de carácter iónico é nula – e temos uma ligação covalente pura. No limite iónico, $q = e$, logo o momento dipolar da ligação é o iónico e $\%.C.i = 100\%$ – teríamos uma ligação iónica pura.

3. Electronegatividade

Uma outra consequência da assimetria da nuvem electrónica é o aparecimento do conceito de electronegatividade, habitualmente representado por χ, que se pode definir como "a tendência de um átomo numa molécula, para atrair a si os electrões".

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

As electronegatividades constantes das Tabelas Periódicas são as de Pauling.

4. Relação entre a Electronegatividade e Carácter Iónico

Relação de Hannay & Smith

$$\%\ C.i. = 16\ |\chi_B - \chi_A| + 3{,}5\ |\chi_B - \chi_A|^2$$

Relação de L. Pauling

$$\%\ C.i = 100\left(1 - \exp\left(-\frac{(\chi_B - \chi_A)^2}{4}\right)\right)$$

5. Relação entre Electronegatividade e Energia de Ligação

Pelo que foi dito nas secções anteriores poder-se-ia ficar com a ideia de que a electronegatividade de um elemento só seria importante se ele se ligasse a outro elemento diferente dele. Isto não corresponde de todo à realidade: quando se liga a um átomo igual, a electronegatividade do elemento vai determinar o "grau de atracção" que cada um dos átomos vai exercer sobre os seus electrões e os do vizinho: quanto maior a electronegatividade do elemento maior vai ser essa atracção e, portanto, para uma mesma ordem de ligação, maior é a energia de ligação.

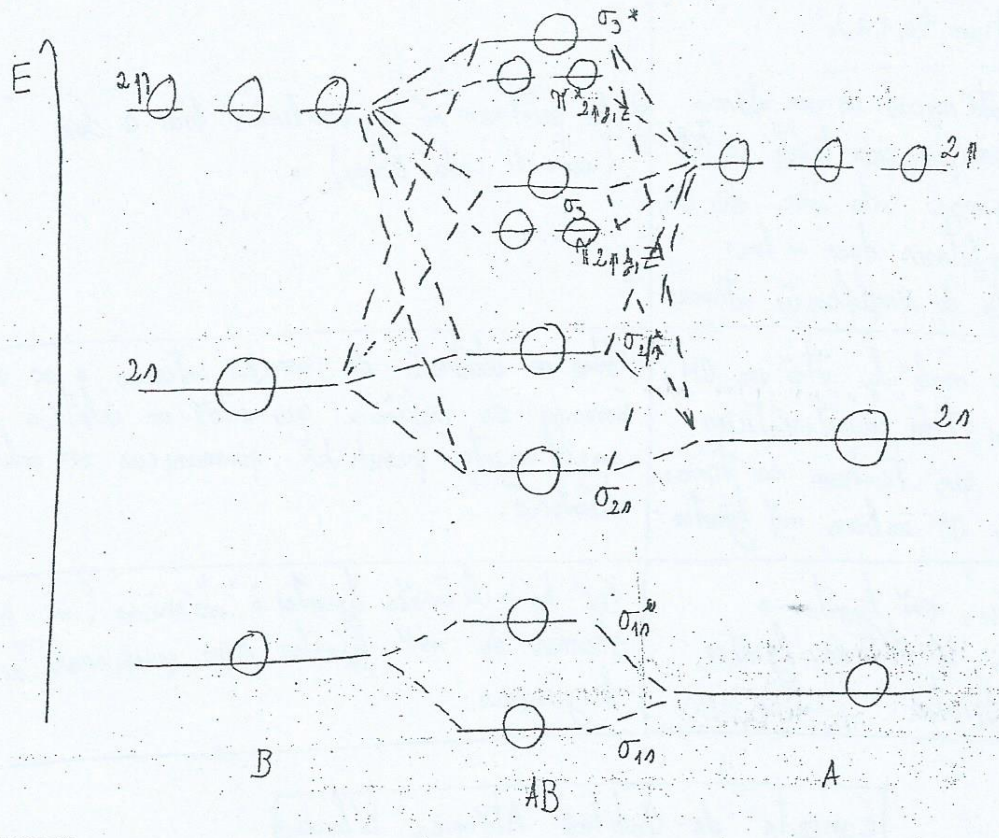
Por outro lado, quanto maior for a diferença de electronegatividades, maior é a diferença de energias entre as orbitais a combinar (maior é o β), e portanto, maior a tendência para a formação da molécula.

Química

1º Teste de

Diagrama de Orbitais Moleculares para as moléculas onde há mistura dos orbitais s e p

$E_i(A) > E_i(B)$



Exemplo - CO, C_2

Enlace de Valência

O enlace de valência descreve a formação de uma ligação entre dois átomos como o enlace de duas orbitais atómicas <u>semipreenchidas</u> (uma de cada átomo) da camada de valência.

Observações

Os electrões nas orbitais preenchidas devem ter spins opostos

O número de ligações covalentes formadas por um átomo é igual ao número de orbitais semipreenchidas do átomo

Quanto maior for a sobreposição das orbitais atómicas, mais forte é a ligação.

Sobreposição topo a topo de orbitais atómicas dá origem a uma ligação σ.

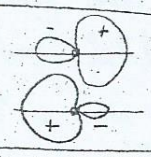
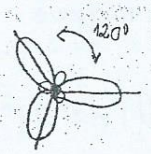
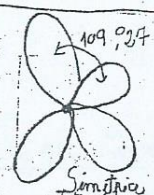
Sobreposição lateral de orbitais atómicas dá origem a uma ligação π.

TOM / CLOA	Enfoque de Valência
Combinam-se todas as OA de um e de outro átomo, independentemente do número de electrões que continham (0,1,2).	Combinam-se apenas as orbitais da camada de valência contendo 1 electrão, uma de cada átomo.
Todas as orbitais atómicas de um átomo se combinam, em princípio, com todas as OA do outro para formar cada uma das OM. A combinação das orbitais duas a duas surge como resultado de simplificações extremas.	As orbitais só se combinam duas a duas (uma de cada átomo)
Todos os electrões da molécula estão em OM mesmo quando elas têm características muito semelhantes às que tinham nos átomos isolados são chamadas OM embora não ligantes	Todos os electrões de camadas internas e os da camada de valência que estão em orbitais completamente preenchidas permanecem em orbitais atómicas.
Há orbitais ligantes, não ligantes e antiligantes, ou seja, há electrões ligantes, não ligantes e antiligantes.	Só há electrões ligantes e atómicos (que podemos chamar de não ligantes para aproximar as duas linguagens.

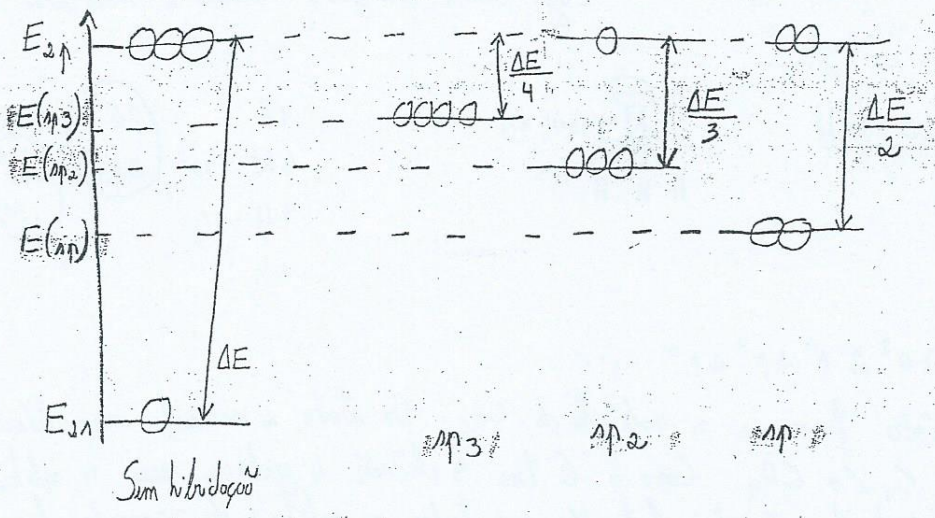
Conceito de Orbital Atómica Híbrida

Uma orbital híbrida é, então, do ponto de vista matemático, uma função de onda que resulta da combinação linear de duas orbitais atómicas. Neste aspecto parecia que seria idêntica a uma orbital molecular, há, no entanto, uma grande diferença: enquanto as orbitais atómicas que contribuem para a formação de uma OM pertencem a átomos diferentes, tendo, por isso, centros geométricos diferentes, as orbitais atómicas que contribuem para a formação de uma orbital híbrida pertencem ao mesmo átomo, têm o mesmo centro geométrico.

A hibridação consiste apenas numa espécie de redistribuição da densidade electrónica em torno do núcleo (como se o átomo isolado já "adivinhasse" que ia ligar e preparasse previamente a sua nuvem electrónica de acordo com o estado final - ligado - que vai atingir.

Orbitais atómicas combinadas linearmente	Orbitais Híbridas	Ângulo formado entre as orbitais híbridas	Geometria	Número máximo de ligações π que pode formar
uma orbital s com uma orbital p (s+p)	2 sp	180°		2
uma orbital s com duas orbitais p (s+2p)	3 sp2	120°		1
uma orbital s com três orbitais p (s+3p)	4 sp3	109°,27'		0

Energética das Orbitais Híbridas Natívas



Isto mostra que um electrão é mais energético quando ocupa uma orbital híbrida sp^x (com x = 1, 2, ou 3) do que quando ocupa uma orbital s mas menos energético do que quando ocupa uma orbital p.

O custo da hibridação é, assim, função:

- da estrutura electrónica do átomo que se hibrida (quanto maior for o número de electrões p menor será a diferença entre a energia do átomo hibridado e não hibridado)
- da diferença de energia entre as orbitais s e p

Moléculas Poliatómicas Formadas por um elemento do 2º Período e o Hidrogénio | Hidretos

A estrutura electrónica do átomo de hidrogénio é $1s^1$ pelo que, pelos critérios do enlace de valência, tem capacidade para formar uma ligação covalente normal – através do enlace da sua orbital 1s com uma orbital semipreenchida de um outro átomo. Assim, uma molécula que seja constituída por um só átomo de um dado elemento e por hidrogénio, conterá um número de átomos de hidrogénio igual à capacidade de ligação covalente normal desse elemento.

Oxigénio 8O: $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1$ Tem na camada de valência 6 electrões para distribuir por 4 orbitais. Vai, por isso, ter sempre duas orbitais com electrões desemparelhados e duas completamente preenchidas.

Hibridação sp^3 do O

1H: $1s^1$
8O: $1s^2$ $2sp_3^1$ $2sp_3^1$ $2sp_3^2$ $2sp_3^2$
1H: $1s^1$

Azoto 7N: $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1 2p^1$ Logo, com o hidrogénio forma a molécula NH_3 (amoníaco)

Hibridação sp^3 do N

1H: $1s^1$
7N: $1s^2$ $2p_3^1$ $2p_3^1$ $2p_3^1$
1H: $1s^1$
1H: $1s^1$

Carbono 6C: $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1 2p^0$

Assim, com o hidrogénio formaria a molécula de CH_2. No entanto, a molécula mais estável formada por H por um átomo de C, é o CH_4. Como o C tem 4 electrões de valência para 4 orbitais de valência, se houver uma redistribuição dos electrões por todas as orbitais da camada, ficará com um electrão em cada orbital e, portanto, com capacidade para formar 4 ligações.

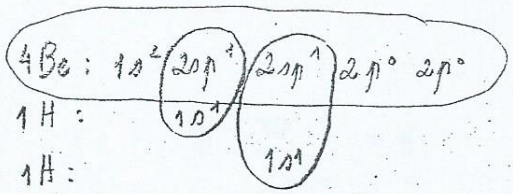
$2sp_3^1$ $2sp_3^1$ $2sp_3^1$ $2sp_3^1$

Este é o único arranjo que garante 4 orbitais equivalentes e ao mesmo tempo garante a geometria molecular experimental observada (109°,27').

Rearranjos possíveis:

- $2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$
- $2sp^1 2sp^1 2p^1 2p^1$
- $2sp_2^1 2sp_2^1 2sp_2^1 2p^1$
- → $2sp_3^1 2sp_3^1 2sp_3^1 2sp_3^1$

Banido: $_4Be: 1s^2\ 2s^2\ 2p^0\ 2p^0\ 2p^0$ Não deveria ter capacidade de ligação covalente. Por rearranjo pode formar duas ligações. BeH_2



H—Be—H

Hibridação sp do Be

Vantagens e Desvantagens da hibridação para os átomos do 2º Período

i) Para os átomos da 2ª metade do período (N, inclusive) a hibridação surge como a maneira mais eficaz de afastar ao máximo os electrões ligantes e não ligantes diminuindo assim ao mínimo as repulsões entre eles

ii) Para os átomos da 1ª metade, além da vantagem referida em i), a hibridação aumenta a capacidade de ligação dos átomos.

iii) Para todos eles a orbital híbrida, ao possuir 2 lobos assimétricos assegura uma maior sobreposição de orbitais, através do maior lobo, do que qualquer orbital pura

iv) Desvantagem: A configuração híbrida é sempre mais energética do que a configuração não hibridada (excepção do Ne)

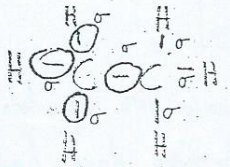
Melhorando a descrição das moléculas já estudadas

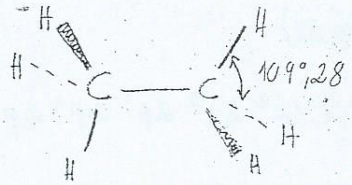
A descrição que fizemos das moléculas dos hidretos dos elementos do 2º período não coincide completamente, pelo menos para algumas delas, do ponto de vista geométrico, com o resultado experimental. Os electrões ligantes vão existir em orbitais moleculares que se estendem a, pelo menos, 2 núcleos enquanto que os electrões não ligantes se encontram em orbitais essencialmente atómicas (caso das moléculas em orbitais sp3). Em consequência disto, as orbitais ligantes são mais estensas do que as orbitais não ligantes. Como o número de electrões em cada uma delas é o mesmo, a densidade electrónica das orbitais ligantes vai ser menor do que a das orbitais não ligantes; a repulsão electrostática entre pares ligantes, vai, por isso, ser menor do que a repulsão entre um par ligante e outro não ligante, e esta, por sua vez, vai ser menor do que a repulsão entre 2 pares não ligantes.

Assim na molécula de H_2O o ângulo entre as orbitais sp3 não ligantes deve ser superior a 109°,27' o que obriga o ângulo entre as ligações a ser inferior a 109°,27'. Na molécula de NH_3 só existe um par isolado em vez dos dois da molécula de H_2O, daí que a repulsão exercida sobre os pares ligantes seja menor e os ângulos não fechem tanto (107°).

C_2H_6 | Etano

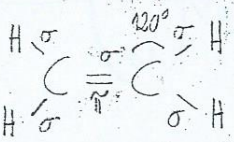
Hibridação sp_3 do C





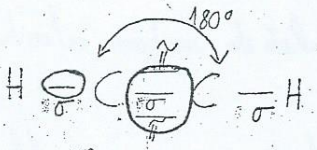
C_2H_4 | Etno ou Etileno

Hibridação sp_2 do C

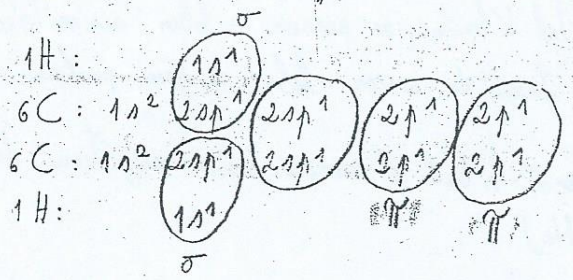


O átomo de carbono fica ainda com um orbital 2p semipreenchido perpendicular ao plano dos orbitais sp_2. Ao ligarem-se por covalência frontal (ligação σ) os 2 átomos de C, estes 2 orbitais 2p, um de cada C, ficam paralelos entre si e, por isso, em condições de coalescerem lateralmente formando uma ligação π.

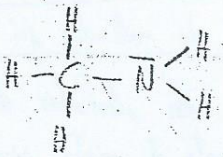
C_2H_2 | Etino ou Acetileno



Hibridação sp do C



CH_3NH_2 | Metilamina

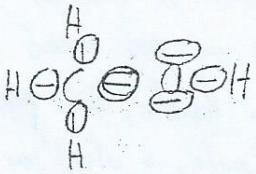


Hibridação sp_3 do C e do N

CH_2NH

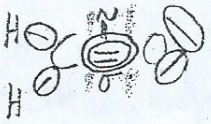
Hibridação sp_2 do C e do N

CH_3OH | Metanol



Hibridação sp_3 do C e do O

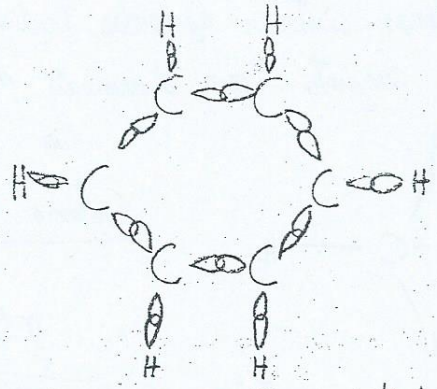
CH_2O | Metanal



Hibridação sp_2 do C e do O

Híbridos de Ressonância

Benzeno, C_6H_6

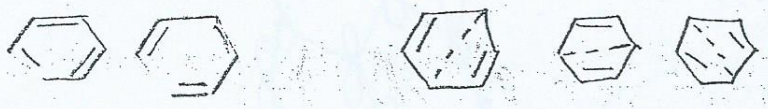


As ligações σ na molécula de benzeno
$C\hat{C}C = C\hat{C}H = 120°$

Cada átomo de carbono vai ligar-se a 3 átomos distintos o que implica uma hibridação sp2.

$$C: 1s^2\ 2sp_2^1\ 2sp_3^1\ 2sp_2^1\ 2p_z^1$$

As orbitais sp_2 são usadas para formar o "esqueleto sigma" da molécula de benzeno.
As 6 orbitais $2p_z$ semi preenchidas, perpendiculares ao plano da molécula, e todas paralelas entre si, ficam, portanto, em condições de coalescerem lateralmente, formando orbitais moleculares π.
A descrição dessa coalescência, no âmbito da aproximação das localizações localizadas (coalescência das orbitais duas a duas) causa, logo um forte embaraço pois existem várias hipóteses possíveis para a fórmula da molécula.



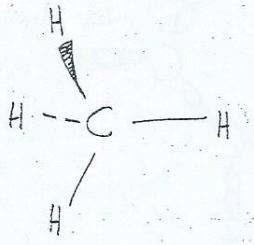
Cada uma das fórmulas, designadas de Ressonância, não traduz satisfatoriamente o comportamento dos electrões π. De facto, as 6 ligações C-C são equivalentes o que é incompatível com cada uma das fórmulas de ressonância isoladamente.
Da combinação linear de 6 OA $2p_z$ resultam 6 OM, as quais se estendem a todos os átomos de C. As orbitais são, portanto, deslocalizadas.
Isto obriga a descrever a molécula como uma sobreposição de fórmulas de ressonância, i.e., a estrutura electrónica é intermédia das estruturas correspondentes a cada fórmula de ressonância e mais estável que qualquer delas.

Cristais Covalentes

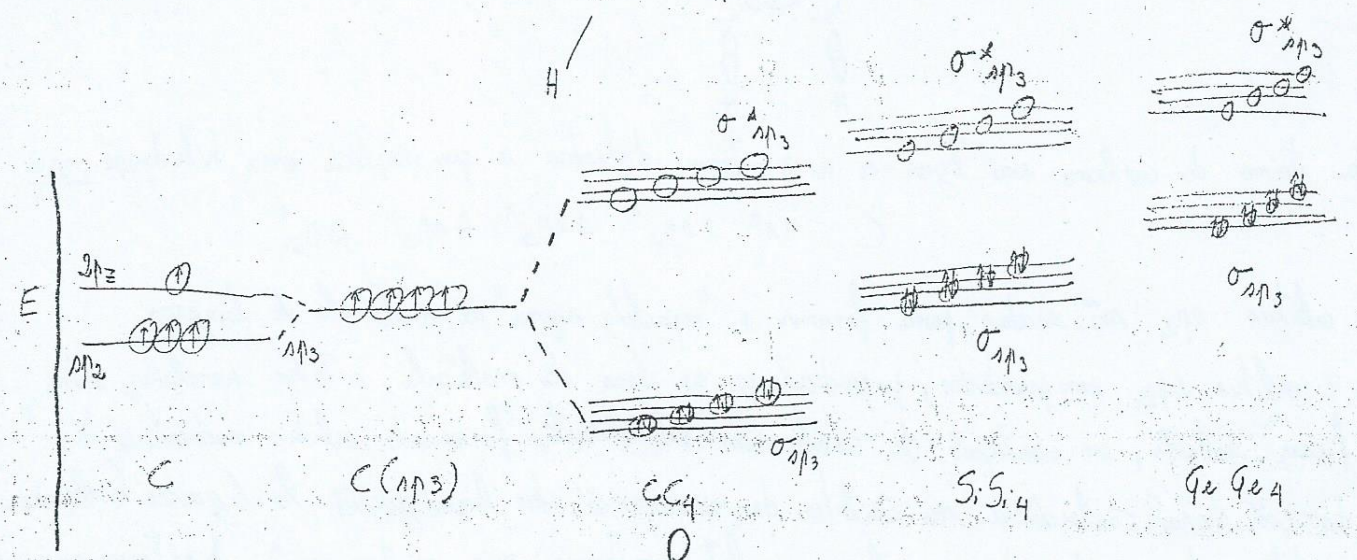
Até aqui construímos pequenos agregados de átomos – as moléculas. No entanto, com o mesmo tipo de ligação, se usarmos átomos com grande capacidade de ligação, como o C ou outro elemento da mesma família (Si, Ge), podemos construir agregados tridimensionais com um número tão grande de átomos que o conjunto tenha dimensões macroscópicas.

Diamante

Tridimensional

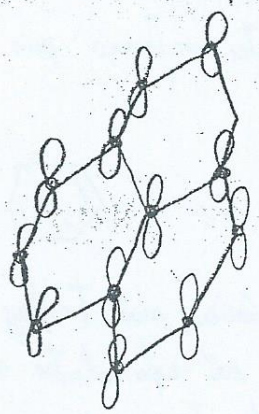


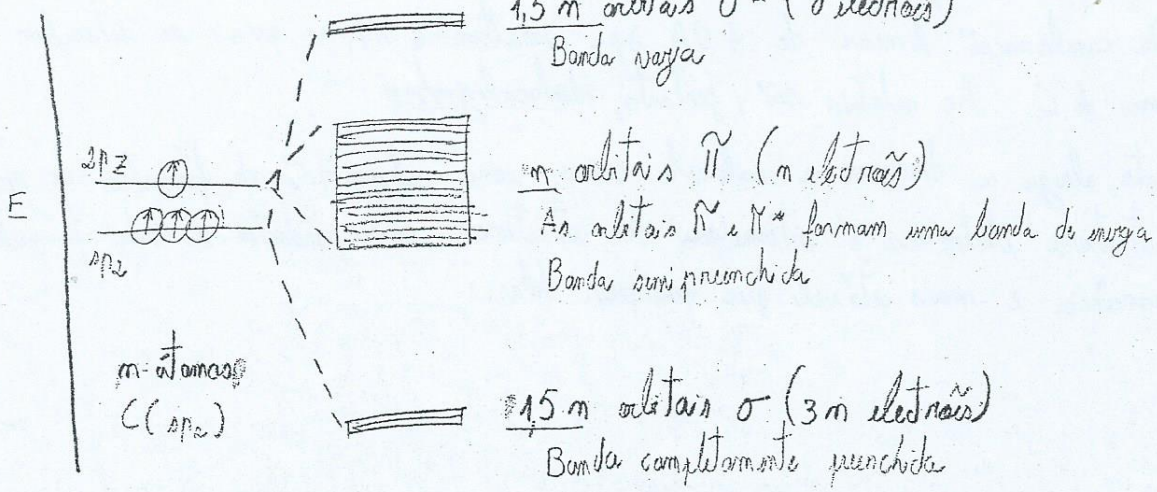
Carbono hibridado a sp_3



Grafite

Tridimensional





Química

Forças Intermoleculares

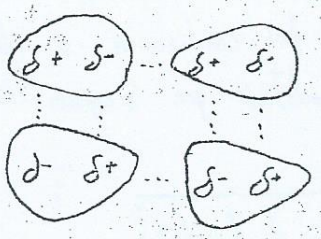
Classificação das interacções atractivas

- Ligações de van der Walls
  - Interacção de Keesom (dipólo permanente - dipólo permanente)
  - Interacção de Debye (dipólo permanente - dipólo induzido)
  - Interacção de Landau (dipólo instantâneo - dipólo induzido)

- Ligação de hidrogénio

Interacção de Keesom

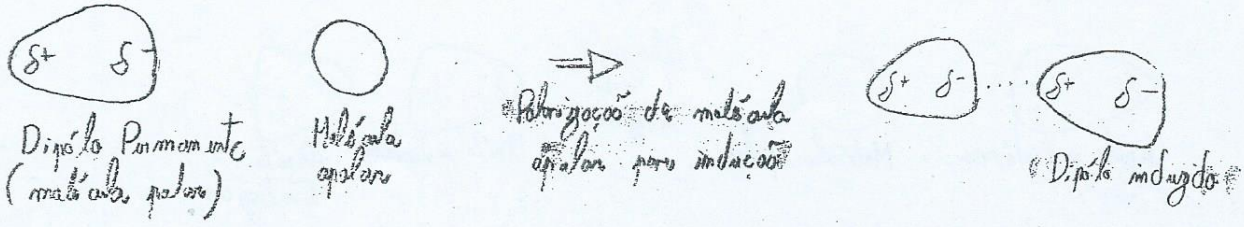
As interacção de Keesom resultam do facto de entre dois dipolos permanentes se gerarem interacções atractivas.



Moléculas polares

Dependem:
- ~~dos momentos dipolares~~, aumentando com estes, μ
- da sexta potência da ~~distância~~ entre os centros dos dipólos.

Interacção de Debye



Depende:
- do momento dipolar do dipólo permanente, μ
- da ~~polarizabilidade~~ da molécula apolar, α
- da sexta potência da distância intermolecular

É de notar, que a formação de dipólos induzidos é independente da existência prévia de um dipólo permanente pois as moléculas polares exibirão simultaneamente interacções de Keesom e Debye.

A polarizabilidade, α, é a constante de proporcionalidade entre o momento dipolar induzido, $\vec{\mu}_i$, e o campo eléctrico.

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E}$$

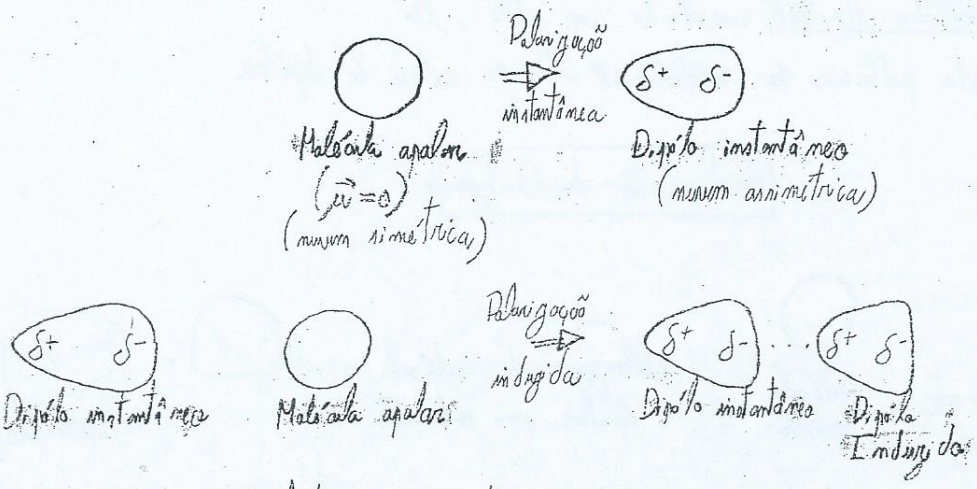
A polarizabilidade traduz a maior ou menor facilidade com que a nuvem electrónica de uma molécula se deforma pela acção de um campo eléctrico.

<u>Quanto maior for a nuvem electrónica maior a polarizabilidade.</u>

Gases Raros	Electrões	$\alpha \times 10^{24}$ (cm^3)	Ebulição (°C)
He	2	0,203	-268,8
Ne	10	0,392	-245,9
Ar	18	1,65	-185,9
Kr	36	2,46	-153,4
Xe	54	4,01	-108,9

No entanto, nem só o número de electrões deve condicionar o valor da polarizabilidade α pois o modo como eles se dispõem e o tipo de orbitais que "ocupam" deve influenciar também a polarizabilidade.

Interacções de Landon



As forças de Landon manifestam-se em todas as moléculas

Química

Dependem:
- da polarizabilidade das moléculas envolvidas (número de electrões; tamanho das moléculas)
- sexta potência da distância intermolecular

Importância Relativa das Interacções de van Der Waals

As interacções de Debye devem ter, na generalidade dos casos, pouca importância.
As interacções de Keesom são mais importantes para moléculas de momento dipolar elevado e polarizabilidade baixas.
As interacções de London são predominantes para moléculas de grandes polarizabilidades, mesmo no caso de serem fracamente polares.

Observação No caso de moléculas maiores o efeito do momento dipolar no ponto de ebulição é praticamente desprezável.

Ligações de Hidrogénio
- intramoleculares
- intermoleculares

Condições essenciais para o estabelecimento de uma ligação de hidrogénio:
- Existência de um átomo de hidrogénio ligado a um átomo muito electronegativo:

$$\underset{\text{electronegatividade}}{\xrightarrow{N \quad O \quad F}} \qquad (\text{e mesmo } S \text{ e } Cl)$$

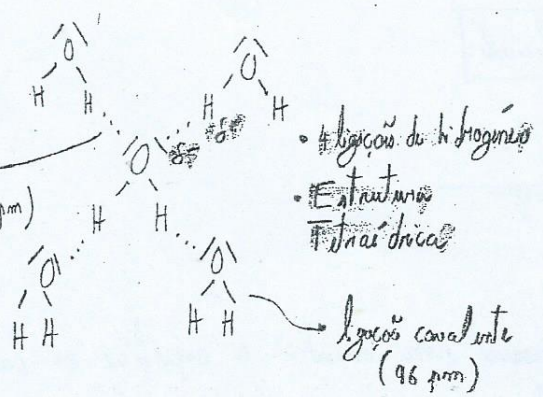
- Existência noutro átomo, também muito electronegativo, de um par de electrões não partilhado.

$$\underset{\delta^-}{X} - \underset{\delta^+}{H} \cdots Y \qquad X, Y \in \{N, O, F\}$$

ligação de Hidrogénio

Exemplo

H_2O



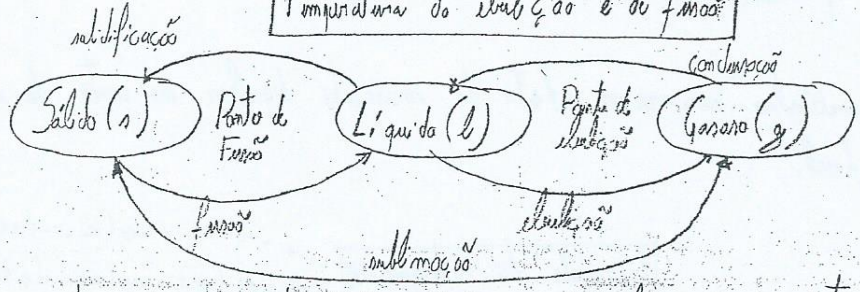
Nos átomos de H, que constituem o polo positivo, actua uma atracção entre pelo par não partilhado de O, isto porque, por um lado, junto do O a nuvem é muito densa (átomo muito electronegativo), e por outro, o núcleo do H está muito desprotegido (um só electrão na sua nuvem) pelo que é fortemente atraído.

Observação Estas condições podem verificar-se dentro de uma mesma molécula e estabelecer-se assim na ligação de hidrogénio entre 2 grupos duma mesma molécula (ligação intramolecular).

Propriedades das Compostos Moleculares

Temperatura de ebulição e de fusão
Miscibilidade e Solubilidade
Tensão Superficial
Viscosidade
Dureza

Temperatura de ebulição e de fusão



Quanto maior for a intensidade das interacções entre as moléculas, maiores os t_e e os t_f.

Miscibilidade e Solubilidade

Para que uma transformação ocorra espontaneamente o G (energia de Gibbs) tem de diminuir, ou seja, o ΔG tem de ser negativo:

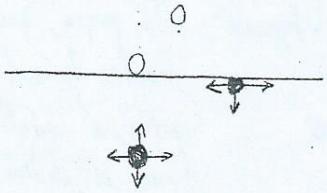
$G = H - TS$ (H: entalpia; S: entropia)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

$\Delta H = \Delta H_{soluto-soluto} + \Delta H_{solvente-solvente} + \Delta H_{soluto-solvente}$

Para que dois líquidos sejam miscíveis, a interacção soluto-soluto e a interacção solvente-solvente terá de ser menos forte ou quanto muito da mesma ordem de grandeza da interacção solvente-soluto. ("polar dissolve polar e apolar dissolve apolar.")

Tensão Superficial



A tensão superficial define-se como o trabalho necessário para aumentar a superfície em causa.

Química

A tensão superficial é uma medida da intensidade das interacções intermoleculares. No entanto, depende também da forma das moléculas e da natureza das ligações.

Como a intensidade das interacções entre moléculas diminui com a temperatura, é de esperar que a tensão superficial diminui com a temperatura.

Ilustração

sólido (s) — líquido (l) — gasoso (g)

- aumenta a importância dos movimentos moleculares
- diminui a intensidade e o número das interacções moleculares

Viscosidade

A viscosidade é uma das propriedades importantes dos materiais líquidos e gasosos. Mede a resistência do fluido ao escoamento e, portanto, à deformação. Um fluido muito viscoso é o que flui com dificuldade.

A viscosidade depende da intensidade das forças intermoleculares e da temperatura.

A viscosidade depende ainda de outros factores como a forma e as conformações moleculares.

Química

Polímeros

Há moléculas que têm massas moleculares que podem atingir várias milhões e que, por isso, se designam por macromoléculas.
Quando estas macromoléculas podem ser "decompostas" em unidades muito pequenas, designadas por monómeros ou meros, que, por repetição regular, originam a macromolécula, designam-se polímeros.

Propriedades

Baixa densidade
Facilidade de processamento
Elevada resistência mecânica
Elevada estabilidade nas condições ambientais em que muitos são facilmente oxidados

Reacções de Polimerização

Reacções de adição
Reacções por condensação

Reacção por Adição

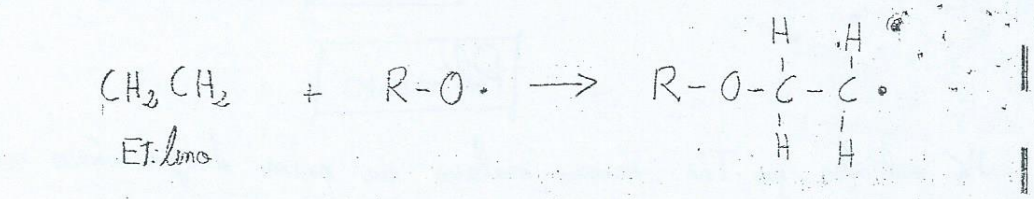
- Iniciação (ativação do monómero)
- Propagação (crescimento da cadeia)
- Terminação (conclusão da reacção de polimerização)

Os monómeros que sofrem este tipo de reacção necessitam primeiro de ser "ativados" para que possam reagir entre si. A espécie reativa pode ser:
- um radical (reacção radicalar)
- um catião (reacção catiónica)
- um anião (" aniónica)

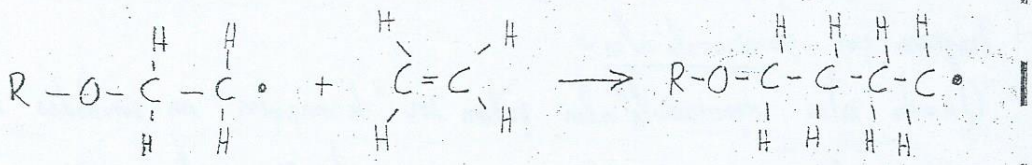
Quando os monómeros de partida possuem uma ligação dupla que, por conversão numa ligação simples, conduz a uma ligação sequencial dos monómeros, os polímeros obtidos designam-se polímeros vinílicos.

Exemplo: Polietileno

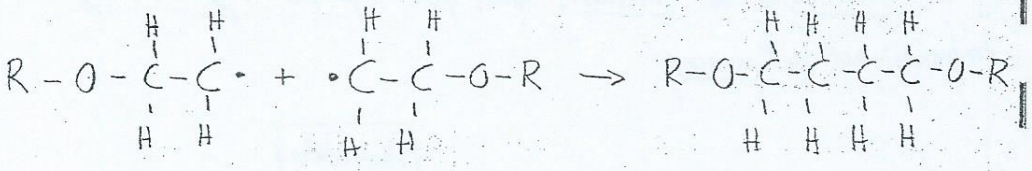
Iniciação
activação do monómero

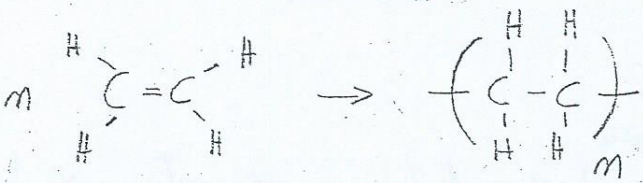


Propagação
crescimento da cadeia



Terminação





Monómero — Meio

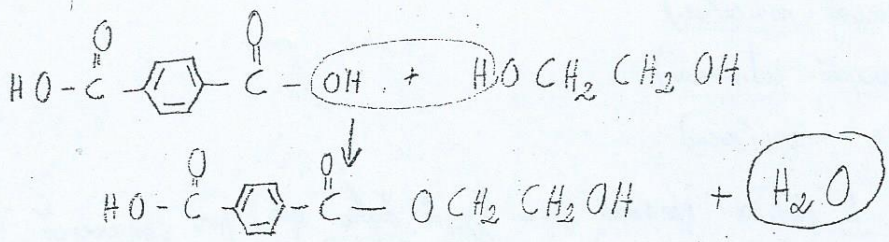
Polimerização de coordenação: baseia-se no uso de catalisadores

Reacção por Condensação

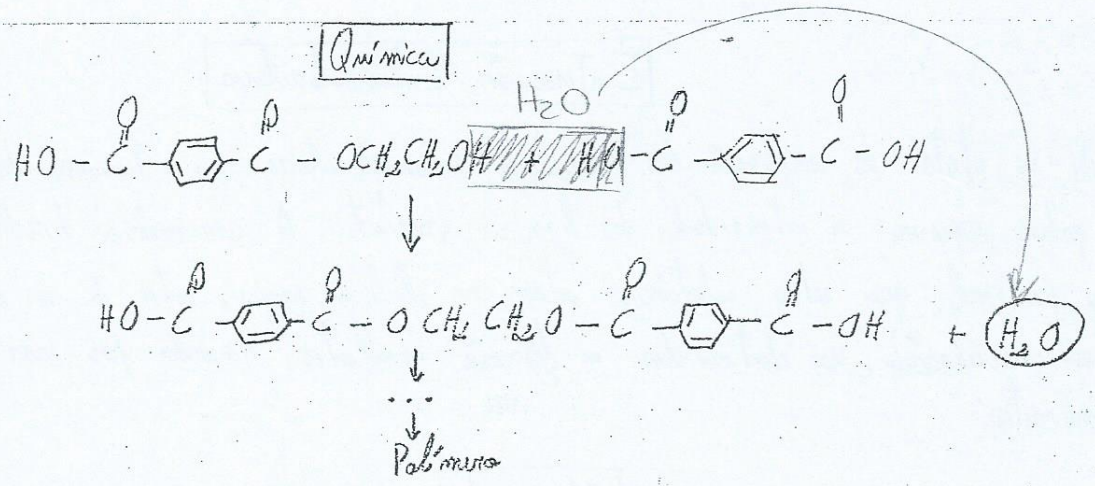
Este tipo de reacção ocorre quando os monómeros possuem grupos funcionais, pelo que não é necessário usar um iniciador. A reatividade dos monómeros é igual à dos polímeros em crescimento". Quando, durante a reacção de polimerização, há eliminação de água ou de outras moléculas pequenas, como por exemplo o CO_2, designa-se por reacção por condensação.

Para que uma reacção deste tipo possa conduzir a um polímero é necessário que ambos os monómeros sejam bifuncionais, ou seja, que tenham dois grupos funcionais.

Exemplo: Dacron



Química



A obtenção de um polímero pode envolver sucessivamente os dois tipos de polimerização.

Polimerização por abertura de anel — cisão de anéis para formar um polímero linear

Pesos Moleculares médios: M_n e M_w

Peso molecular médio numérico, M_n:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$\sum_i N_i M_i$ → massa total

$\sum_i N_i$ → número de cadeias

Peso molecular médio ponderal, M_w:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$$IP = \frac{M_w}{M_n}$$

IP → índice de polidispersão

Estrutura e morfologia dos polímeros

Homopolímero — quando o polímero é formado com base num único monómero

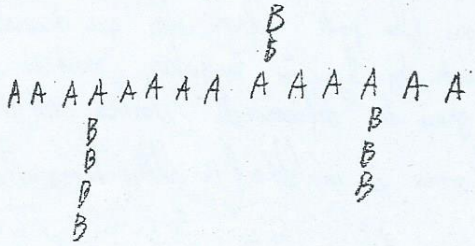
Copolímero — quando há mais de um monómero

Copolímero alternado: ABABABAB...

Copolímero aleatório ou estatístico: AABBBBABBABAAA...

Copolímero de bloco: AAABBBAAABBB...

Copolímero de enxerto (ramificado):



Interacções Intermoleculares

Atendendo ao efeito de ampliação das interacções intermoleculares com o tamanho das moléculas, estas podem superar a intensidade das ligações covalentes. A consequência directa é que deixa de ser possível que estas substâncias entrem em ebulição porque, antes de se atingir a temperatura necessária, são destruídas as ligações covalentes, havendo por isso degradação dos compostos.

Polímeros

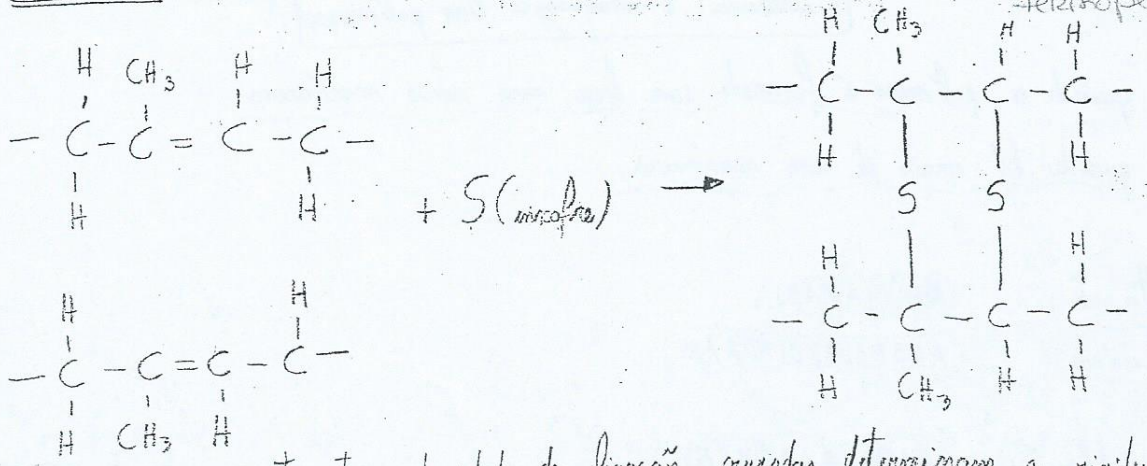
Polímeros
- Plásticos
  - termoendurecíveis (reciclável) — ligações covalentes
  - termoplásticos (reciclável) — ligações iónicas ou formação de zonas cristalinas
- Elastómeros ou borrachas

(cross-links)

Ligações cruzadas – aumentam as interacções entre cadeias. Podem ser ligações covalentes ou iónicas, e podem ser formadas durante ou após a reacção de polimerização.
A formação de ligações cruzadas diminui a solubilidade e aumenta a rigidez do polímero e aumenta o valor da temperatura de transição vítrea.

Ligações cruzadas covalentes – Vulcanização da borracha
(Cross links)

Característica plástica ⇓ elastómero termoplástico



A número, ou mais correctamente, a densidade de ligações cruzadas determinam a rigidez da borracha o grau de deformação máxima que ela pode sofrer sem que ocorra degradação ou ruptura da borracha. Assim um aumento da densidade das ligações cruzadas, provoca um aumento da rigidez da borracha e uma diminuição do grau de deformação elástica máximo.

Ligações cruzadas iónicas – o polímero é moldável a altas temperaturas, ou seja, termoplástico.

Química

Estrutura e Organização Molecular

Polímeros → Amorfos / Semicristalinos / Cristalinos

Temperatura de Transição Vítrea, T_V

Temperatura de Transição Vítrea (T_V) – é a temperatura abaixo da qual o polímero tem o comportamento típico de um vidro. A temperatura abaixo da qual consideramos que deixa de haver liberdade de movimento das cadeias.

Fatores que influenciam a T_V:

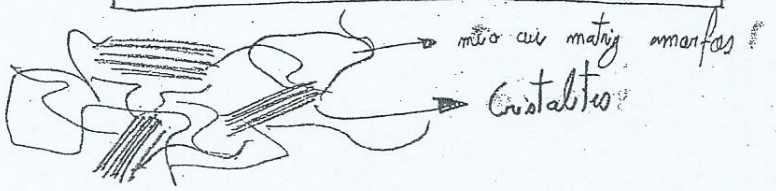
- Flexibilidade da cadeia principal – quanto mais flexível for a cadeia mais baixo o T_V
- Presença de grupos laterais (pág 17)

A presença de grupos laterais tem um grande efeito na mobilidade das cadeias e por isso em T_V. O efeito das cadeias varia com o seu comprimento, volume e polaridade.

Os polímeros podem-se tornar mais flexíveis por plastificantes cujo efeito é o de facilitar os movimentos moleculares, ou seja, reduzir a T_V.

Polímeros semicristalinos. Temperatura de Fusão

Polímeros semicristalinos



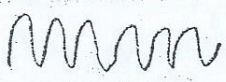
$T_f > T_V$

Ao contrário do que acontece com os polímeros amorfos, estes polímeros fundem, ou melhor, fundem os seus domínios cristalinos. Como as interacções entre cadeias são mais fortes quando elas se encontram ordenadas num cristal do que quando se encontram num arranjo desordenado, a temperatura de fusão (T_f) é superior a T_V. Os polímeros cristalinos são assim caracterizados por duas temperaturas características: T_f e T_V.

Configuração das cadeias. Tacticidade

Para que um polímero cristalize é necessário que possua configuração regular.

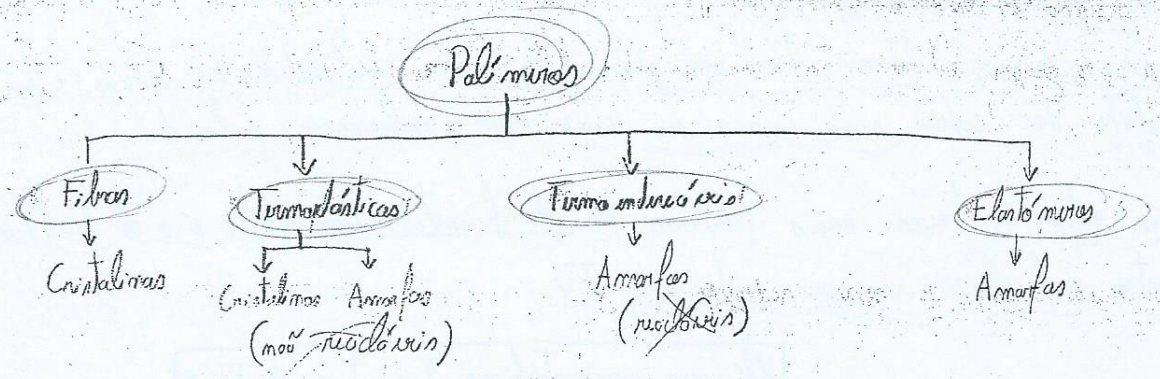
Regularidade estrutural
- regularidade de repetição
  - cabeça - cauda: $\sim CH_2-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{R}{\underset{|}{CH}}\sim$
  - cabeça - cabeça: $\sim CH_2-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-CH_2\sim$
- estéreo-regularidade (regularidade espacial)
  - isotática (substituintes do mesmo lado)
  - sindiotática (alternadamente dispostos)
  - atática (aleatória)



lamelas

esferulitos

Os polímeros cristalinos, apresentam em relação aos amorfos, uma maior resistência à tração, uma maior densidade e são também mais resistentes em relação a solventes.



Química

Metais

Os metais são materiais com propriedades comuns características:

- densidade elevada
- grande maleabilidade e ductibilidade
- elevadas condutibilidades térmica e elétrica

Estes elementos são caracterizados por baixas energias de ionização e baixas eletroafinidades, ou seja, baixa eletronegatividade.

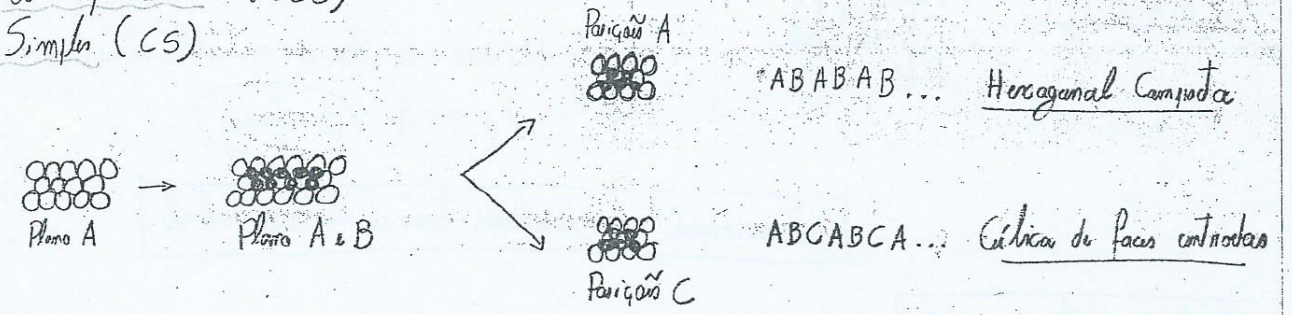
Estruturas de Empilhamento Denso

As estruturas mais comuns são:

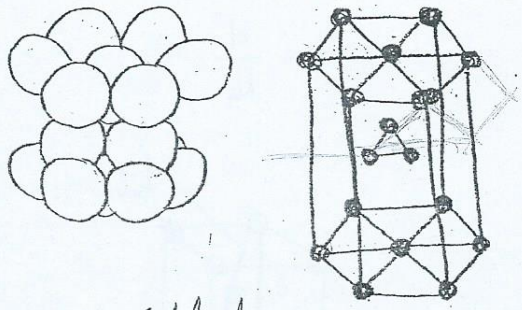
- Cúbica de Faces centradas (CFC)
- Hexagonal compacta (HC)

} ocupação máxima dos espaços

- Cúbica de corpo centrado (CCC)
- Cúbica Simples (CS)



Estrutura Hexagonal Compacta



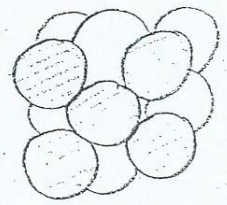
Célula base

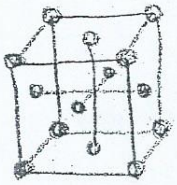
Índice ou número de coordenação: 12
(número de átomos em primeira vizinhança)

Número de átomos por célula base:

$$3 + 2 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{6} = 6 \text{ átomos}$$

Estrutura Cúbica de Face Centrada





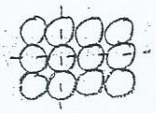
Número de coordenação: 12

Número de átomos por célula base:

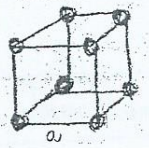
$\frac{1}{8} \times 8 + 6 \times \frac{1}{2} =$ 4 átomos

Estruturas Semicompactas

Estrutura Cúbica Simples



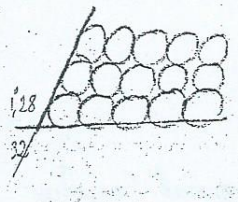
$a = 2R \qquad V = (2R)^3$

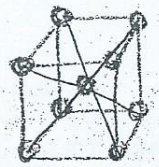


Número de coordenação: 6

Número de átomos por célula base: $8 \times \frac{1}{8} = 1$

Estrutura Cúbica de Corpo Centrado





Número de coordenação: 8

Número de átomos por célula base:

$1 + 8 \times \frac{1}{8} =$ 2 átomos

Determinação da densidade teórica de um metal

Estrutura cúbica simples

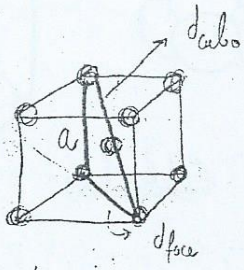
em g/cm³ ou Kg/dm³) $C = \frac{m}{V} \rightarrow d$

$$d = \frac{C_{metal}}{C_{água}} \rightarrow 1\,g/cm^3 \text{ ou } 1\,Kg/dm^3$$

$$C_{CS} = \frac{M/N_A \times 1}{(2r)^3}$$

$$m = \frac{M}{N_A}$$

Estrutura Cúbica de Corpo Centrado



$$C_{CCC} = \frac{2 \times \frac{M}{N_A}}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} =$$

$$= \frac{9M}{32\sqrt{3}\,r^3 N_A}$$

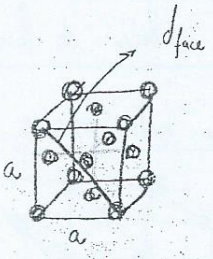
$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}} \leftarrow d_{cubo} = 4r = \sqrt{3}\,a$$

$$d_{face} = \sqrt{2}\,a$$

$$V_{CCC} = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3$$

Química

Estrutura cúbica de faces centradas (CFC)



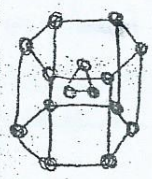
$$\rho_{CFC} = \frac{4 \times \frac{M}{N_A}}{V_{CE}} = \frac{M}{4\sqrt{2}\,r^3 N_A}$$

$$V = \left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3 = (2\sqrt{2})^3 r^3$$

$$d_{face} = 4r = \sqrt{2}\,a$$

$$\Leftrightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

Estrutura Hexagonal Compacta



$$\rho_{HC} = \frac{6 \times \frac{M}{N_A}}{V_{HC}} = \frac{M}{4\sqrt{2}\,r^3 N_A} = \rho_{CFC}$$

$A_{base} = 6\sqrt{3}\,r^2$

$h = 4\sqrt{6}\,r$

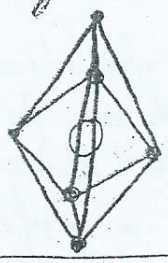
$V = 24\sqrt{2}\,r^3$

Espaços Intersticiais ou Interstícios das Estruturas Compactas

O espaço ocupado pelos átomos nas estruturas compactas não é real. Os espaços vazios são designados <u>interstícios</u>, os quais podem ser <u>tetraédricos</u> ou <u>octaédricos</u>. (na CS existe um interstício cúbico...)

Um <u>interstício tetraédrico</u> é o espaço deixado vazio no interior de 4 átomos especialmente dispostos nos vértices de um tetraedro.

Um interstício octaédrico é o espaço vazio no centro de um arranjo espacial octaédrico de 6 átomos.

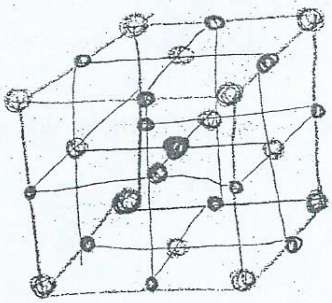


Factor de Compacidade Atómica

$$FCC = \frac{V_{átomos\ C.U.}}{V_{C.U}} = \frac{\text{Número de átomos} \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3}$$

Estrutura cúbica de face centrada

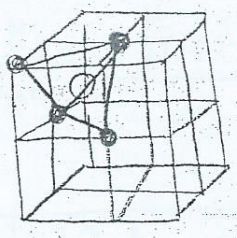
Interstícios octaédricos



$12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ interstícios octaédricos

O número de interstícios octaédricos numa estrutura compacta é igual ao número de átomos que a constituem.

Interstícios tetraédricos



8 cubos elementares → 8 interstícios tetraédricos

O número de interstícios tetraédricos numa estrutura compacta é igual ao dobro do número de átomos que a constituem.

A dimensão dos interstícios é definida pelo raio da maior esfera que estes podem acomodar sem perturbação da posição dos átomos.

$$a = 2r_{oct} + 2r$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2}r$$

$$\Rightarrow \quad r_{oct} = (\sqrt{2}-1)r = 0,414\,r$$

$$d_{cubo} = 4(r_{tet} + r)$$

$$a = 2\sqrt{2}r$$

$$d_{cubo} = \sqrt{3}\,a$$

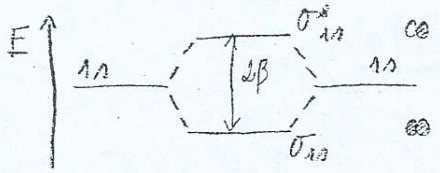
$$r_{tet} = \frac{(\sqrt{6}-2)r}{2} = 0,225\,r$$

O raio do interstício tetraédrico é significativamente menor do que o raio do interstício octaédrico.

Aplicação da Teoria da Ligação Química aos Metais

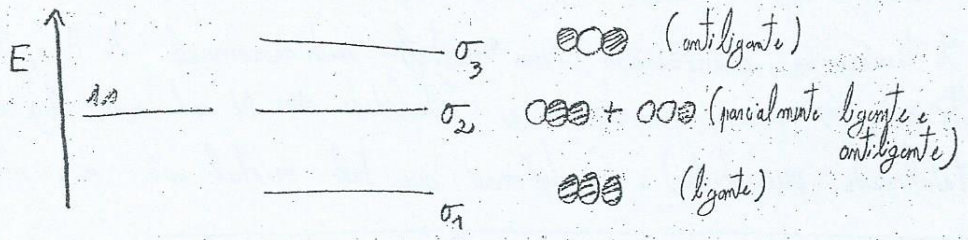
O "hidrogénio metálico"

A aplicação da TOM/CLOA à descrição de moléculas diatómicas, ionizadas ou não, do 1º Período da TP, conduz à combinação linear das duas funções de onda atómicas 1s, da qual resultam as duas funções de onda moleculares, uma ligante (σ_{1s}) e outra anti-ligante (σ_{1s}^*). As duas combinações lineares traduzem matematicamente as interferências, respectivamente construtiva e destrutiva das funções de onda atómicas 1s.



Consideremos, agora, 3 átomos de H dispostos linearmente e admitamos que as distâncias interatómicas permitem a sobreposição dos 3 orbitais 1s. Teremos uma situação idêntica às já encontradas nos casos dos orbitais moleculares deslocalizados do tipo $\tilde{\pi}$.

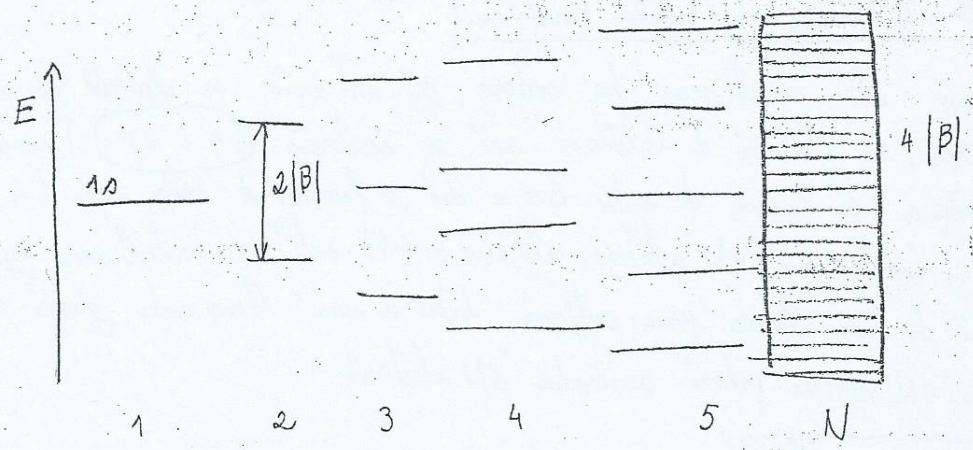
As 3 funções de onda 1s têm 3 possibilidades de interferência.



Para 4 átomos de hidrogénio dispostos linearmente, os orbitais 1s têm 4 possibilidades de interferência.

Para 5 átomos, teríamos 5 OM deslocalizados e assim sucessivamente.

Para N átomos, com N elevado teremos N orbitais "moleculares" deslocalizados (por enquanto, consideramos apenas um orbital por átomo, o orbital 1s), cujas energias cobrem de uma forma quase contínua uma determinada gama de energias. (banda de N níveis de energia).



Em termos de níveis de energia teríamos N/2 níveis correspondentes a N/2 funções de onda moleculares ligantes e N/2 níveis referentes a outras tantas funções de onda anti-ligantes, enquanto a separação entre os valores limite dos níveis de energia será 4|β|.

Dados os baixos valores de β pode-se concluir que os N níveis de energia determinados da combinação linear de N funções de onda atómicas estão muito próximos uns dos outros, ou seja, formam uma ~~banda~~ de níveis de energia, constituída por N/2 ligantes e N/2 antiligantes.

Preenchimento das orbitais

A distribuição dos electrões pelas orbitais do metal unidimensional de H far-se-ia em conformidade com os princípios de energia mínima e de exclusão de Pauli e com a regra de Hund. Assim, teríamos N electrões (1 de cada átomo) para distribuir pelas N/2 orbitais ligantes da banda, a qual ficaria assim semi-preenchida.

Se tivéssemos considerado um cristal unidimensional de He, teríamos 2N electrões (2 por átomo), os quais preencheriam a totalidade das N orbitais ligantes e antiligantes (banda totalmente preenchida). Concluímos que tal cristal não seria estável.

Energia de coesão e Grau de Preenchimento da Banda

Energia de coesão = energia necessária para atomizar uma mole do metal. Por outras palavras, é a energia necessária para destruir completamente as ligações entre os átomos do metal.

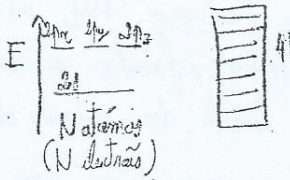
$$\text{Grau de preenchimento da banda} = \frac{\text{Número de electrões na banda}}{\text{Número de electrões total possível na banda}}$$

Metais do 2º Período da Tabela Periódica

Na ligação entre os átomos dos metais, só intervêm os electrões de valência. Nos átomos do 2º Período, os electrões de valência são os electrões 2s e 2p. Temos portanto de considerar as interferências da função de onda 2s e das 3 funções de onda 2p (4 orbitais por átomo) dos N átomos. Combinamos 4N orbitais, obtemos 4N orbitais cristalinas cujas energias se distribuirão de uma forma quase contínua dentro de uma determinada gama de energias. Esta banda de 4N orbitais poderá acomodar 8N electrões.

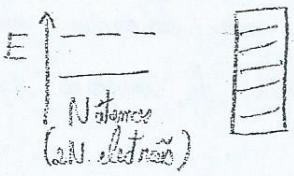
Preenchimento das orbitais

Li: $1s^2\ 2s^1\ 2p_x^0\ 2p_y^0\ 2p_z^0$



Grau de preenchimento da banda $= \frac{N/2}{4N} \frac{\cancel{N}}{2\cancel{N}} = \frac{1}{8}$

Be: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^0\ 2p_y^0\ 2p_z^0$



G.P.B. $= \frac{N/4}{} = \frac{2\cancel{N}}{8\cancel{N}} = \frac{1}{4}$

B: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^0\ 2p_z^0$

GPB $= \frac{3\cancel{N}}{8\cancel{N}} = \frac{3}{8}$

A partir do B, a ligação química tem já características dominantemente covalentes. (Z baixos)

~~A energia de coesão é tanto maior quanto maior for o número de orbitais da banda que são preenchidos.~~

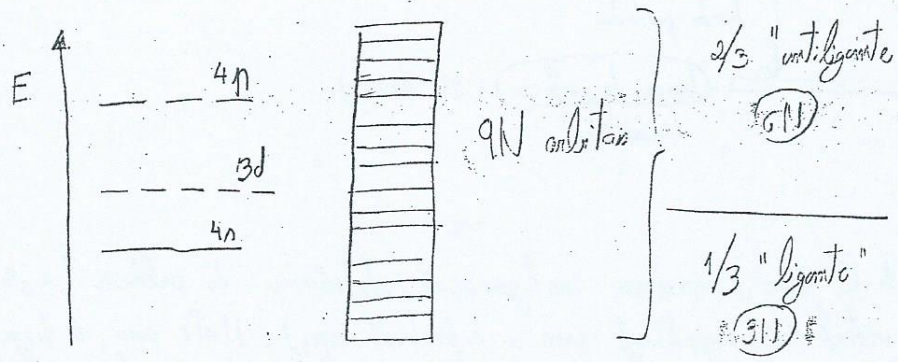
Em consequência, a energia de coesão dos metais do 2º Período aumenta do Li para o Be.

Metais do 3º Período da Tabela Periódica

A partir do 3º período é necessário ter em conta ainda os orbitais d. No 3º período, a diferença de energia entre os orbitais 3p e 3d é relativamente elevada o que torna pouco relevante a participação dos orbitais 3d nas bandas de níveis de energia dos metais deste período. No entanto a questão não é relevante, dado que os metais deste período (Na, Mg, Al) têm respectivamente 1, 2, 3 electrões de valência com os quais é preenchida apenas uma fracção dos orbitais ligantes da banda.

Metais do 4º Período e seguintes períodos da Tabela Periódica

No 4º período, os orbitais 3d são, como se sabe, próximos em energia dos orbitais 4s e 4p. Cada átomo contribuirá para a banda de níveis de energia com os 5 orbitais 3d, o orbital 4s e os 3 orbitais 4p. Consequentemente, a banda de valência de um metal do 4º Período terá 9N orbitais, capazes de acomodar 18N electrões. Nos 5º e 6º períodos, a situação será idêntica.



Exemplo:

Ti: [Ar] $3d^2\,4s^2$

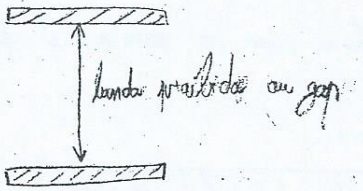
$$GPB = \frac{4\cancel{N}}{18\cancel{N}} = \frac{2}{9}$$

Teoria das Bandas Aplicada a Não Metais

Na descrição anterior das bandas de níveis de energia dos metais, restringimo-nos à dimensão dos metais.

Electronegatividades elevadas opõem-se à deslocalização dos orbitais, a qual é necessária à formação de bandas.

Consequentemente, o conjunto dos orbitais ligantes distribui-se por uma gama relativamente estreita de energias, o mesmo acontecendo aos orbitais antiligantes. Estes dois conjuntos de orbitais (ligantes e antiligantes) ficam assim separados em energia, formando duas bandas de níveis de energia.

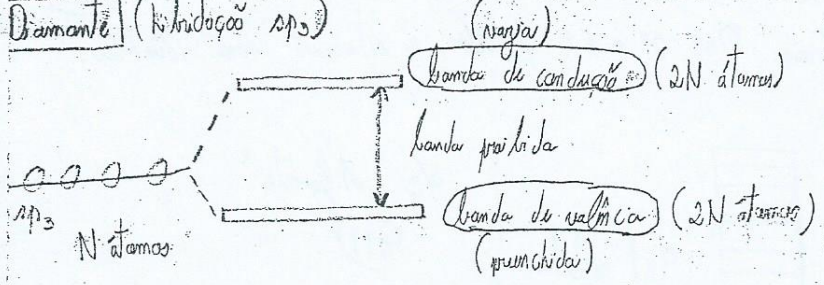


Os elementos do grupo 14: C, Si, Ge, Pb

Metálicos – ligação "parcialmente metálica"

Carbono

Diamante (hibridação sp_3)

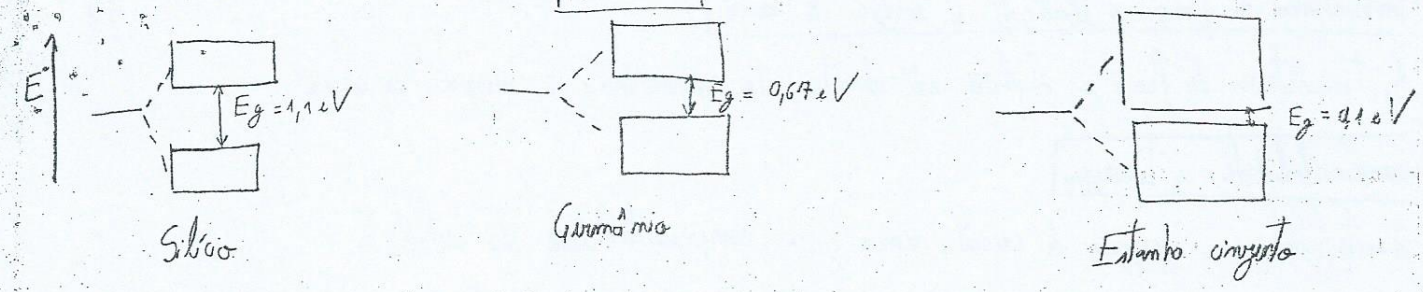


Silício

Do mesmo grupo do C, com a mesma configuração electrónica de valência ($3s^2\ 3p^2$) e com a mesma estrutura cristalina (compatível com a hibridação sp_3). Neste caso, o diagrama de bandas é qualitativamente idêntico, mas agora a largura da banda proibida é significativamente menor.

A diferença resulta da menor electronegatividade do silício e da consequente maior deslocalização dos orbitais cristalinos. Esta deslocalização ainda não é suficiente para que os orbitais ligantes e antiligantes formem um contínuo de energia como no caso dos metais, mas conduz a um significativo alargamento das bandas de valência e de condução e ao resultante estreitamento da banda proibida.

Química

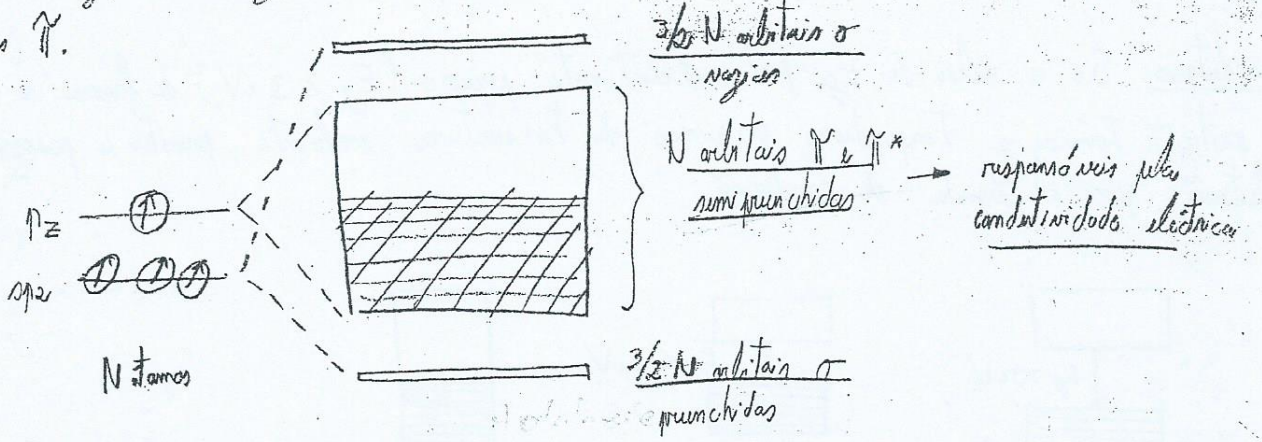


Grafite – Localização e deslocalização de orbitais no mesmo elemento

Num plano de grafite, constituído por N átomos, ligados por orbitais $\sigma(sp_2)$, existem ainda N orbitais π deslocalizadas. As N orbitais moleculares π formam uma banda de níveis de energia, sendo N/2 níveis de energia correspondentes a orbitais π ligantes e N/2 anti-ligantes, π^*. As 3N orbitais σ, não constituem uma banda única de níveis de energias. Constituem duas bandas separadas por uma banda proibida, tal como no diamante.

Verificamos assim que as orbitais σ são localizadas e as π deslocalizadas, o que significa que, num plano de grafite, coexistem as ligações covalente e "metálica."

A electronegatividade do C, sendo moderada, é suficientemente elevada para formar orbitais sigma localizadas e suficientemente baixa para permitir a deslocalização das orbitais π.



Propriedades dos Metais

As propriedades físicas dos metais são o reflexo de diferentes margens de coesão as quais dependem em especial do grau de preenchimento da banda de valência.

Temperaturas de fusão e ebulição e energia de coesão

A temperatura de fusão e ebulição são directamente proporcionais à energia de coesão.

Compressibilidade e Dureza

Quanto maior a energia de coesão, menor é a compressibilidade do metal.

Condutividade Eléctrica

Condutores:

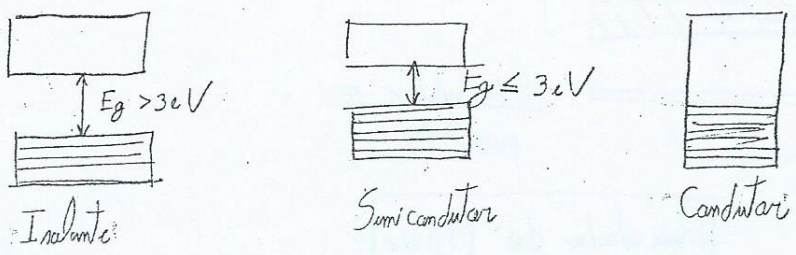
As elevadas condutividades dos metais indicam que os respectivos electrões de valência são móveis, como seria de esperar da deslocalização das respectivas orbitais.
O diagrama de bandas de um condutor eléctrico tem as características encontradas para os metais e para a grafite: uma banda de valência parcialmente preenchida.

Isolantes:

Um material com uma banda de valência completamente preenchida separada da banda de condução por mais de 3 eV (valor arbitrário) é um isolante eléctrico.

Semicondutores:

Se o valor de E_g for suficientemente pequeno ($E_g < 3$ eV) de forma a que uma excitação térmica, a temperaturas próximas da temperatura ambiente, permita a passagem de electrões para a banda de condução.



Química

Ligas Metálicas

Uma liga metálica é uma substância que apresenta propriedades metálicas, constituída por dois ou mais elementos, dos quais pelo menos um é um metal.

Ligas metálicas
- Soluções sólidas
  - Substituição (dois ou mais metais)
  - Intersticiais (metal + não metal)
- Compostos intermetálicos (2 ou mais metais de electronegatividades muito diferentes)

A formação de uma liga de substituição depende:
- das dimensões relativas dos átomos (não devem diferir em mais de 15%)
- das estruturas cristalinas dos componentes puros
- das respectivas electronegatividades
- do número de electrões de valência

Cálculo das massas específicas de ligas metálicas

Ligas metálicas por substituição

$$\rho_{substituição} = \frac{\text{Número de átomos por célula unitária} \times \left[(1-x)\,Ar(1) + x\,Ar(2)\right]}{N_A \cdot a^3}$$

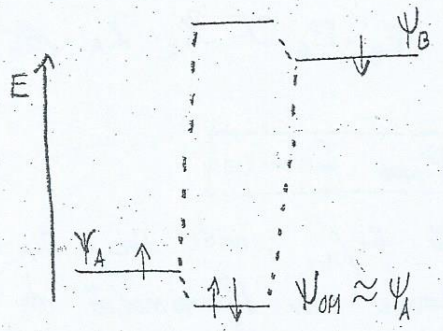
Ligas metálicas intersticiais

$$\rho_{intersticial} = \frac{\text{Número de átomos por célula unitária} \times \left(Ar(\text{Metal}) + x\,Ar(\text{intersticial})\right)}{N_A \cdot a^3}$$

Química

Compostos Iónicos

A ligação iónica ocorre quando os átomos envolvidos têm electronegatividades muito diferentes.
Neste caso, as energias dos orbitais de valência dos dois átomos têm valores muito diferentes e a interferência dos orbitais é fraca.
Consequentemente, os orbitais moleculares formados são praticamente coincidentes com os orbitais atómicas.



O átomo A adquire carga negativa e o átomo B adquire carga positiva.

Compostos iónicos mais habituais

Os compostos iónicos mais comuns são formados entre os elementos do grupo 1 e 2 e os elementos dos grupos 16 e 17.

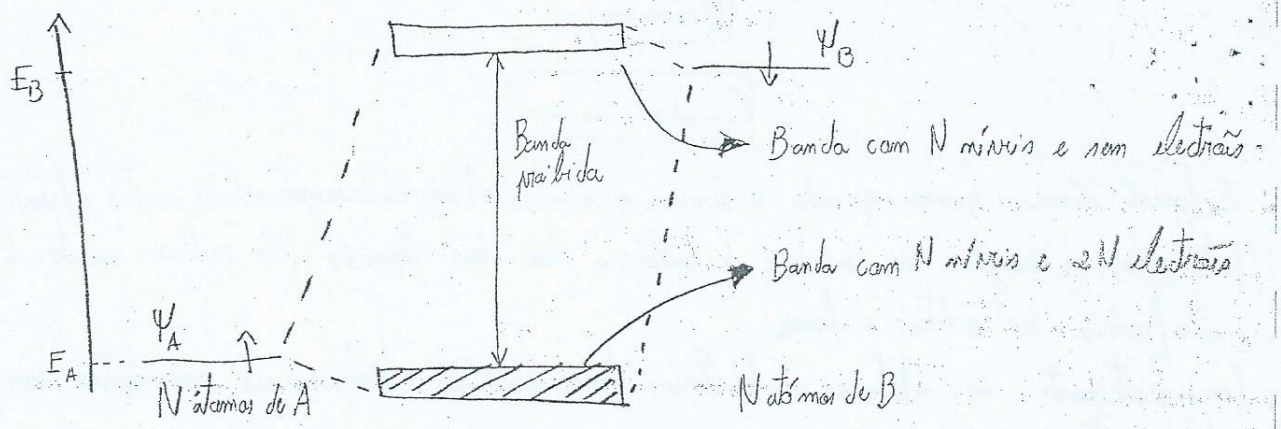
Exemplos:
- NaCl → cloreto de sódio
- CsCl → cloreto de césio
- LiF → fluoreto de sódio
- CaO → óxido de cálcio

Iões poliatómicos:
- SO_4^{2-} → sulfatos
- NH_4^+ → amónio

Estruturas dos Cristais Iónicos

A distribuição espacial dos iões A^- e B^+ é ditada por três aspectos:
- quanto mais iões de sinal contrário rodearem um dado ião, mais forte é a interacção.
- iões do mesmo sinal devem estar o mais afastados possível para minimizar a repulsão.
- a estequiometria do composto tem de ser respeitada.

Quando se escreve NaCl, isto significa, somente, que em qualquer quantidade de cloreto de sódio existem tantos iões Na^+ como Cl^- (estequiometria 1:1)



$$E_B - E_A \propto \chi_B - \chi_A$$

Raios Iónicos

A razão dos raios iónicos dos iões r_C/r_A, onde r_C e r_A são os raios iónicos do catião e do anião, é o factor preponderante na determinação do número de coordenação (à partida tão elevado quanto possível) e, consequentemente, da estrutura cristalina.

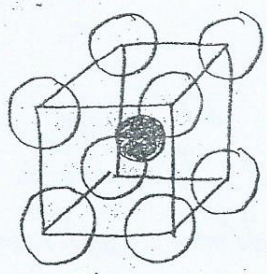
Esferas de coordenação

Na maior parte das casas o menor dos iões é o positivo e, por isso, num composto 1:1 número de coordenação será determinado pelo número de iões negativos que se podem distribuir à volta do catião sem forças repulsões entre si. Contudo, os aniões devem contactar com o catião central.

Analisemos as estruturas com números de coordenação mais habituais: 8, 6 e 4, respectivamente designadas, coordenação cúbica, octaédrica e tetraédrica.

Química

Coordenação Cúbica

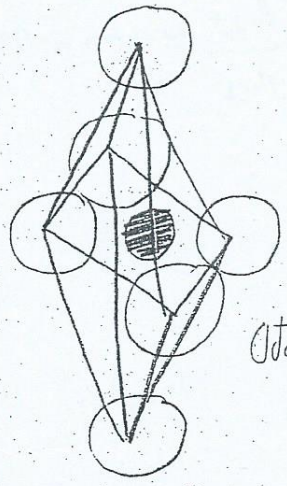


Cubo

$$\frac{r^+}{r^-} \geq 0{,}732$$

Número de coordenação = 8

Coordenação Octaédrica

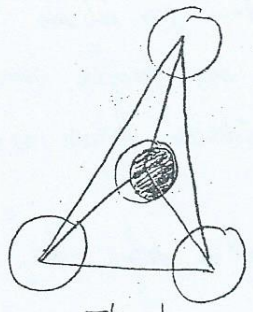


Octaedro

$$\frac{r^+}{r^-} \geq 0{,}414$$

Número de coordenação = 6

Coordenação Tetraédrica



Tetraedro

$$\frac{r^+}{r^-} \geq 0{,}225$$

Número de coordenação = 4

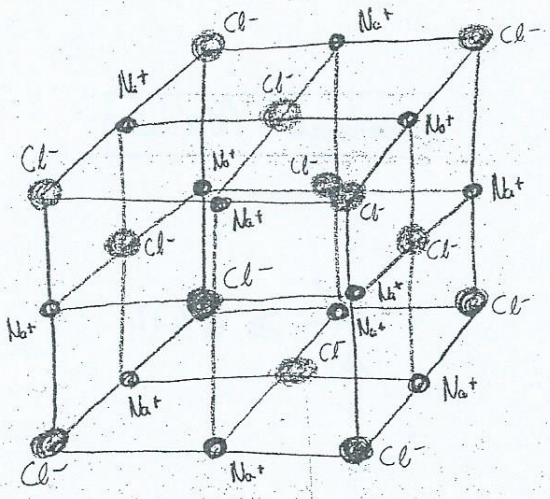
Construção de cristais iónicos a partir de estruturas compactas de iões negativos

As estruturas dos cristais iónicos podem ser consideradas estruturas compactas (CFC, HC) de iões, em cujas intersticios octaédricos ou tetraédricos se situam os iões de carga contrária.

Estrutura do Cloreto de Sódio, NaCl

Coordenação 6 – Preenchimento de Interstícios Octaédricos

A estrutura do NaCl pode visualizar-se como uma estrutura compacta CFC de iões cloreto (Cl^-), em cujos interstícios octaédricos se inseriram iões sódio (Na^+). O número de interstícios octaédricos numa estrutura compacta é igual ao número de átomos constituintes da estrutura.



$$\frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} \simeq 0{,}56 \geq 0{,}414$$

Estrutura da Blenda ZnS

Coordenação 4 – Preenchimento de 50% dos Interstícios Tetraédricos

A estrutura do tipo Blenda, ZnS é uma estrutura cristalina adoptada por sólidos iónicos com estequiometria 1:1 e razão $r_+/r_- < 0{,}414$. A estrutura pode ser descrita como uma estrutura CFC de aniões em que em 50% dos interstícios tetraédricos foram inseridos iões.

O número de interstícios tetraédricos numa estrutura compacta é igual ao dobro do número de átomos constituintes da estrutura.

Estrutura da Fluorite, CaF_2

Coordenação 8 – Preenchimento de 100% dos Interstícios Tetraédricos

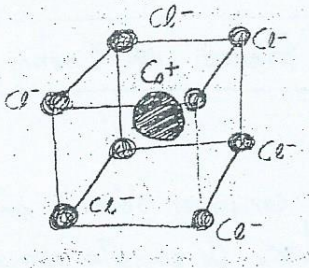
Uma estrutura muito vulgar nos compostos do tipo AB_2. Os iões fluoreto ocupam 100% dos interstícios tetraédricos de uma estrutura CFC de iões cálcio.

Química

Estruturas Semicompactas

Estrutura do Cloreto de Césio

Continuação 8 – Interpenetração de Redes Cúbicas ou Substituição de 50% dos Átomos da estrutura CCC



Energia Reticular (U)

A energia reticular (U) corresponde à energia posta em jogo na formação de uma mole de um cristal iónico, a partir dos iões constituintes no estado gasoso perfeito, a 0K, considerando que estes se aproximam de uma distância infinita até às suas posições de equilíbrio na rede cristalina.

$$U = -\frac{A K N_A Z_+ Z_-}{r_0} \times \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

- O n é obtido através da compressibilidade dos cristais e é característico do tipo de configuração electrónica do ião.
- O A é a constante de Madelung. É praticamente independente da estrutura, mas fortemente dependente da estequiometria.
- $K = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$
- O r_0 é a distância entre os iões próximos na posição de equilíbrio na rede cristalina.

$$U \propto A \cdot \frac{Z_+ Z_-}{r_+ + r_-}$$

Para uma mesma estequiometria, o valor da energia reticular depende essencialmente de duas grandezas: a distância interiónica e a carga dos iões.

Estabilidade

A energia reticular mede a coesão de um cristal iónico: quanto maior for o seu módulo maior é a energia necessária para afastar todos os iões uns dos outros numa mole de cristal. No entanto não nos diz nada sobre a estabilidade do composto. A estabilidade é tanto maior quanto menor a entalpia de formação.

Propriedades Físicas dos Cristais Iónicos

Temperaturas de fusão e de ebulição

As temperaturas de fusão e de ebulição dos compostos iónicos são particularmente elevadas, quando comparadas com as dos compostos moleculares. Os compostos iónicos à temperatura ambiente aparecem como sólidos cristalinos.
As temperaturas de fusão e de ebulição seguem a mesma ordem da energia reticular.

Propriedades mecânicas – dureza, fragilidade e indeformabilidade

A dureza relativa segue um paralelo com a energia reticular.
Os materiais iónicos são, no entanto, muito frágeis, independentemente da sua dureza. Um material é frágil quando quebra (sem praticamente se deformar antes da quebra) por aplicação de um esforço de corte intenso.
Os cristais iónicos são indeformáveis: qualquer pequena deformação conduz à quebra.

Solubilidade

Os compostos iónicos são normalmente solúveis (em baixa nem todos na mesma intensidade) em solventes polares, em particular, água.

Condutividade elétrica

Como a largura da banda proibida é tanto maior quanto maior for a diferença de eletronegatividades, para os compostos com maior caráter iónico a largura da banda proibida é tão grande que o cristal iónico é isolante.
Os compostos iónicos, sendo constituídos por partículas carregadas, podem também conduzir a corrente desde que aquelas se possam mover. Numa rede cristalina, a energia necessária à sua movimentação é extremamente elevada, mas, se a rede contiver muitos defeitos – temperatura elevada – ou se estiver completamente desorganizada, como acontece quando o composto funde ou quando está em solução, então os iões são livres de se movimentarem e há condução iónica.

Química

Que elementos formam ligações iónicas?

Como regra, quando a diferença de eletronegatividade é superior a 2.0 a ligação é considerada iónica;

1- diferença de eletronegatividade inferior a 1.6, a ligação é considerada covalente
2- diferença de eletronegatividade superior a 2.0, a ligação é considerada iónica.

O que acontece quando a diferença de eletronegatividade está compreendida no intervalo 1.6 a 2.0?

3- se a diferença de eletronegatividade é 1.6-2.0, a ligação é considerada covalente se apenas não metais estiverem envolvidos; se um metal estiver envolvido então a ligação é considerada iónica.

Química

Termodinâmica Química

A Termodinâmica Química estuda as variações de energia envolvidas nas transformações químicas.
Qualquer sistema evolui espontaneamente de estados de maior energia para estados de menor energia."
A energia é uma medida da capacidade de realizar trabalho ou de fornecer calor.

Sistema - porção do Universo em estudo

Exterior - todo o Universo com exceção do sistema

Sistema Isolado - se não trocar com o exterior, através das suas fronteiras, nem energia nem massa

Sistema Aberto - se trocar com o exterior energia e massa

Sistema Fechado - se trocar com o exterior energia mas não massa.

A energia total E, de um dado sistema engloba as seguintes termos:

1- energia cinética do sistema (E_c), ou energia do movimento do sistema como um todo

2- energia potencial do sistema (E_p), também como um todo, que depende da posição do sistema num campo de forças exteriores.

3- energia interna U - é a soma de todas as contribuições cinéticas e potenciais para a energia de todos os átomos, moléculas ou iões contidos no sistema.

$$E = E_c + E_p + U$$

É óbvio que o cálculo da energia interna de um sistema é uma tarefa inexequível na prática. Porém, o que condiciona as transformações químicas não é o valor da energia total do sistema mas sim a sua variação, ΔU, e esta pode ser medida e calculada.

No caso de o sistema em estudo se encontrar em repouso ($E_c = 0$) e submetido a um campo exterior constante (campo gravítico: $E_p = te$), que é a situação mais comum nos sistemas estudados em laboratório.

$$\Delta E = \Delta U$$

podemos falar de variação de energia interna em vez de variação da energia total do sistema.

$\Delta U_{universo} = 0$

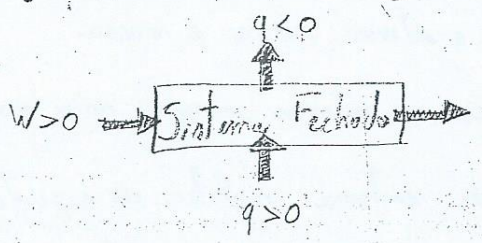
Primeira Lei da Termodinâmica – Calor e Trabalho

A 1ª Lei da Termodinâmica, também chamada lei da conservação de energia, diz que a energia interna do universo permanece constante.

Variação de energia interna ΔU de um sistema fechado, por interacção com o exterior, pode ser devida a trocas de calor, q, e à realização de trabalho, w. A primeira lei da termodinâmica pode traduzir-se pela equação:

$$\Delta U = q + W$$

Por convenção, a variação de energia é positiva quando o sistema vê a sua energia aumentada, i.e, $U(final) > U(inicial)$. Nesta equação o calor é positivo quando recebido pelo sistema e o trabalho é positivo quando realizado <u>sobre</u> o sistema.



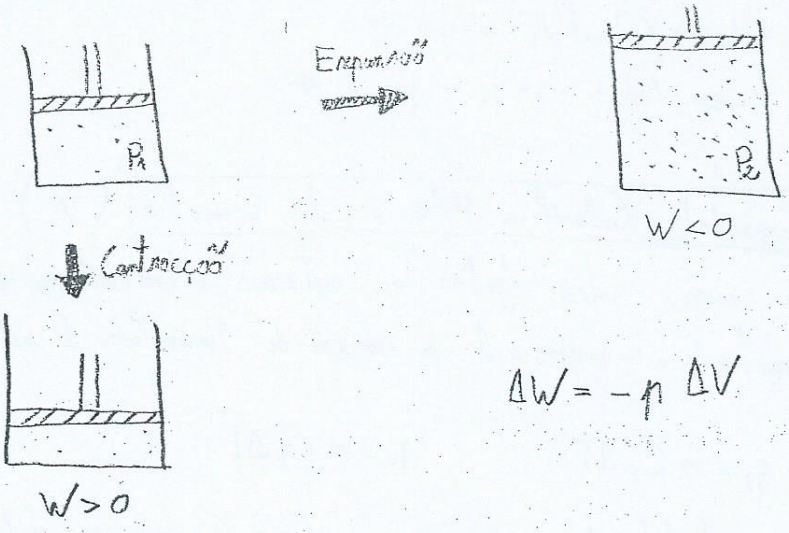
<u>Função de estado</u> – dependem de variáveis como a pressão, a temperatura e o nº de moles, que caracterizam o estado do sistema e não dependem do modo como um estado foi atingido.

A energia interna é uma função de estado. Uma variação ΔU não depende do modo como a transformação se processa, depende apenas do valor de U no estado inicial e final.

$$\Delta U = U_f - U_i$$

Outras grandezas como o trabalho e o calor dependem do percurso da transformação, i.e, dependem do modo como a transformação é levada a cabo. O trabalho e o calor não são função de estado, são transferências de energia que ocorrem durante um processo e só existem enquanto dura a transformação.

Trabalho das Forças de Pressão



$P_2 > P_1$

$\Delta V > 0$

$$\Delta W = -p\,\Delta V$$

p = Pressão interior

Para uma transformação elementar deverá verificar-se:

$$\Delta U + p\,\Delta V = q_p \qquad \Delta U = q + W \rightarrow dU = dq - p\,dV$$

Transformação a volume constante

Numa transformação que se processa com variação de volume ($\Delta V = 0$), a variação de energia interna iguala o calor posto em jogo nesta transformação.

$$\Delta U = q_v \qquad dU = dq_v$$

(o índice V quer dizer que a transformação se dá a volume constante)

Entalpia

Como a maior parte das reacções que ocorrem na natureza se processam à pressão interior constante (pressão atmosférica), é mais conveniente medir os calores transferidos a pressão constante. Por isso, a termodinâmica criou uma nova função de estado H chamada entalpia:

$$H = U + pV$$

A entalpia foi assim definida de modo a que o calor posto em jogo numa transformação a pressão constante entre um estado 1 e 2 fosse igual à variação de entalpia duma transformação.

A entalpia, sendo a soma de duas funções de estado, é também uma função de estado.

$$\Delta U = q_p - p\Delta V$$

$$U_2 - U_1 = q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = q_p$$

$$\Rightarrow \Delta H = H_2 - H_1 = q_p \leftarrow$$

Capacidade Calorífica Molar e Calor Específico (X)

O calor é um fluxo de energia entre objetos ou sistemas, a temperaturas diferentes. A quantidade de calor transferido é proporcional à variação de temperatura do sistema ΔT ($q \propto \Delta T$).

$$q_p = m C_p \Delta T \qquad q_V = m C_V \Delta T$$

em que m representa a quantidade de substância, e C_p e C_V as capacidades caloríficas molares a pressão e volume constante respetivamente. Frequentemente utilizam-se calores específicos em vez de capacidades caloríficas molares. Correspondem a capacidades caloríficas da unidade de massa.

$$q_p = m c_p \Delta T \qquad q_V = m c_V \Delta T$$

Observação Em química, trabalha-se quase sempre a pressão constante e não a volume constante.

Entalpia de Transformação

Transformação endotérmica (absorção de calor) $\Delta H < 0$

Transformação endotérmica (absorção de calor) $\Delta H > 0$

Como vimos atrás, se uma transformação se processar a pressão constante, a quantidade de calor envolvido na reação identifica-se com a variação de entalpia da reação:

$$\Delta H = H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes})$$

Tal como para a energia interna, também o valor absoluto da entalpia não pode ser conhecido e, portanto, vamos só tratar das variações de entalpia.

Para que as entalpias das reações possam ser comparadas elas têm de ser medidas ou referidas às mesmas condições (pressão, temperatura e estado físico dos reagentes).

Química

Foi arbitrado um conjunto de condições de referência - estado padrão - para que os valores publicados possam ser comparados.

Define-se então entalpia de reacção padrão ΔH° como a variação de entalpia da reacção com reagentes e produtos nos respectivos estados padrão. O estado padrão de uma dada substância, a uma determinada temperatura, é o estado físico mais estável à pressão de 1 bar e a uma temperatura. O valor da temperatura não faz parte das condições padrão, embora usualmente seja especificada a temperatura de 298 K (25° C).

Entalpias de Formação

Um dos tipos de reacções químicas mais simples é a reacção de combinação, que consiste na formação de um composto a partir dos seus elementos constituintes. Define-se então entalpia de formação padrão de um composto como a entalpia da reacção de formação de 1 mol deste composto, no estado padrão, a partir dos seus elementos constituintes, também no estado de referência, e à temperatura especificada. A reacção:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -285{,}83\ kJ$$

representa a formação da água a 298 K.

É de salientar que, de acordo com esta definição, a entalpia de formação dos elementos no seu estado de referência é zero. (exemplos: C(grafite); $H_2(g)$; $O_2(g)$)

Como a entalpia é uma função de estado, a variação de entalpia de uma reacção será a mesma quer a reacção se processe num só passo quer se processe em vários, i.e., só depende do estado inicial e final, qualquer que seja o caminho seguido (Lei de Hess). Podemos então calcular a entalpia de qualquer reacção se forem conhecidas as entalpias de formação dos produtos e reagentes.

Entalpias de Reacção

Consideremos a seguinte reacção:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

Esta reacção pode obter-se da combinação das reacções de formação de NO e de NO_2.

$$2NO(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g) \qquad -2\Delta H_f^\circ(NO)$$

$$2O_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2NO_2(g) \qquad +2\Delta H_f^\circ(NO_2)$$

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(NO_2) - 2\Delta H_f^\circ(NO)$$

Generalizando um:

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i \, \Delta H_f^\circ(\text{produto } i) - \sum_j \nu_j \, \Delta H_f^\circ(\text{reagente } i)$$

onde ν_i e ν_j representam os coeficientes estequiométricos.

Inversão ΔH (reacção directa) $= -\Delta H$ (reacção inversa)

Exemplo $A + 2B \rightleftharpoons 3C + 4D$ $\quad \Delta H_r^\circ = 3\,\Delta H_f^\circ(C) + 4\,\Delta H_f^\circ(D) - [\Delta H_f^\circ(A) + 2\,\Delta H_f^\circ(B)]$

Este valor de ΔH_r° só é válido para esta reacção. Se os coeficientes estequiométricos forem outros, o valor de ΔH_r° será diferente.

Espontaneidade e Equilíbrio

O significado termodinâmico da palavra espontâneo é o de "sem ajuda exterior". Termodinâmica não se ocupa da velocidade dos processos. As transformações termodinâmicas podem ser rápidas ou lentas, dependendo da cinética do processo.

Qualquer transformação física ou química, que ocorra espontaneamente, dá-se segundo um sentido determinado até atingir um estado de equilíbrio. Este equilíbrio não é estático embora muitas vezes o pareça. Diz-se que o sistema está em equilíbrio quando tanto o processo directo como o processo inverso se dão à mesma velocidade.

Factores que favorecem a espontaneidade

- Diminuição da energia do sistema
- Aumento da "desordem": sólido < líquido < gasoso

Entropia

A entropia S designa o número de configurações possíveis dum sistema.

Boltzmann definiu-a como: $S = K_B \ln \omega$ → número de estados microscópicos possíveis

K_B: constante de Boltzmann ($1{,}38 \times 10^{-23}\ J K^{-1}$)

A 0 K, substâncias puras, homogéneas e perfeitamente ordenadas no estado sólido têm entropia nula ($\omega = 1$).

Química

A segunda lei da Termodinâmica

$\Delta S_{Universo} > 0$

"Um processo é espontâneo quando provoca um aumento da entropia do universo".

Uma outra definição de entropia para uma transformação reversível é:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad (1)$$

onde q_{rev} é o calor posto em jogo na transformação se esta for reversível (tivesse lugar na infinita lentidão).

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{Sistema} + \Delta S_{Exterior} > 0$$

A variação de entropia do exterior é sempre dada pela equação (1):

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{Sistema} + \frac{q_{rev}}{T}$$

mas a do sistema não a será e o que podemos dizer é que numa reacção espontânea a entropia do sistema pode aumentar ou diminuir. Se numa dada transformação espontânea a entropia do sistema diminuir, é porque a entropia do exterior aumenta de uma quantidade superior.

Tal como a energia interna e a entalpia, a entropia é uma função de estado e ΔS só depende do estado inicial e do estado final. Para uma reacção química genérica pode escrever-se:

$$\Delta S = S(\text{produtos}) - S(\text{reagentes})$$

No caso da reacção se dar nas condições padrão.

$$\Delta S^\circ = \sum_i \boxed{\nu_i}\, \Delta S^\circ(\text{produto } i) - \sum_j \nu_j\, (\text{reagente } j)$$

Energia Livre de Gibbs – Critério de Espontaneidade

Vamos agora os conhecimentos para finalmente estudar a espontaneidade de uma reacção. Vamos fazê-lo para o caso de pressão constante visto ser este o mais comum. Sabemos que uma transformação será espontânea se $\Delta S_{Universo} > 0$. A pressão constante sabemos que $\Delta H = q_p$. Consequentemente resulta:

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{Sist.} + \frac{\Delta H_{sist.}}{T} > 0$$

ou

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{Sist} + \left(-\frac{\Delta H_{sist.}}{T}\right) > 0$$

ou

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

para que a reacção seja espontânea.

A importância deste resultado levou J. Gibbs a propor uma nova função de estado, G, actualmente conhecida como função de Gibbs ou <u>energia livre de Gibbs</u>, que é dada por:

$$G = H - TS \qquad \text{logo} \qquad \Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

e, para <u>pressão</u> e <u>temperatura</u> <u>constantes</u> um sistema evolui espontaneamente quando esta evolução fizer diminuir $(\Delta G)_{p,T}$

$$(\Delta G)_{p,T} = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Podemos finalmente enunciar o critério de espontaneidade: <u>uma transformação espontânea é acompanhada de uma diminuição da energia livre de Gibbs do sistema</u>.

E como corolário, se $(\Delta G)_{p,T} = 0$ o sistema não tem tendência a evoluir, logo estará em equilíbrio.

Nota Macroscopicamente a entropia é o trabalho não recuperável numa transformação.

Química

Cinética Química - Conceitos Elementares

Considere-se a reacção na qual os reagentes A e B se combinam para dar os produtos da reacção C e D, com uma velocidade v.

$$A + B \xrightarrow{v} C + D$$

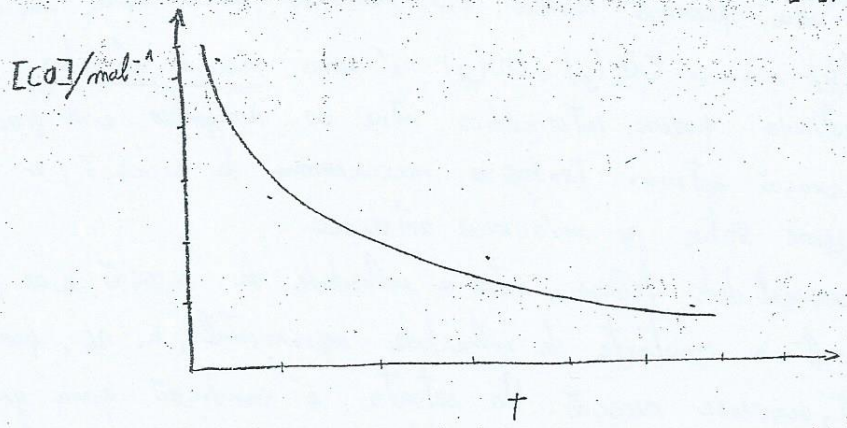
Sucintamente, a velocidade da reacção é uma grandeza positiva, igual à variação, por unidade de tempo, da concentração de um dos reagentes ou de um dos produtos da reacção, ou seja:

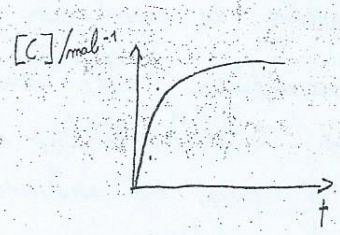
$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad v = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

O sinal negativo indica que a concentração do reagente A diminuiu no tempo.

Velocidade de Reacção

Para determinarmos o valor v em cada instante, podemos medir, através de aparelhagens adequadas, a concentração, por exemplo, do reagente A, em função do tempo.





Produto

A velocidade da reacção num dado instante $t = t_i$ é:

$$v_i = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{t=t_i} = \left(\frac{d[C]}{dt}\right)_{t=t_i}$$

Traçando várias tangentes à curva podemos verificar que a velocidade v decresce ao longo do tempo, à medida que as concentrações dos reagentes vão diminuindo.

O estudo da dependência da velocidade com a concentração pode ser efectuado de mais de uma forma. Uma das mais simples consiste em determinar a velocidade inicial (máxima) da reacção (tangente à curva no ponto $t=0$).

Exemplifiquemos este método com a seguinte reacção: $CO(g) + NO_2(g) \xrightarrow{v} CO_2(g) + NO(g)$

A análise dos resultados mostra que a velocidade inicial da reacção varia proporcionalmente com a concentração de CO e de NO_2. Estas observações traduzem-se matematicamente por:

$$v = K\,[C] \times [NO_2]$$

em que K é uma constante de proporcionalidade designada por <u>constante de velocidade</u> (as constantes de velocidade são representadas por letra minúscula, enquanto as constantes de equilíbrio são representadas por letras maiúsculas). <u>O seu valor depende da temperatura</u>, sendo independente da concentração dos reagentes.

Energia de Activação da Reacção

Procuremos agora interpretar os resultados anteriores, imaginando para isso um recipiente no qual temos moléculas de CO e de NO_2 animadas de movimentos aleatórios.

A primeira condição para que haja reacção é que uma molécula A e uma molécula B caibam num determinado volume reaccional. A velocidade deve ser portanto proporcional ao produto das concentrações como se verifica experimentalmente.

A concordância entre esta previsão teórica e o resultado experimental indica que a reacção $CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$ é uma <u>reacção elementar</u>, ou seja, ocorre num só passo, não existindo passos intermédios entre os reagentes e os produtos da reacção. Só nestas condições, a equação anterior traduz o mecanismo da reacção, o que é condição necessária para que sejam válidas as raciocínios anteriores.

A constante de proporcionalidade teórica, entre a velocidade da reacção e as concentrações dos reagentes, seria igual à constante de velocidade experimental, K, se, para todas as colisões de A com B, ocorresse reacção. No entanto, é condição para que de um encontro resulte uma reacção química; que a energia de colisão seja suficientemente elevada para destruir uma ou mais ligações químicas. Esta é uma das razões porque a constante de velocidade depende da temperatura.

Para melhor compreendermos este processo, analisemos do ponto de vista química a reacção anterior, na qual é destruída uma ligação N-O e é formada uma ligação C-O. A destruição da ligação N-O, com a formação simultânea da ligação C-O é efectuada em 3 fases distintas:

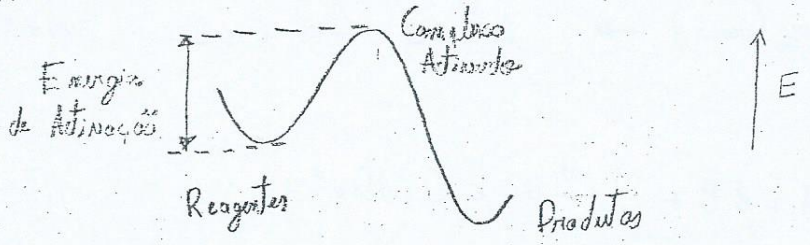
a) início (reagentes) N-O C

b) situação intermédia correspondente à energia máxima do sistema (estado de transição) N--O--C

c) fim (produtos) N O-C

Química

Na situação descrita em b) o átomo de O é partilhado pelos átomos de N e C.



A <u>fracção</u> de moléculas, f, cuja energia é maior ou igual a E_a, à temperatura T, é dada por:

$$f = e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

R - constante dos gases perfeitos
T - temperatura absoluta

$T = 0 \Rightarrow f = 0$
$T = +\infty \Rightarrow f = 1$

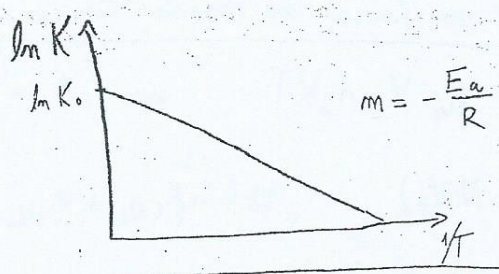
Se designarmos por K_0 a constante de velocidade que se alcançaria se todas as colisões resultassem em reacção, a constante de velocidade será dada pela lei de Arrhenius.

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

A lei de Arrhenius mostra que a constante de velocidade diminui exponencialmente com a E_a para uma dada temperatura, ou seja, quanto maior for a energia necessária para desencadear a reacção menor será a velocidade. Para uma dada reacção (com uma dada E_a), a constante de velocidade aumenta exponencialmente com a temperatura.

Linearização

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$



$$m = -\frac{E_a}{R}$$

Molecularidade de uma Reacção

A molecularidade de uma reacção elementar (num só passo) é o número de moléculas envolvidas na reacção.

<u>Reacção bimolecular</u> → $2A \xrightarrow{v} B + C$ ou $CO(g) + NO_2(g) \xrightarrow{v} CO_2(g) + NO(g)$

$$v = K \times [A]^2$$

Reacção unimolecular → $A \xrightarrow{v} B + C$ $\quad v = K \times [A]$

Reacção trimolecular ou superior (raras) → $2A + B \xrightarrow{v} C + D$ $\quad v = K[A]^2 \times [B]$

Em geral, para a reacção:

$$aA + bB + \ldots \xrightarrow{v} cC + dD + \ldots$$

a velocidade será dada por:

$$v = K[A]^a \times [B]^b \times \ldots$$

Relembre que todas as reacções anteriores admitem que as reacções são elementares

Ordem da Reacção

A ordem de reacção dá-nos informação sobre o tipo de dependência da velocidade de reacção com as concentrações dos reagentes. Consequentemente, se existirem vários reagentes definem-se ordens parciais de reacção para cada um deles.

A ordem global de reacção é a soma das ordens parciais.

Concluímos assim que, para reacções elementares, a ordem total de reacção é igual à molaridade.

Exemplo: $2A + B \xrightarrow{v} C + D$ $\quad v = K[A]^2[B]$

A reacção é de 2ª ordem em relação ao reagente A, e de 1ª ordem em relação ao reagente B, sendo a reacção de 3ª ordem (global).

Velocidade de Reacção em função das Pressões Parciais e das Fracções Molares

Pressões Parciais: $p_i V = n_i RT \Leftrightarrow p_i = \frac{n_i RT}{V} \Leftrightarrow p_i = [i]RT$

$CO(g) + NO_2(g) \xrightarrow{v} CO_2(g) + NO(g)$ $\quad v = K \times p_{CO_2} \times p_{NO_2} \times (RT)^{-2}$

Fracções Molares: $x_i = \frac{n_i}{n_{total}}$ $\quad v = K \times x_{CO} \times x_{NO_2} \times \frac{n^2}{V^2}$

Química

Equilíbrio Cinético

Nos exemplos anteriores, considerámos as reacções irreversíveis, no sentido de que os produtos, uma vez formados, não reagem para os reagentes. Esta situação só se verifica como caso limite. As reacções químicas são em geral reversíveis.

$$2A \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} B + C$$

Dadas as características de ambas as reacções, directa e inversa (bimoleculares de 2ª ordem), as velocidades são dadas por:

$$v_1 = K_1 [A]^2 \qquad v_2 = K_2 [B][C]$$

Se no início existir apenas o reagente A, a velocidade da reacção directa tem o seu valor máximo para $t=0$ enquanto a velocidade da reacção inversa é nula nesse instante. À medida que [A] vai diminuindo e se vão formando os produtos da reacção B e C, v_1 diminui e v_2 cresce. Decorrido o tempo suficiente, as velocidades das reacções directa e inversa serão iguais. A partir daí a composição do sistema deixa de se alterar e o sistema diz-se em equilíbrio dinâmico: as reacções directa e inversa continuam a ocorrer, mas com velocidades iguais.

$$v_1 = v_2$$
$$\Leftrightarrow K_1 [A]_{eq}^2 = K_2 [B]_{eq}[C]_{eq}$$

Definindo constante de equilíbrio, K, como a razão das constantes de velocidade no sentido directo e inverso obtém-se:

$$K = \frac{K_1}{K_2} \qquad K = \frac{[B]_{eq}[C]_{eq}}{[A]_{eq}^2}$$

Equilíbrio Termodinâmico

Qualquer sistema evolui espontaneamente de forma a minimizar a energia de Gibbs, G. Isto implica que:

- uma transformação será espontânea se $\Delta G < 0$
- um sistema estará em equilíbrio se $\Delta G = 0$

O conhecimento da relação entre ΔG e a composição do sistema é o ponto de partida para a análise das implicações da condição $\Delta G = 0$ na composição de equilíbrio do sistema. Esta relação é dada por:

$\Delta G^\circ = -RT \ln Q$ ($\Delta G = 0$)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \qquad (1)$$

na qual, para uma reacção genérica na fase gasosa:

$$aA(g) + bB(g) + \ldots \rightleftharpoons cC(g) + dD(g) + \ldots$$

o coeficiente da reacção, Q, é dado por:

$$Q = \frac{p_C^{\,c} \times p_D^{\,d} \times \ldots}{p_A^{\,a} \times p_B^{\,b} \times \ldots}$$

Quando as pressões parciais dos reagentes e dos produtos da reacção são as de equilíbrio, o quociente da reacção, Q, é igual à constante de equilíbrio.

$$Q = K_p \quad (\text{para } \Delta G = 0)$$

A introdução da condição de equilíbrio termodinâmico ($\Delta G = 0$) na equação (1) conduz à relação da constante de equilíbrio, K_p (designada por constante de equilíbrio expressa em função das pressões parciais), com a energia de Gibbs padrão, ΔG°.

$$\rightarrow \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_p \iff K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad \leftarrow$$

Notas

$\boxed{\text{As pressões parciais têm de ser expressas em atm.}}$ $\qquad R = 0{,}082$

A constante de equilíbrio é adimensional.

Constante de Equilíbrio em função das Concentrações e das Fracções Molares

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = [i]RT \qquad [i] = \frac{n_i}{V}$$

$$K_p = \frac{[C]^c \times [D]^d \times \ldots}{[A]^a \times [B]^b \times \ldots} \times \frac{(RT)^c \times (RT)^d \times \ldots}{(RT)^a \times (RT)^b \times \ldots} = K_c \times (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta = c + d + \ldots - a - b - \ldots$$

em que

$$K_c = \frac{[C]^c \times [D]^d \times \ldots}{[A]^a \times [B] \times \ldots}$$

é a constante de equilíbrio expressa em concentrações (que também não tem unidades).

Considerando que as concentrações molares de cada componente do sistema, x_i, estão relacionadas com as pressões parciais e com a pressão total, p, isto é, que:

$$\frac{p_a}{p} = x_a \qquad \frac{p_b}{p} = x_b$$

substituindo na expressão de K_p vem:

$$K_p = \frac{x_C^{\,c}\, x_D^{\,d}}{x_A^{\,a}\, x_B^{\,b}} \times \frac{p^c\, p^d}{p^a\, p^b} = K_x \cdot p^{\Delta n} \qquad \Delta = c+d-a-b$$

em que:

$$K_c = \frac{x_C^{\,c}\, x_D^{\,d}}{x_A^{\,a}\, x_B^{\,b}}$$

é a constante de equilíbrio expressa em fracções molares.

Constantes de Equilíbrio em Sistemas Heterogéneos

$$a\,A(s) + b\,B(g) \longrightarrow c\,C(g) + d\,D(s)$$

Suponhamos que na transformação em estudo A e D são simultâneas sólidas ou líquidas, mas B e C continuam a ser gases ideais.

O quociente da reacção, Q, e a constante de equilíbrio, K_p, são independentes das componentes sólidas e líquidas da mistura reacional.

$$K_p = \frac{p_C^{\,c}}{p_B^{\,b}}$$

Constante de Equilíbrio e Equações Químicas

Para a reacção:

$$2\,HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

Deve escrever-se:

$$K_p = \frac{p_{H_2} \times p_{I_2}}{(p_{HI})^2}$$

No entanto para:

$$HI(g) \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,I_2(g)$$

obter-se-ia uma constante de equilíbrio igual à raiz quadrada da constante de equilíbrio anterior.

$$K_p = \frac{\sqrt{p_{H_2} \times p_{I_2}}}{p_{HI}}$$

Se invertêssemos a reacção no sentido inverso:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

a constante de equilíbrio seria o inverso da constante de equilíbrio.

$$K_p = \frac{(p_{HI})^2}{p_{H_2} \times p_{I_2}}$$

Ilustramos por fim que a constante de equilíbrio referente a uma reacção, cuja equação química pode ser encarada como a soma de n equações correspondentes a outras tantas reacções, é igual ao produto das constantes de equilíbrio de cada uma das reacções parcelares.

Por exemplo a equação: $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ K_p

pode ser obtida pela soma das equações:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \quad K_p'$$

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \quad K_p''$$

$$K_p = K_p' \times K_p''$$

Constante de Equilíbrio e Evolução dos Sistemas Químicos

O sentido de evolução natural de um sistema é dado, como se sabe, pelo sinal da variação da energia de Gibbs. No entanto, a partir do valor da constante de equilíbrio é igualmente possível fazer este tipo de previsão.

$Q_p = K_p$ O sistema está em equilíbrio

$Q_p > K_p$ O sistema evolui no sentido inverso

$Q_p < K_p$ O sistema evolui no sentido directo.

$K_p \gg 1$ A reacção directa é quase completa.

$K_p \ll 1$ A reacção directa é muito pouco extensa.

A constante de equilíbrio não permite concluir sobre a velocidade com que é atingido o equilíbrio.

Química

As constantes de equilíbrio permitem-nos determinar a composição dos sistemas no estado de equilíbrio.

Para exemplificar o processo consideremos a reacção:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) \qquad K_c = 0{,}10 \text{ à temperatura de } 2000^\circ C$$

Supondo que no estado inicial tínhamos 1 mol de azoto e de oxigénio, num recipiente com 10 litros, podemos calcular as concentrações de equilíbrio à temperatura indicada.

	$N_2(g)$	+ $O_2(g)$	$\rightleftharpoons$ $2NO(g)$
Início (mol)	1	1	0
Equilíbrio (mol)	$1-x$	$1-x$	$2x$

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{10}\right)^2}{\frac{(1-x)^2}{10}} = 0{,}10 \iff \frac{4x^2}{1-2x-x^2} = 0{,}10$$

$$\iff 4x^2 = 0{,}1 - 0{,}2x - 0{,}1x^2 \iff -4{,}1x^2 - 0{,}2x + 0{,}1 = 0 \iff x = 0{,}13 \vee x = \cancel{-0{,}18}$$

$$[O_2]_{eq} = [N_2]_{eq} = \frac{1-0{,}13}{10} = 0{,}087 \text{ mol/dm}^3 \qquad [NO]_{eq} = \frac{2 \times 0{,}13}{10} = 0{,}026 \text{ mol/dm}^3$$

A constante de equilíbrio pode ainda indicar o efeito sobre o estado de equilíbrio se se introduzir no sistema uma dada perturbação. Um sistema químico manter-se-á em equilíbrio desde que não seja perturbado por qualquer acção exterior. Se isso acontecer devido, por exemplo, à variação do valor de concentração (pressão parcial ou fracção molar) de pelo menos um reagente ou um produto, ou à variação de temperatura, o sistema sai do equilíbrio, evoluindo posteriormente para uma nova situação de equilíbrio.

Isto corresponde ao enunciado do chamado <u>princípio de Le Chatelier.</u> Em termos mais gerais, este princípio diz-nos que um sistema em equilíbrio sujeito a uma perturbação exterior reage a esta, evoluindo de forma a contrariar o seu efeito.

Vamos aplicar agora este princípio ao caso da perturbação por uma variação de temperatura. Suponhamos por exemplo que aumentamos a temperatura do sistema anterior e que pelo a reacção direta é exotérmica, e a inversa endotérmica.

$$N_2(g) + O_2(g) \underset{\text{reacção endotérmica}}{\overset{\text{reacção exotérmica}}{\rightleftharpoons}} 2NO(g)$$

A minimização da perturbação corresponderia, neste caso, numa evolução do sistema no sentido inverso, pois esta reacção sendo endotérmica levaria a uma diminuição da temperatura. No exemplo citado, a constante de equilíbrio tende pois a diminuir para valores crescentes de temperatura.

Determinação de Entalpias e Entropias de Reacção

A equação

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

pode ser utilizada na determinação dos parâmetros termodinâmicos das reacções a partir de dados experimentais da constante de equilíbrio em função da temperatura. De facto, aplicando logaritmos àquela equação obtém-se:

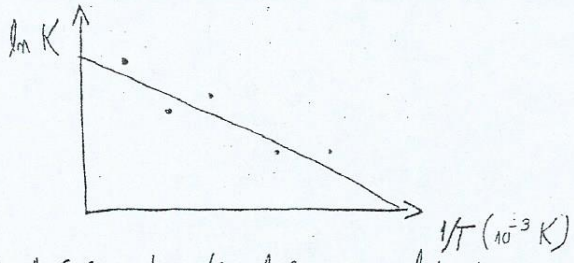
$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

e tendo em conta que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ vem:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T}$$

Quer a constante de equilíbrio K, quer ΔG°, variam significativamente com a temperatura, enquanto que ΔH° e ΔS° variam pouco e, portanto, considerando uma gama de temperaturas não muito larga, podemos admitir que ΔH° e ΔS° permanecem constantes desde que não haja mudanças de estado.

Assim, a equação mostra que o ln K varia linearmente com o inverso de T, sendo o declive da reta $-\Delta H^\circ/R$ e a intersecção na origem igual a $\Delta S^\circ/R$. Obtêm-se assim os valores de ΔH° e ΔS°, com os quais é possível calcular ΔG° a qualquer temperatura.



A determinação de ΔH° e de ΔS° pode também ser efectuada com apenas 2 valores de K a temperaturas diferentes. Se bem que tal prática não seja muito aconselhada, devido à barra de erro associada a cada ponto experimental.

Sejam K_1 e K_2 os valores das constantes de equilíbrio da reacção em estudo, respectivamente às temperaturas T_1 e T_2 e seja $T_2 > T_1$. Escrevendo:

$$\Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ = -RT_1 \ln K_1$$
$$\Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ = -RT_2 \ln K_2$$

e da combinação destas duas equações obtém-se:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Delta S^\circ_r = \frac{R(T_2 \ln K_2 - T_1 \ln K_1)}{T_2 - T_1}$$

Desta equação pode também deduzir-se a variação da constante de equilíbrio com a temperatura:

- quando a reacção é endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$), a constante de equilíbrio aumenta com a temperatura.
- quando a reacção é exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$), a constante de equilíbrio diminui com a temperatura.

Reacções Ácido-Base

Ácido e Base segundo Arrhenius

Ácido – substância que se dissocia em solução aquosa fornecendo iões H^+ (hidrião)

Base – " " " " iões OH^- (hidróxido)

Ácido e Base segundo Bronsted (mais geral)

Ácido – dador de protões (H^+)

Base – receptor de protões (H^+)

ácido/base

$$\text{ácido} \rightleftharpoons \text{base} + \text{protão}$$

O ácido e a base neste equilíbrio formam um par conjugado.

Substâncias anfotéricas – podem actuar como dadoras ou receptoras de protões. A água é um exemplo.

$$2\,H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Esta definição de Bronsted pressupõe que o comportamento, como ácido ou como base, de uma substância só se manifesta quando ela se põe em contacto com outras substâncias capazes de ceder ou aceitar protões. As reacções ácido-base podem-se esquematizar na forma de equilíbrios do tipo:

$$\text{ácido}_1 + \text{base}_2 \rightleftharpoons \text{base}_1 + \text{ácido}_2$$

Ácido e Base segundo Lewis (a mais geral)

Bases - dadores de pares de electrões
Ácidos - receptores de pares de electrões

O carácter ácido ou básico está pois ligado à afinidade pelo par electrónico (electronegatividade).
Apesar das vantagens da maior generalidade da definição de Lewis, utilizaremos frequentemente a definição de Bronsted.
A definição de Lewis permite uma racionalização imediata do carácter ácido e básico dos elementos na Tabela Periódica. Como a electronegatividade aumenta do canto inferior esquerdo para o canto superior direito, a atracção pelo par electrónico deverá aumentar no mesmo sentido, o mesmo acontecendo ao carácter ácido. Os elementos de electronegatividade intermédia deverão ter carácter anfotérico (Zn, Al, Sn (estanho), Pb).

Ácidos de Bronsted mais comuns

Ácidos Fortes

HCl
HBr
HI
HNO_3
$HClO_3$
$HClO_4$
H_2SO_4 (ácido sulfúrico)

Ácidos Fracos

HF
$HOCl$
$HClO_2$
HNO_2
CH_3CO_2H (ácido acético)
H_3PO_4 (ácido fosfórico)

Carácter Ácido da Água

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Força dos Ácidos e das Bases - Constante de Acidez K_a

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

A constante de equilíbrio da reacção, K_a, é designada por constante de acidez.

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$$

A constante de equilíbrio da reacção da base conjugada de AH, A^-, com a água é designada por constante de basicidade, K_b.

Química

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \qquad K_b = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$$

A força dos ácidos e das bases mede a sua tendência para a cedência ou captação de protão.

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

Classificação dos Ácidos

$K_a > 1$ Forte

$1 > K_a > 10^{-2}$ Moderadamente Forte

$10^{-2} > K_a > 10^{-7}$ Fraco

$K_a < 10^{-7}$ Muito Fraco

Produto Iónico da Água, K_w

$$2H_2O \underset{EXO}{\overset{ENDO}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + OH^- \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-] \qquad K_w = K_a \times K_b$$

O valor de K_w a 25°C é como se sabe igual a 10×10^{-14}.
Assim, uma vez conhecido o K_a de um ácido, facilmente se chega ao K_a da base conjugada e se classifica esta tendo em conta que quanto mais forte é o ácido, mais fraca é a correspondente base conjugada.

pH

$$pOH = -\log[OH^-] \qquad pH = -\log[H_3O^+]$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$
$$\log[H_3O^+] + \log[OH^-] = \log K_w$$
$$pH + pOH = pK_w$$

$$pH + pOH = 14 \quad \text{a } 25°C$$

$$pH = 14 - (-\log[OH^-]) \Leftrightarrow$$
$$pH = 14 + \log[OH^-]$$

e na água pura:

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

pelo que: $pH = pOH = 7$ pH Neutro

Dado que K_w aumenta com a temperatura (a reacção de dissociação da água é endotérmica), uma solução com pH = 7 já será alcalina para temperaturas superiores a 25°C. ✓

Soluções Tampão

Solução Tampão – solução cujo pH se mantém praticamente inalterado face à adição de pequenas ou moderadas quantidades de ácido ou de base (a solução resiste às variações de pH).

$pKa = -\log(Ka)$

$pH = pKa$ → poder tampão máximo

$pH > pKa$ → melhor poder tampão para ácidos

$pH < pKa$ → melhor poder tampão para bases

$$pH = pKa + \log \frac{[Base]}{[Ácido]}$$

- A solução tampão atinge a sua eficácia máxima quando [Ácido] = [Base]

Reacções de Dissolução - Precipitação

Solubilidade

O equilíbrio que vamos estudar agora é aquele que se estabelece entre uma solução de um sal dissolvido em água e o sal na fase sólida. A concentração do sal no equilíbrio com a fase sólida designa-se por solubilidade do sal, S.

Numa situação (em que há equilíbrio entre a fase sólida e a solução, isto é, em que a velocidade de dissolução do sólido ou precipitado é igual à velocidade de formação do sólido a partir dos iões constituintes em solução - precipitação) a solução diz-se saturada.

Sais tradicionalmente solúveis

Todos os nitratos (NO_3^-), cloratos (ClO_3^-) e acetatos ($CH_3CO_2^-$)

Os iões dos metais alcalinos (Li^+, Na^+, K^+) e de amónio (NH_4^+)

Quase todos os cloretos (Cl^-), iodetos (I^-) e brometos (Br^-) (com excepção dos Cu^+, Ag^+, Tl^+, Pb^{2+}, Hg^{2+})

Quase todos os sulfatos (SO_4^{2-}) (com excepção dos Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+})

Sais bastante insolúveis

Quase todos os hidróxidos (OH^-) (com excepção dos metais alcalinos)

Os sulfuretos (S^{2-}) dos metais de transição

Os carbonatos (CO_3^{2-}) e fosfatos (PO_4^{3-}) (com excepção dos metais alcalinos)

Química

Sal insolúvel – $s < 1{,}0 \times 10^{-2}$ M

Solubilidade – quantidade máxima de sal que é possível dissolver em água por unidade de volume de solução. A solubilidade é portanto igual à concentração da solução saturada do sal.

Produto de Solubilidade, K_s

Para os sais pouco solúveis em água, é importante considerar a constante de equilíbrio para o processo de dissolução do sal. Para sais bastante solúveis em água não se utiliza o produto de solubilidade porque as concentrações de iões nas soluções saturadas são tão levadas que estamos longe de um estado de equilíbrio.

Consideremos então um precipitado de um sal pouco solúvel $A_m B_n$ em equilíbrio com a sua solução, i.e., em presença da sua solução saturada a uma determinada temperatura.

$$A_m B_n (s) \rightleftarrows m A (aq) + n B (aq)$$

$$K_s = [A]^m [B]^n$$

Relação entre solubilidade e Produto de Solubilidade

Se o produto iónico $[A]^m . [B]^n$ relativo a uma determinada solução exceder em qualquer momento o valor de K_s ocorrerá a precipitação do sal $A_m B_n$.

Num caso simples em que resulta apenas $A_m B_n$ dissolvido em água, seja S a solubilidade de $A_m B_n$. Admitindo que $A_m B_n$ dissolvido se dissocia totalmente nos seus iões (o que é válido para concentrações muito baixas) haverá, na solução saturada, mS moles de A e nS moles de B por litro de solução.

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

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

Exemplo

$$\underset{s}{Mg(OH)_2} \rightleftarrows \underset{s}{Mg^{2+}(aq)} + \underset{2s}{2\,OH^-(aq)}$$

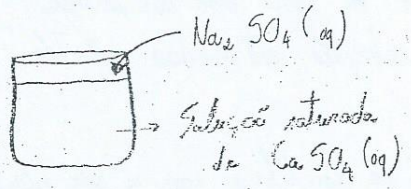
$$K_s = [Mg^{2+}][OH^-]^2 \qquad K_s = s.(2s)^2 \Leftrightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

A comparação direta dos produtos de solubilidade de 2 sais com diferentes estequiometrias (m:n) não dá a relação de solubilidades entre eles.

Factores que influem com a Solubilidade de Sais

Além de factores que, como a temperatura, afectam o equilíbrio de qualquer tipo de reacção, há um conjunto de factores especificamente condicionantes do equilíbrio dissolução-precipitação, nomeadamente, o efeito do ião comum, o pH do meio e a presença de agentes complexantes.

Efeito do ião comum



$$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$
$$Na_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

ião comum

$$Q_s = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$ aumenta

$Q_s > K_s$ → ocorre precipitação de $CaSO_4$. A solubilidade do $CaSO_4$ diminui.

Efeito do pH

A solubilidade de sais derivados de ácidos fracos ou bases fracas depende do pH do meio. Considere-se, por exemplo, a dissolução do acetato de sódio, CH_3COONa:

$$CH_3COONa(s) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

Além deste equilíbrio, temos também o equilíbrio ácido-base do ião acetato:

$$CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq)$$

É evidente que um aumento da concentração de H_3O^+ (adicionando, por exemplo, ácido clorídrico) deslocará o equilíbrio para a direita, fazendo diminuir a concentração de ião acetato e formando ácido acético. Esta diminuição da concentração de acetato deslocará o primeiro equilíbrio para a direita, aumentando a solubilidade do sal.

Em síntese, a solubilidade de um sal derivado de um ácido fraco aumenta com o aumento da acidez do meio. A solubilidade de um sal derivado de uma base fraca diminui com o aumento da acidez do meio.

Efeito da presença de Complexantes

O efeito da presença de espécies que complexem o ião metálico B em solução aquosa, na solubilidade do sal $A_m B_n$, pode ser analisada de modo análogo ao caso anterior: qualitativamente, a diminuição da concentração de B livre (algum B passa a existir sobre a forma de complexo) desloca o equilíbrio para a direita, ou seja, a solubilidade aumenta na presença de iões complexantes.

Exemplo

$$AgCl^-(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$Ag^+(aq) + 2\,\underbrace{NH_3}_{\text{ião complexante}}(aq) \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+$$

Reacções de Oxidação - Redução

As reacções de oxidação - redução (também chamadas redox) são reacções químicas em que se verifica transferência de electrões entre reagentes; elas envolvem variação do número de oxidação de elementos constituintes das espécies que reagem.

Número de Oxidação

O número de oxidação de um átomo, isolado ou integrado numa espécie química é, como se sabe, o número de electrões, perdido ou recebido, real ou formalmente, por um átomo, em relação à neutralidade. O número de oxidação é, tal como o nome diz (oxidação), positivo quando os electrões são perdidos e negativo caso contrário.

Regras

1) O número de oxidação de qualquer elemento livre é zero.
2) O número de oxidação de um ião é dado pela carga.
3) O número de oxidação do oxigénio é geralmente -2. Excepção são o oxigénio molecular (igual a 0) e os peróxidos (H_2O_2, Na_2O_2) (igual a -1).
4) O número de oxidação do hidrogénio é geralmente +1 (hidretos metálicos é -1) (BH_3, NaH, CaH_2)
5) A soma dos números de oxidação dos elementos constituintes de um ião é igual à carga do ião e numa molécula é zero.

Exemplos SO_4^{2-} $\quad m(\text{enxofre}) + 4\times(-2) = -2$ (carga do ião $\quad m = 6$

A variação do número de oxidação pode assim entender-se como devida ao ganho ou perda de electrões por parte de uma dada espécie ou de um elemento nessa espécie.

A <u>oxidação</u> consiste numa perda de electrões por parte da substância que a sofre, isto é, que é oxidada, havendo então um aumento do seu número de oxidação ou do número de oxidação de um elemento que ela contenha. (o → a)

Uma <u>redução</u> corresponde a um ganho de electrões e na substância que é reduzida haverá um elemento cujo número de oxidação diminui (r → d)

Numa reacção redox o nº de electrões cedidos por uma dada espécie tem que ser igual ao número de electrões ganhos por uma outra espécie.

<u>Oxidantes</u> – substâncias que possuem grande afinidade para os electrões
(causam a oxidação de outras substâncias ao retirarem-lhe electrões, reduzindo-se)

<u>Redutores</u> – substâncias que têm tendência para formar electrões
(oxidam-se, causando a redução de outras substâncias)

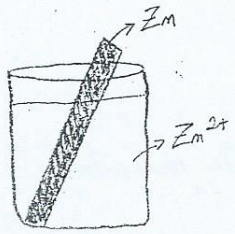
<u>Exemplo</u>

$$\overset{\text{Oxidante}}{\underset{+1\ +5\ -2}{HNO_3}}(aq) + \overset{\text{Redutor}}{\underset{0}{Fe}}(s) \rightleftharpoons \underbrace{\overset{\text{Forma oxidada}}{Fe(NO_3)_3}}_{\underset{+3}{Fe^{3+}} + \underset{+5\ -2}{3NO_3^-}}(aq) + \overset{\text{Forma reduzida}}{\underset{+2\ -2}{NO}}(g) + 3\underset{+1\ -2}{H_2O}(l)$$

Oxidação

Redução

Electroquímica



$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ Dissolução do átomo Zn e sua oxidação

$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ Deposição simultânea com redução

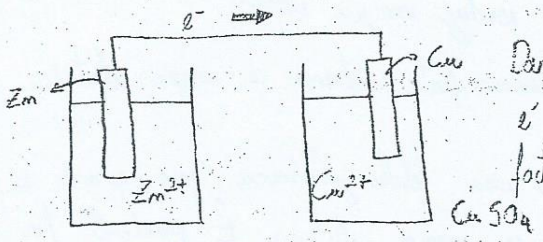
A partir do momento em que se mergulha o metal essas reduções começam a dar-se simultaneamente estes dois processos, até ser atingido o estado de equilíbrio (quando a velocidade dos dois processos são iguais). A equação seguinte é designada por <u>equação parcial do eléctrodo</u> e pode ser convencionalmente como uma equação de redução.

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$$

Nestas condições, a estrutura metálica terá adquirido uma carga elétrica, positiva ou negativa, consoante a predominância de um dos processos. Este estado de equilíbrio dinâmico é caracterizado por um potencial chamado potencial de elétrodo. Como a reacção foi escrita como uma redução, o potencial é de redução.

Um potencial positivo significa que o processo dominante foi o de redução / deposição, enquanto que um potencial negativo significa que foi a oxidação / dissolução o processo dominante.

Este potencial é medido em relação a um elétrodo de referência.



Das duas metais considerados, o cobre é o mais electronegativo, tendo de facto o maior potencial elétrodo.

Como consequência desta transferência de electrões, os equilíbrios parciais de elétrodo:

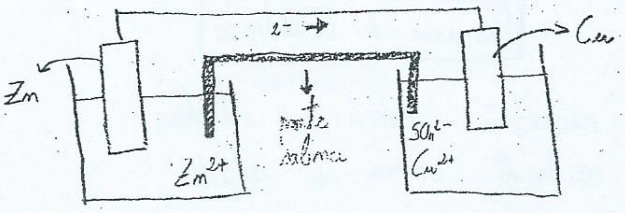
$$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

são perturbados e, de acordo com o Princípio de Le Chatelier, no recipiente da esquerda, o zinco dissolver-se-á e, no da direita, os iões cobre depositar-se-ão, de acordo com a reacção global da pilha:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Ponte Salina



A ponte salina repõe a neutralidade elétrica das soluções através das trocas iónicas adequadas em cada recipiente, permitindo a continuação das reacções de elétrodo e a consequente passagem de corrente elétrica.

As reacções electroquímicas não exigem a separação dos elétrodos em recipientes diferentes.

Células Electroquímicas

O dispositivo mencionado é uma célula electroquímica.
Uma célula electroquímica consiste então num par de electrodos ligados por um condutor metálico interno.

Eléctrodo - conjunto de duas ou mais fases, uma das quais uma fase sólida condutora, onde têm lugar as reacções electroquímicas (transferência de carga)

Célula Galvânica (ou pilha) - se produz energia eléctrica
Célula Eletrolítica - se requer uma fonte interna de energia eléctrica.

A célula que vimos comporta-se como uma célula galvânica pois, quando se ligam os dois eléctrodos por meio de um fio condutor, produz-se energia eléctrica. É possível ter a mesma célula para a funcionar como uma célula electrolítica. Para isso introduzir-se-ia uma bateria no circuito interno que forçaria os electrões a deslocarem-se no sentido oposto no fio condutor; nestas condições depositar-se-ia o zinco e o cobre dissolver-se-ia. Estes processos consumiriam energia da bateria.
Frequentemente, a alteração do sentido da corrente causa simplesmente a inversão no sentido das reacções que ocorrem nos eléctrodos; quando assim acontece as células dizem-se electroquimicamente reversíveis. Quando a inversão da corrente resulta em reacções químicas completamente diferentes, as células chamam-se electroquimicamente irreversíveis.

Processos de Eléctrodo

O eléctrodo onde se dá a redução chama-se cátodo.
O eléctrodo onde se dá a oxidação chama-se ânodo.

Reacções Catódicas

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$

$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$

$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$

Reacções Anódicas

- $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{3+} + 2e^-$ Reacção de corrosão
- $2Cl^-(aq) \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2e^-$
- $Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + e^-$
- $2H_2O(l) \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$

Convenções em Eletroquímica. Representação da Pilha e Força Eletromotriz

Notar: Os electrões deslocam-se do eléctrodo negativo para o eléctrodo positivo.

A célula que vimos representa-se simbolicamente:

$$\overset{\ominus}{Zn}(s) \mid Zn^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid \overset{\oplus}{Cu}(s)$$

Os metais estão nas extremidades, separados pela solução por uma linha vertical, |, (o limite de fase). A linha || representa a ponte salina.

Por convenção, a diferença de potencial $\Delta\phi$ entre os dois eléctrodos é o potencial do eléctrodo da direita menos o potencial do eléctrodo da esquerda da representação esquemática da pilha.

$$\Delta\phi = \phi_{dir} - \phi_{esq}$$

Desta maneira, uma diferença de potencial positiva ($\Delta\phi > 0$) indica que os electrões se movem da esquerda para a direita e que portanto se dá oxidação à esquerda e redução à direita.

Nestas circunstâncias, se $\Delta\phi$ é positivo, o equilíbrio:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

evolui espontaneamente da esquerda para a direita, e a reacção continuará a dar-se neste sentido enquanto $\Delta\phi > 0$.

A diferença de potencial de uma célula galvânica, $\Delta\phi$, depende também da intensidade da corrente que atravessa o circuito. O valor máximo verifica-se quando a intensidade da corrente é desprezável. No limite, quando a intensidade da corrente i tende para zero, $\boxed{\Delta\phi}$ chama-se força electromotriz (f.e.m.) da célula.

$$\Delta\phi = E^{\circ} \times \log[A]$$

$$E^{\circ} = \frac{0{,}0591}{\log 0}$$

$$\ln K = -\ln K_c = \frac{E \cdot a}{RT}$$

$$\Delta\phi = E^{\circ}_{dir} - E^{\circ}_{esq}$$

Potencial de Eléctrodo | Equação de Nernst

O potencial de eléctrodo depende da variação da energia de Gibbs no conjunto das reacções redox / dissolução - precipitação e das concentrações das espécies envolvidas, como em qualquer outra situação de equilíbrio. Para a reacção:

$$M^{n+} + ne^- \rightleftarrows M$$

a variação da energia de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (1)$$

onde $Q = \dfrac{1}{[M^{n+}]}$

Em electroquímica são medidos potenciais, sendo assim conveniente relacionar a variação da energia de Gibbs com o potencial eléctrico medido experimentalmente.

$\Delta G = W_{el.}$ $\quad W_{el.} = nFE$ $\quad \Delta G = -nFE \quad (2)$

n - nº de electrões permutados
F - carga correspondente a uma mole de electrões (constante de Faraday)
E - diferença de potencial

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

A equação relaciona o potencial de eléctrodo, E, com o potencial de eléctrodo em condições padrão, E°, com as concentrações das espécies em solução através do quociente reaccional Q, sendo designada por equação de Nernst.

Substituindo os valores numéricos das constantes R e F, considerando a temperatura igual à temperatura ambiente, (T = 298 K) e passando para logaritmos decimais ($\ln x = 2{,}303 \log x$), obtém-se finalmente:

$$E = E_0 - \frac{0{,}059}{n} \log Q$$

Exemplos Considerando em todos os casos a temperatura a 25°C:

$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Zn(s)$ $\quad Q = \dfrac{1}{[Zn^{2+}]}$ $\quad E_{Zn^{2+}/Zn} = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} - \dfrac{0{,}059}{2} \log \dfrac{1}{[Zn^{2+}]}$

$Fe^{3+}(aq) + 1e^- \rightleftarrows Fe^{2+}(aq)$ $\quad Q = \dfrac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$ $\quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \dfrac{0{,}059}{1} \log \dfrac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$

3) $H^+(aq) + 1e^- \rightleftarrows 1/2\, H_2(g)$ $\quad Q = \frac{(p_{H_2})^{1/2}}{[H^+]}$ $\quad E_{H^+/H_2} = E^o_{H/H_2} - \frac{0{,}059}{1} \log \frac{(p_{H_2})^{1/2}}{[H^+]}$

1) $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O(l)$

$$Q = \frac{1}{p_{O_2} \times [H^+]^4} \qquad E_{O_2/H_2O} = E^o_{O_2/H_2O} - \frac{0{,}059}{4} \log \frac{1}{p_{O_2} \times [H^+]^4}$$

Nota Os potenciais dos eléctrodos de H e de O dependem do pH.

Eléctrodo Padrão de Hidrogénio. Série Eletroquímica dos Metais

Os potenciais de eléctrodo têm de ser medidos em relação a um eléctrodo de referência. Por convenção, o eléctrodo de referência utilizado é o eléctrodo padrão de hidrogénio, cujo potencial é considerado igual a 0V a todas as temperaturas.

O eléctrodo padrão de hidrogénio baseia-se no processo redox:

$$H^+(aq) + 1e^- \rightleftarrows 1/2\, H_2(g)$$

no qual nenhum dos elementos do par redox é um metal. Eléctrodos deste tipo necessitam de um condutor eléctrico inerte (são habitualmente usados eléctrodos de Pt, platina).

Por exemplo, para determinar o potencial padrão do cobre, $E^o_{Cu^{2+}/Cu}$, medir-se-ia a f.e.m. (força eletromotriz) da pilha galvânica:

$$Pt \,|\, H_2(g)\,(1atm) \,|\, H^+(aq)\,(1M) \,\|\, Cu^{2+}(aq)\,(1M) \,|\, Cu$$

$$f.e.m. = E^o_{Cu^{2+}/Cu} - E^o_{H^+/H_2} = E^o_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34\ V, \text{ a } 25^oC$$

A consequência desta convenção é que sendo E^o positivo, o eléctrodo de cobre aceita electrões do hidrogénio e os iões Cu^{2+} reduzem-se espontaneamente depositando-se sobre o cobre metálico (cátodo). ΔG é assim negativo.

Os valores de E^o são tabelados como potenciais de redução e traduzem a tendência dos catiões a se reduzirem.

Os potenciais dos eléctrodos para condições que não sejam as condições padrão (concentrações unitárias das espécies em solução aquosa) obtêm-se a partir dos potenciais padrão de eléctrodo por aplicação da equação de Nernst respectiva.

$$f.e.m. = E_{direita} - E_{esquerda} > 0$$

Notas: Se a f.e.m. for negativa é porque os eléctrodos estão trocados.

Tipos de Células Galvânicas

Pilhas de composição
Pilhas de concentração $Cu \mid Cu^{2+} (10^{-3} M) \parallel Cu^{2+} (10^{-1} M) \mid Cu$
Pilhas de deformação ou micropilhas
(As heterogeneidades estruturais são ânodos (microânodos) de pilhas em que os cátodos são zonas estruturalmente mais perfeitas do metal).

Corrosão e Protecção dos Metais

Corrosão - processo de destruição superficial de um metal, em que os produtos de corrosão se apresentam sob a forma de iões iónicos, nomeadamente óxidos e hidróxidos do metal. Este processo implica assim uma transferência de carga eléctrica.

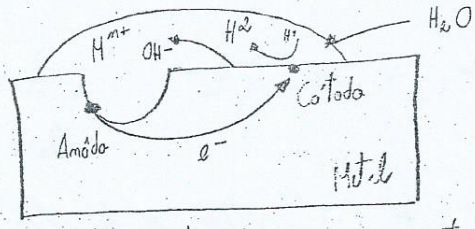
Corrosão química - ocorre uma reacção superficial de transferência de carga, ou seja, uma reacção directa, em ambiente "seco". O caso mais simples ocorre quando o O reage com o metal para dar lugar a um óxido, como acontece tipicamente com metais a elevadas temperaturas (metais expostos a uma chama).

Corrosão electroquímica - há um electrólito envolvido. Esta decorre assim na presença de água. (em solução ou em ambiente húmido), e os processos de transferência electrónica (oxidação do metal e redução de outro agente) ocorre habitualmente em locais distintos da peça ou da estrutura. (é sempre útil considerar a pilha equivalente).

Vamos agora debruçar-nos sobre a corrosão electroquímica.
O oxigénio desempenha um papel determinante na corrosão.

Química

Natureza Eletroquímica do Processo de Corrosão



O ânodo e o cátodo deverão estar eletrónica e iónicamente ligados.
Se os metais porque são bons condutores asseguram o meio de transporte dos electrões, é necessário haver um electrólito (habitualmente H_2O) que permita a mobilidade dos iões.
Só havendo este circuito fechado é que o processo de corrosão pode ocorrer.

A heterogeneidades na arranjo cristalino ou a presença de impurezas incorporadas na estrutura criam a tendência natural para a localização específica de zonas anódicas (de corrosão) e catódicas.

Consideremos também o exemplo de uma peça deformada a frio. Na zona de maior deformação há maior tendência de ocorrer corrosão. O processo catódico será assim preferencialmente localizado à superfície da zona menos deformada do metal.

Genericamente, a corrosão de um metal ocorre sempre que à sua superfície possa ocorrer um processo de redução.

O estudo ou avaliação da tendência de corrosão de um metal pode ser feito através da consideração da pilha equivalente e da avaliação da espontaneidade da reacção global dessa pilha.

Importância da Água

"Sem água não há corrosão."

a) Pode actuar como ácido ou como base
b) Pode assumir um papel activo nos processos redox
c) Permite o fluxo iónico.

Tipos de Corrosão

A corrosão só ocorre na presença de água onde quer o H^+ quer o O_2 dissolvido podem actuar como agentes oxidantes.

(a redução do oxigénio é o processo catódico mais importante)

$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O$ (meio ácido)

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftarrows 4OH^-$ (meio básico)

Em analogia com a classificação dos tipos de pilhas, os diferentes tipos de corrosão que vamos conhecer são:

1) Corrosão devida à instabilidade de um metal num meio, sendo acompanhada pela redução de O_2 ou de H^+ – pilha de composição } Corrosão generalizada

2) Localização em zonas deformadas – pilha de deformação } Corrosão Localizada

3) Localização da corrosão em zonas mais arejadas (ou oxigenadas) – pilha de composição } Corrosão Localizada

Inovação A existência de uma diferença de teor de oxigénio dissolvido no meio aquoso que contacta com um metal pode conduzir à localização da corrosão no local mais oxigenado.

$$E_{O_2/H_2O}(V) = 1{,}229 - 0{,}0591\, pH + 0{,}0147 \log p_{O_2}$$

Espontaneidade do processo de corrosão

Um metal tem tendência para sofrer corrosão se o seu potencial de eléctrodo for inferior ao potencial de eléctrodo associado ao processo de redução.

Métodos de protecção anticorrosão

Protecção Catódica

Este processo visa-se em impor-se condições de imunidade para o metal a

Este esquema de protecção baseia-se na imposição a uma polarização catódica do metal a proteger, de modo a que à sua superfície ocorram processos de redução. Ou seja, cria-se uma célula electroquímica de forma a que o material a proteger funcione como cátodo.

Há dois processos de implementação deste método de protecção:

1) Protecção catódica por ânodo de sacrifício

2) Protecção catódica por potencial imposto.

Protecção Catódica por Ânodo de Sacrifício

Neste método é colocada (soldada) uma peça de um metal com um potencial de redução padrão mais negativo à superfície da peça a proteger. Consideremos tipicamente Zn sobre Fe (por exemplo placas de zinco soldadas sobre a superfície da peça a proteger). Atendendo aos valores dos potenciais de redução padrão ($E^{o}_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$, $E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$), o Zn tem maior tendência para se oxidar do que o Fe. À superfície do Zn dar-se-á então a oxidação (dá a designação de ânodo de sacrifício). A eficiência da protecção depende acima de tudo do metal usado e da área "coberta" pelo segundo metal, visto que é necessário que toda a peça fique com a mesma polarização.

Protecção Catódica por Potencial Imposto

Para que à superfície da peça a proteger ocorram apenas processos de redução, impõe-se uma sobretensão exterior sobre a peça a proteger. Basicamente, este método consiste em ligar a peça a proteger ao terminal negativo de uma fonte exterior e o eléctrodo inerte ao terminal positivo.

Protecção Anódica

Neste método criam-se condições de passivação, em que tal como o nome indica, há uma polarização anódica à superfície do metal (torna-se o metal o ânodo da pilha). Estas são condições de polarização típicas da corrosão. Contudo, as características criadas no meio são tais que ocorre à superfície do metal a formação de um óxido ou hidróxido metálico que passiva a superfície do material. Este método é assim limitado aos metais e ligas metálicas passiváveis, não sendo portanto aplicável a todos os metais.

Métodos de protecção por coberturas

A protecção dos metais e ligas metálicas por cobertura, por vezes combinada com outro método de protecção complementar, encontra-se muito vulgarizada, sendo seguramente o método de protecção mais utilizado. Consiste em efectuar revestimentos, de modo a formar filmes aderentes e impermeáveis (à humidade e a gases como o O_2) à superfície do metal

1) Revestimentos com materiais electroquimicamente inertes - servem apenas como barreira física para o contacto do electrólito e/ou dos agentes oxidantes à superfície do metal.

2) Revestimentos com materiais electroquimicamente activos e mistos

a) Revestimentos metálicos – quando a peça é completamente revestida com um filme ou camada de um segundo material. O metal usado no revestimento pode ter apenas o efeito de protecção de calcitura, como um que este tem maior tendência para se oxidar do que o metal a proteger – revestimento catódico. A protecção só é efectiva enquanto o revestimento for total e se mantiver intacto, não expondo o metal a proteger ao meio. O metal usado no revestimento pode no entanto ter um potencial de oxidação mais negativo – revestimento anódico.

b) Revestimentos permanentes – referem-se à implementação, em fábrica, das condições de passivação, referidas anteriormente quando abordámos a protecção anódica.

c) Sistemas de pintura – a aplicação de tinta sobre uma superfície, origina a formação de um filme que marca um efeito de protecção por calcitura, cuja eficácia dependerá do grau de adesão e da sua impermeabilidade.