

INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

Pg 1

A primeira intuição de que os elétrons seguem uma "organização específica" data de meados do século XIX com os experimentos de Balmer e Rydberg. Eles observaram que as linhas de emissão de espectro do H (hidrogênio) obedeciam a equações dadas:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

onde R é uma constante empírica chamada de constante de Rydberg, n_f é o nível eletrônico final, representado por esse número inteiro ≥ 2 e n_i é o nível eletrônico de maior alta energia e $1/\lambda$ é a ~~comprimento~~ frequência da luz emitida.

A observação de Balmer e Rydberg permaneceu apenas empírica até o final do século XIX quando, apoiado nas descobertas de Planck, Rutherford e Einstein, Bohr propôs que os elétrons se organizavam em torno do núcleo atômico obedecendo níveis de energia fixos e dadas pela fórmula:

$$E_n = -Z^2 \cdot m_e \cdot e^4 / (8 \epsilon_0^2 h^2 n^2)$$

onde Z é o número atômico do átomo hidrogenoide, m_e é a massa do elétron, e é a carga elementar do elétron no vácuo, h é a constante de Planck reduzida e n é o número quântico principal.

A descoberta de Bohr foi extremamente importante, apesar de limitada a átomos hidrogenoide porque ele usava as observações empíricas de Balmer e Rydberg, incluindo também que a constante de Rydberg poderia ser derivada a partir de constantes fundamentais da física. Além disso, as equações de Bohr também se pode ~~concluir~~ concluir que a energia de um elétron preso ao ~~núcleo~~ núcleo sempre menor que a energia de um elétron livre e que os elétrons absorvem níveis de energia fixos, quantizados, proporcionando $1/n^2$, com n variando de 1 e indo até o infinito.

As descobertas de Bohr, embora ~~se~~ revelacionárias para a ciência do século XIX eram muito limitadas, pois consideravam os elétrons em órbitas ~~estáveis~~ circulares e essa concepção de organização as linhas de emissão de sistemas elementares.

Em 1926 Erwin Schrödinger postulou sua equação

que era capaz de descrever o comportamento do elétron no átomo e hidrogênio:

$$-\hbar^2 \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Com isto, o comportamento, até ~~esse~~ então, impermissível de eleftrons, pôde ser representado matematicamente. Os resultados obtidos por Schrodinger continuam válidos até o dia de hoje, pois eleftrons e comportamentos locais de eleftrons, se desviam com certa a sua natureza de partículas atômicas.

Embora a ~~uma~~ solução analítica de equações de Schrodinger só seja possível para sistemas monoelétrônicos, mesmo aproximações numéricas para sistemas multieletrônicos se mostram úteis.

De fato, a postulada de Schrodinger expandiu a descrição do átomo de que se eleftrons se organizavam em orbitais circulares quantizados para o conceito de orbitais, também dependentes de energia quantizados dados pelo princípio:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \times Y(\theta, \phi)$$

onde as funções de onda de cada orbital dependem de parâmetros radiais $R(r)$ e angulares $Y(\theta, \phi)$. Essas funções de onda, no fim, dependem de certos 2 números quânticos (em adição de número quântico principal n e o número l , que define a forma do orbital atômico e m_l , que define sua orientação no espaço).

A Tabela Periódica

Inicialmente, a tabela periódica proposta por Mendeleev foi baseada em observações empíricas da periodicidade dos elementos, que se baseia no momento de forma organizada em ordem de massa atômica. Em 1869, esta ideia de que as propriedades químicas dos elementos seguem padrões periódicos, foi revisada posteriormente, baseando-se em princípios de simetria por a química experimental e, também, predizendo as propriedades de elementos ainda desconhecidos.

Em 1913, Henry Moseley, baseado em seus trabalhos de espectroscopia, propôs que as propriedades químicas dos elementos ~~em~~ não eram bem descritas pelas massas atômicas, mas muito bem correlacionadas com seus números atômicos.

A teoria moderna da tabela periódica de ~~o~~ Moseley, fundamentada com os conhecimentos adquiridos na mecânica quântica e fundamentada como posteriormente poderamos que permite a correlação direta dos elementos, suas propriedades e seus números quânticos.

Cada período (linha) da tabela periódica, está relacionado ao número quântico principal (n) e ao bloco de orbitais de cada elemento:

$$\# ns + np$$

$$\# (n-1)d$$

$$\# (n-2)f$$

Cada grupo (ou família) tem um relacionamento com seu elemento de camada eletrônica mais externa, chamados elementos de valência. Com isto, um elemento na família 1 (antigoamente, chamada IA) tem 1 elétron na camada de valência, no grupo 2 tem 2 elétrons de valência etc. Além disso, no grupo 13 (antigo IIIA) que tem ~~13~~ $13 - 10 = 3$ elétrons de valência e assim por diante.

A configuração eletrônica

A ordem como os elétrons ocupam as orbitais é explicada pelo que se sabe sobre as suas propriedades quânticas mecânicas: cada camada eletrônica pode acomodar n^2 orbitais, ou seja:

$$n = 1 \text{ tem } 1 \text{ orbital}$$

$$n = 2 \text{ tem } 2^2 \text{ orbitais}$$

$$n = 3 \text{ tem } 3^2 \text{ orbitais}$$

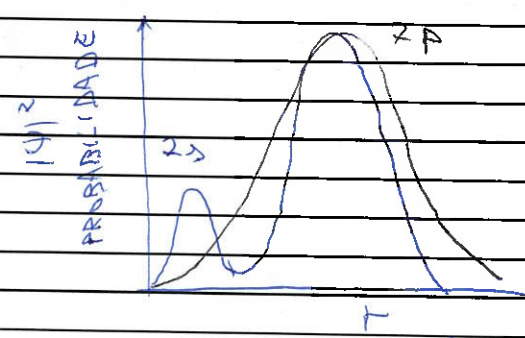
As formas das orbitais permitidas (l), seu número quântico e momento angular, aceita valores de ~~o~~ $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ e ml (seu número quântico magnético, varia de $+l, (l-1), \dots, -l$). Então, na primeira camada eletrônica ($n=1$) temos $l=0$ e $ml=0$, descrita apenas pelo orbital $1s$.

O hidrogênio tem configuração eletrônica $1s^1$ (apenas um elétron no orbital $1s$). O próximo elemento, com ~~atômico~~ $Z=2$ é o hélio. Este elemento a partir do He, pode ser corretamente descrito pela mecânica quântica, necessita de um quarto número quântico, m_s , chamado de número quântico de spin pois, para que dois elétrons ocupem o mesmo orbital, necessitam de números quânticos não podem ser iguais. m_s pode assumir valores de $+1/2$ ou $-1/2$ e mais que, do ocupar o mesmo orbital, 2 elétrons devem ter spins opostos:



Na elemento com $Z=3$ a situação se complica pois não há mais orbitais disponíveis no primeiro camada eletrônica e a configuração $1s^3$ não é permitida.

As poucas orbitais localizadas próximas ao núcleo comorb eletrônicas temem as orbitais $2s$ e $2p$ disponíveis. Em um sistema monoelétrico, essas orbitais são degeneradas, então a eletroa $1s$ deixo ocupar tanto uma orbital $2s$ quanto uma $2p$. Entretanto, em um sistema multieletrônico essa degeneração é quebrada e a distribuição de densidade de probabilidade do tempo t em r de cada orbital torna a definir a ordem em que as orbitais são preenchidas.



Na eletroa os átomos a probabilidade P de encontrar a orbital $2s$ (curva $2s$) ou $2p$ (curva $2p$) em qualquer r depende da distância r do núcleo. O orbital $2s$ aparece com uma probabilidade maior e sua densidade é maior que a orbital $2p$ feita de núcleos. Com isso a orbital $2s$ é preenchida antes da orbital $2p$ e a configuração eletrônica de Li ($Z=3$) é $[He] 2s^1$.

Os preenchimentos subsequentes seguem princípios semelhantes: as orbitais com menor penetração são preenchidas primeiro (orbitais $4s$ e $3d$).

~~Atômica~~ Blindagem

O Li não apenas tem a sua eletroa mais longe do núcleo $1s$, elas são comorb eletrônicas mais externas e cálculos e medidas experimentais mostram que a sua eletroa $2s$ está mais distante do que se espera.

Este efeito confere ao lítio suas características físicas-químicas, como por exemplo, uma ~~baixa~~ baixa energia de ionização -

O efeito se deve ao fato de que as elétrons das camadas mais externas sofrem a repulsão eletrostática das elétrons mais internas, efeito este que cancela parte da atração total da nuvem positiva do elétron mais externa.

A origem da carga nuclear efetiva do elétron Z_{ef} do Li não é tão alta quanto poderia ser devida à blindagem (o efeito repulsivo) as elétrons mais internas.

Esta carga nuclear efetiva, é chamada carga nuclear efetiva, leva a Li a sua reduzida energia de ionização:

A carga nuclear efetiva faz nos elétrons do contor blindagem - se a blindagem das elétrons mais internas sobre um elétron de interesse de ser Z_{ef} assim:

Onde Z_{ef} é a carga nuclear efetiva, Z é a carga nuclear total e σ (significa) é uma constante de blindagem das várias regiões de Slater:

- * Elétrons da blindagem com 0,30
- * Elétrons (ns e np) blindagem com 0,35 e elétrons com $n-1$ em relação a este elétron com 0,85 e mais abstrais que $n-1$ blindagem com 1,00.
- * Elétrons (nd e nf) blindagem com 0,35 e todos os elétrons abstrais com 1,00.
- * Elétrons mais externos (mais externos do elétron de interesse) não tem poder de blindagem.

Raios atômicos

Os raios atômicos foram ser experimentalmente estimados com base em seus comportamentos moleculares binários (H_2 , O_2 , N_2 , etc) e a geometria as dimensões temer raios depende fortemente da carga nuclear efetiva (Z_{ef}):

De um modo geral, os raios atômicos crescem com a adição de mais camadas eletrônicas ($n=1$, $n=2$, $n=3$ etc) e redução da distância ao núcleo, porém a carga nuclear aumenta, mas a camada eletrônica permanece a mesma (C, N, O, F), então, aproximadamente, os raios atômicos crescem de acordo com a distância da direção para a esquerda, na tabela periódica.

Esta tendência, entretanto, tem diversas exceções porque alguns orbitais ~~de~~ atômicos têm menor peso de blindagem do que outros e certos efeitos quânticos - mecânicos podem afetar o caso atômico.

A configuração eletrônica afeta os elementos da 6ª período de tabela periódica em algum grau, apesar de quanto concernente à n° do orbital no elemento de bloco f, seu valor de blindagem é pequeno e levando a uma carga nuclear efetiva muito forte que a esperada para a série.

Além disso, nos elementos mais pesados, no 6º período em diante, efeitos relativísticos ~~de~~ mudam a momentos angulares total dos elétrons, mais intensa, e levam a uma compressão de até 20% no raio atômico.

Os raios de ions (cátions e ânions) seguem geralmente as mesmas tendências que seus contrapartes neutras, entretanto, com os raios catiônicos sempre menores e os raios aniônicos sempre maiores.

Um exemplo de contração lanthanida em ação é que o raio de Zr^{4+} e Hf^{4+} , no período, o raio atômico se contrai de 160 pm para 159 pm.

Energia de ionização:

A energia de ionização é a energia necessária para se remover um elétron de um orbital de valência (geralmente):



Esta energia está fortemente relacionada com o raio atômico e a carga nuclear efetiva; quanto menor o raio atômico, maior a energia de ionização (EI) e quanto maior a carga nuclear efetiva maior a EI.

Algumas configurações eletrônicas, entretanto, são especialmente mais estáveis e levam a picos anormais na EI. Por exemplo, os elementos de transição d^5 e d^0 com configuração $t_2g^3 e_g^2$ e $t_2g^0 e_g^0$ têm uma configuração muito

**INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA**

estável e requerem elevados E_I . Da mesma forma, elementos com a configuração $3d^{10}$ são mais estáveis, como o caso de Zn ($3d^{10}4s^2$) e Cu ($3d^{10}4s^1$).

As configurações exatamente semipreenchidas (ns^2 e d^5) também são especialmente estáveis e exigem alta E_I , como no caso de N ($2s^2 2p^3$) e Cr ($3d^5 4s^1$).

As energias de ionização podem ser classificadas, com base nas energias de ionização subsequentes, de forma crescente.

Afinidade eletrônica (AE)

A AE é a energia necessária para se adicionar um elétron a um mol de um elemento gasoso:



Este processo pode ser endotérmico ou exotérmico e depende, assim como a E_I , da Z_{ef} e da r_{at} atômica. Da mesma forma que a E_I , elementos com maiores AE têm menores Z_{ef} e maiores r_{at} . Além disso, como já mencionado, as configurações eletrônicas muito estáveis levam a valores negativos da AE (ou seja, perda de e^-).

As energias absorvidas na E_I e na AE podem ser comparadas com as energias da HOMO e LUMO, que são as orbitais de fronteira (occupied e vazias) do elemento.

Eletronegatividade

base a capacidade de um elemento de atrair elétrons para si. Dentre formas de eletronegatividade, essa com a carga nuclear efetiva e relaciona com o tamanho do raio atômico. Foram desenvolvidos diversos escalas para medir a eletronegatividade, como as escalas de Pauling e de Mulliken.

eletromagnética de Pauling

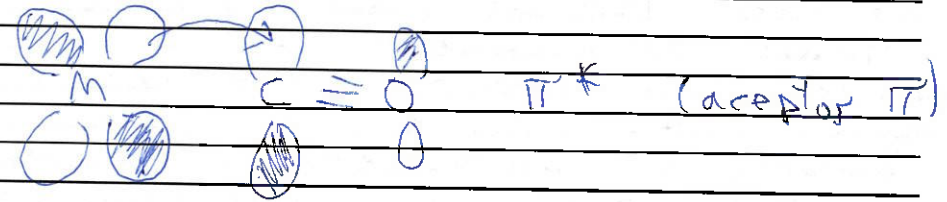
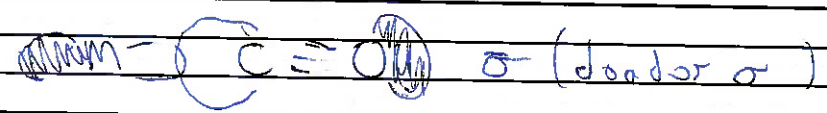
$$\Delta x_p = \sqrt{DAB - \frac{DAA + DDB}{2}}$$

A escala de Pauling leva em conta as diferenças de energia e simetrias dos campos dimeria AA, DD e AB

Os compostos organometálicos

São compostos bastante diferentes dos compostos de coordenação porque seus ligantes coordenam com os centros metálicos somente por ligações do tipo M-C.

Esses ligantes, são especialmente importantes porque exercem um efeito sinérgico onde a formação de um tradicional ligando sigma ~~no~~ M-C leva a uma melhor ligação pi ~~de~~ eletrofilica de volta para o ligante como no esquema abaixo.



Especialmente nos casos onde o centro metálico tem altos números de oxidação a transferência de carga é feita para o ligando e não acentuada, lá com o ligando ser o C=O a adição de densidade eletrônica ao seu orbital pi* leva a um aumento de seu comprimento de ligação.

Também diferente dos compostos de coordenação os compostos organometálicos tem a forma as espécies de complexos fechados como vimos no diagrama anterior, esta configuração de complexos fechados adiciona maior estabilidade.

Nos organometálicos, em muitos casos a estabilidade é alcançada ao se obter um d^8 ou d^9 elétrons no complexo de valência, significando uma estabilização eletrônica ante

INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

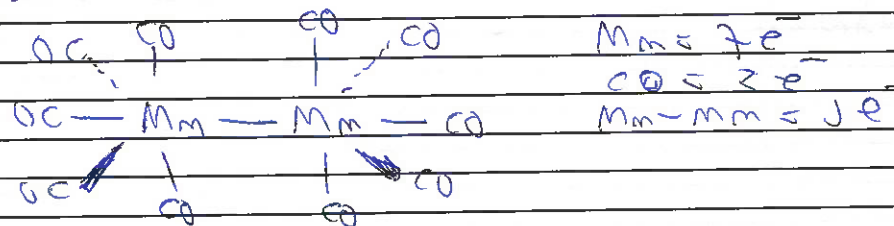
onde aparece $d^{10} s^2 p^6$, totalizando 18 elétrons, em uma camada fechada.

Então, em complexos como o $[Fe(CN)_6]^{2-}$ observamos o íon $Fe(II)$ com 6 elétrons d de coordenação para receber mais 12 elétrons das cianetas, chegando a 18 elétrons e uma configuração de camada fechada.

Como muitos complexos organometálicos são neutros e pelo forte caráter π -aceptor, as camadas d não ficam sempre vazias. Assim, as orbitais d são ocupadas com apenas 6 elétrons, sendo de fato 6 e essa distribuição faz muito se assemelhar à química de complexos orgânicos.

Como os complexos organometálicos de metais de transição não são sujeitos à tabela periódica (isto é, alguns metais não permitem a adição de muitos ligantes devido ao impedimento estérico e organometálicos de Ti e V relativamente pequenos e possuem muitos elétrons para doar para o metal, ocorrem frequentemente com apenas 6 elétrons).

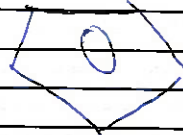
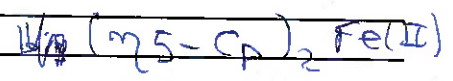
Nas vezes em que o centro metálico tem um número superior de elétrons, a formação de novos pontos entre os centros metálicos pode ocorrer, e cada centro metálico contribuirá com um elétron.



A ocorrência de ligantes π -aceptores em complexos do tipo $M(CO)_6$ também é um fator que destaca os complexos organometálicos. Complexos como o ferroceno, devido à estabilidade na década de 1950, tornaram-se uma característica da química de ligantes π -aceptores.



Fe



Neste composto (estaca animada) duas moléculas de ciclopentadienila se ligam pelo carbono ao lado de Fe(II). Neste caso, os íons de Cp^- cada um, contribuem com 6 elétrons no estado base ao lado de Fe(II). Pela contagem de elétrons podemos ver que realmente neste composto foi alcançada a contagem de $18 e^-$:

$$\left. \begin{array}{l} Fe(II) = 6 e^- \\ Cp^- = 2 \times 6 e^- \end{array} \right\} 18 e^-$$

Composto d^6 apresenta mais uma característica importante que os elétrons d_{z^2} ocupam um orbital axial, podem levar a formação de estruturas quadráticas planares ou tetraédricas, como no $Ni(CO)_4$.

Em conclusão, os compostos organometálicos têm muito a nos ensinar sobre os princípios de formação e estabilidade bem alinhados com o que se espera de suas configurações eletrônicas. Embora existam exceções, os compostos que tendem a seguir para formar uma camada fechada com 18 elétrons e no, quase sempre, muito estáveis.