

Configuração eletrônica e propriedades periódicas dos elementos químicos

As propriedades periódicas são características dos elementos químicos que se repetem com o passar de um período da Tabela Periódica dos elementos. A carga nuclear efetiva, raio atômico, energia de ionização, afinidade eletrônica e a eletronegatividade são propriedades que apresentam crescimento ou decréscimo ao longo de um período. É notável que essas propriedades são tendências que apresentam anomalias. Para interpretar as propriedades periódicas, a configuração eletrônica é fundamental. A configuração eletrônica das átomos ~~está relacionada~~ ~~com a~~ ~~energia~~ ~~dos~~ ~~elétrons~~ em seus orbitais em ordem crescente de energia ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} \dots$). É importante lembrar que a relação entre a configuração eletrônica e as propriedades periódicas sempre está associada à distribuição do elemento químico em seu estado espectralístico mais estável.

Carga Nuclear efetiva (Z_{ef})

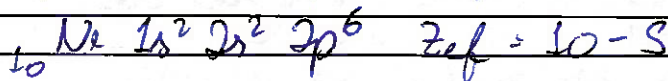
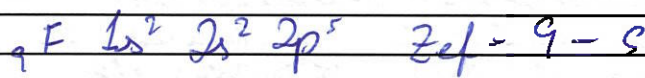
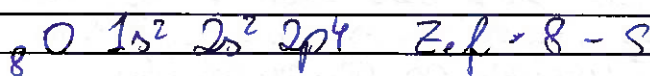
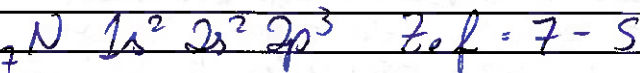
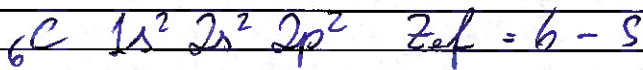
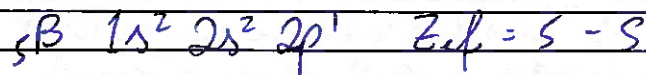
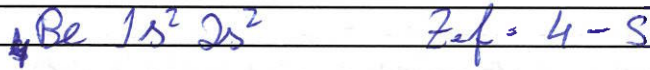
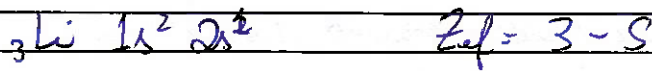
A carga nuclear efetiva é dada pela diferença entre a carga nuclear (Z) e um parâmetro chamado de blindagem, representado por (S)

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

Exemplo: No átomo de hidrogênio ${}^1_1\text{H}$, $(1s^1)$, o único elétron sente 100% da carga nuclear. No lítio ${}^3_3\text{Li}$ $1s^2 2s^2$, o elétron do orbital $2s$ sofre blindagem por conta dos elétrons do orbital $1s$. A carga nuclear efetiva é justamente isso, a atração que um certo elétron sente do núcleo subtraído da blindagem exercida pelos elétrons de camadas anteriores. A blindagem pode ser calculada por diferentes métodos. Um método muito comum é usando as regras de Slater, que considera a blindagem exercida pelos orbitais do tipo s e p como mais eficiente que as do tipo d e f . De fato, quanto maior for a Z_{ef} , maior a atração que um determinado elétron sente do núcleo atômico.

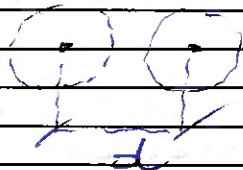
Ao longo de um período da tabela periódica, temos o aumento da carga nuclear e a blindagem se mantendo quase constante.

Exemplo: Elementos do 2º período da T.P.



Considerando S igual para todos, temos que a Z_{ef} é crescente ao longo de um período. Essa propriedade periódica vai repetir todas as outras.

Raio atômico - Como não é possível determinar a extremidade de um átomo, existem algumas formas de se calcular este parâmetro. Um dos métodos é dividir a distância de uma ligação química por 2.



$$r = \frac{d}{2}$$

raio covalente

Todavia, o raio apresenta tendência periódica contrária à Z_{ef} . Quanto maior a Z_{ef} , menor o raio atômico. Dessa forma, o raio atômico decresce da esquerda para direita ao longo de um período.

Ex: Raio atômico dos elementos do 2º período



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

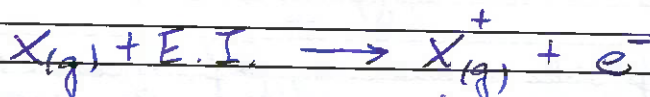
Ao longo de uma família ou grupo, o comportamento é de crescimento do raio atômico com o passar dos períodos, por conta do aumento do número de camadas eletrônicas.

Exemplo: Raio atômico dos metais alcalinos.



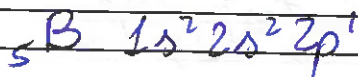
Essas tendências de crescimento apresentam anomalias principalmente nos metais de transição. Conhecida como "contração dos lanatídeos" e justificada pela pobre blindagem exercida por orbitais d e f , os metais de transição do 5º, 6º e 7º período podem não apresentar crescimento frente aos elementos de seu grupo e do período anterior.

Energia de ionização $(E.I.)$ - é a energia necessária para remover um elétron de um átomo no estado neutro.



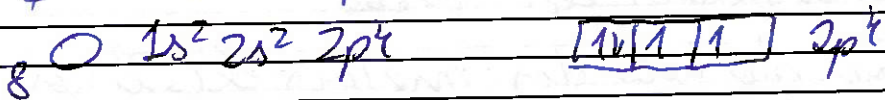
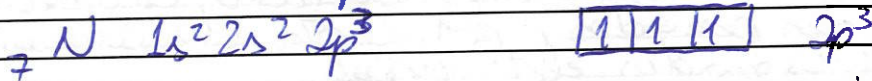
Esta propriedade apresenta relação direta com a Z_{ef} e o raio atômico, de forma que, quanto maior a Z_{ef} , maior a atração do elétron de valência do núcleo e maior é a $E.I.$. De forma contrária, quanto maior o raio atômico, mais camadas eletrônicas possui o átomo e menor a atração núcleo-elétron de valência. Por isso, quanto maior o raio atômico, menor a $E.I.$. Com essa observação, seria ~~esperado~~ esperado um aumento linear da $E.I.$ para os elementos do 2º período (Li a Ne). Entretanto, não é isso que é observado experimentalmente. A tendência é rompida de Be para o B e N para O.

Explicação



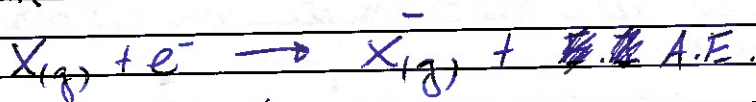
A E.I.B < E.I.Be porque no Be o elétron é retirado de um subnível 2p, que é mais energético. Por mais que B tenha Z_{ef} maior que Be, esse fator do subnível é mais predominante.

Outro Exemplo:



A E.I.N > E.I.O por mais que N tenha menor Z_{ef} que O. Isso é por que ao retirar um elétron do N, quebra-se a simetria energética das orbitais 2p contendo um elétron de cada (energia de troca). Já para o O, a retirada do e⁻ vai trazer essa simetria energética nas orbitais 2p, o que significa ficar mais estável.

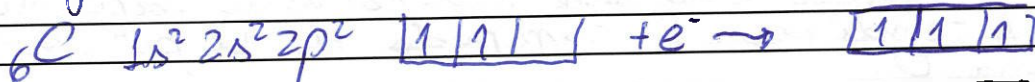
Afinidade eletrônica ^(A.E.) é a energia liberada por um átomo no estado neutro ao receber um elétron.



Espera-se que quanto maior a Z_{ef}, maior a A.E. por conta que adicionar um elétron em um átomo vai aumentar a blindagem. De forma contrária, quanto maior o raio atômico, menor a A.E.

Essa é uma das propriedades periódicas que mais apresentam anomalias. A tendência de aumento da A.E. ao longo de um período é da esquerda para a direita.

Exemplo: 2º período da T.P. (espera-se um aumento da A.E. de Li ao Ne). Todavia, essa tendência é rompida de C para o N. A A.E. do nitrogênio não é liberada e sim absorvida.



A A.E.C >> A.E.N porque um e⁻ mais no C gera simetria energética nas orbitais (2p_x, 2p_y, 2p_z) com um e⁻ de cada. Já no N, o

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

quanto de l é provável a perda da simetria energética dos orbitais p , que terá emparelhamento com e^- de spin inverso (β).

Eletronegatividade - é a tendência de atrair os elétrons de uma ligação química que o átomo de um determinado elemento possui. Existem algumas formas de calcular a eletronegatividade. A escala de Mulliken faz uma média entre E.I. e A.E.

$$\text{Eletronegatividade de Mulliken} = \frac{E.I. + A.E.}{2}$$

Outra escala bem comum é a de Pauling. Os resultados convergem para de mostrar os elementos mais eletronegativos da Tabela P.



De forma que o F é o elemento mais eletronegativo da T.P., ~~mais~~.

Esta propriedade está associada a polarizabilidade, que é a capacidade de ter a nuvem eletrônica distorcida, e ao poder polarizante que é a capacidade de distorcer nuvens eletrônicas.

Raios iônicos, E.I. e A.E.

Quando um átomo neutro perde um elétron, ocorre a diminuição da blindagem e o aumento da carga nuclear efetiva (Z_{ef}). Com isso, o raio diminui e ~~os~~ maiores são os E.I. seguintes

$$1^\circ E.I. < 2^\circ E.I. < 3^\circ E.I. < \dots$$

Quando um átomo neutro recebe elétrons, aumenta a blindagem e diminui a Z_{ef} , assim a tendência de que um elétron fique "preso" no átomo é cada vez menor, assim:

$$1^\circ A.E. > 2^\circ A.E. > 3^\circ A.E. > \dots$$

Outras tendências periódicas podem ser relacionadas tais como o efeito de par inerte e as relações diagonais.

No efeito de par inerte, observa-se os valores de Nox dos elementos ± 2 da esperada.

Exemplo: Família do boro

Alumínio Al^{3+} , Índio In^+ e In^{3+} ,

Tálio Tl^+ e Tl^{3+}

In e Tl apresentam Nox -2 do que o esperado para a família.

Nas relações diagonais, elementos em famílias vizinhas porém em períodos consecutivos apresentam propriedades químicas semelhantes.

Exemplo

	1	2
1	H	
2	Li	Be
3	Na	Mg

Lítio e magnésio

Exemplo 2: Be e Al, Ca e Se.

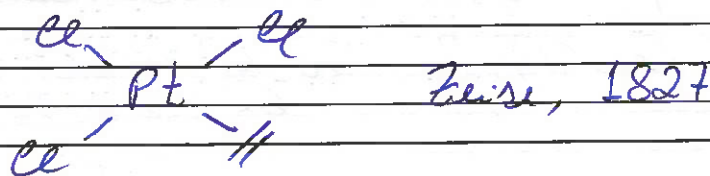
Outra propriedade observada na T.P que não dialoga muito bem com a configuração eletrônica é a densidade, que cresce em direção ao "meio" da T.P., de forma que o Osmio (Os) é o elemento mais denso da T.P.

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

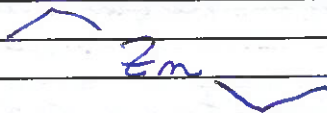
Química Organometálica

A química organometálica está baseada na ligação entre metal e carbono. Os organometálicos possuem semelhança com os compostos de coordenação, que foram inicialmente entendidos e estudados por Jørgensen e Alfred Werner, mas os organometálicos possuem propriedades químicas que divergem dos compostos de coordenação.

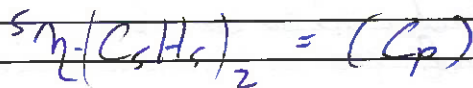
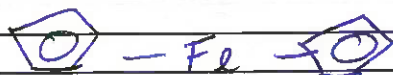
Histórico: O primeiro organometálico sintetizado foi pelo Cientista Russo Zeise, em 1827 na qual a ligação metal-carbono se dava entre a platina e os carbonos de um ligante etileno:



No mesmo século, há relatos de um organometálico do tipo dialquil zinco



A comunidade científica, mas principalmente os químicos, deram notória atenção aos organometálicos com a publicação de um composto sandwich que era sintetizado a partir de ferro e de ligantes orgânicos ciclo-pentadienil.

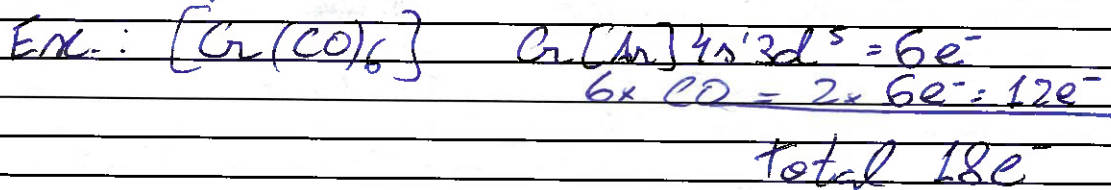


É importante lembrar que nem todo composto que apresenta a ligação Metal-Carbono possui características de organometálicos. Ex.: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Ligantes comuns, ~~que~~ que podem caracterizar um composto organometálico são por exemplo: CO, CN, CSe, CTe, e ligantes orgânicos como etileno, etino, ciclopenta diênio, benzeno, dentre outros

A regra dos 18e⁻

Um composto organometálico pode ter a sua reatividade prevista pela regra dos 18e⁻. No geral, quando o organometálico apresenta 18e⁻, ele é estável, isto é, pouco reativo. Quando o valor é maior ou menor que 18e⁻ o organometálico é instável (mais reativo). Lembremos que essa regra não é ~~uma~~ absoluta e sim uma aproximação ou tendência, semelhante a regra do octeto para explicar a estabilidade de átomos.



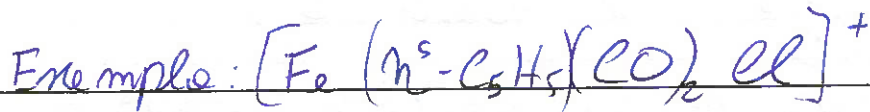
Sabe-se que o organometálico $\text{Cr}(\text{CO})_6$ é estável termodinamicamente, mas os seus análogos $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$ e $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^-$, que possuem respectivamente 17 e 19e⁻, são instáveis.

Existem 2 (dois) métodos para calcular o número de elétrons. O método covalente e o iônico. Cada método tem uma contagem diferente de elétrons de acordo com o ~~tipo~~ tipo de ligante

Tipo de ligante	Método Covalente	Método iônico	Exemplos de ligante
X	2e ⁻	2e ⁻	
L	1e ⁻	2e ⁻	Cl ⁻ ou Cl ⁺
XL	≥ 2	≥ 2	Cr

Obs.: O método iônico leva em consideração o Nox do metal para o cálculo.

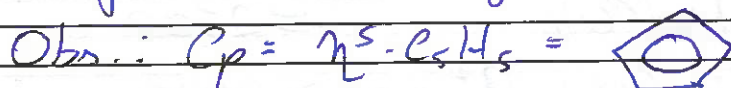
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA



Contagem de elétrons:

Método Condente	Método Iônico
$Fe [Ar] 4s^2 3d^6 = 8e^-$ $2 \times CO = 2 \times 2 = 4e^-$ $el = 1e^-$ $Cp = 5e^-$	$Fe^{2+} [Ar] 3d^6 = 6e^-$ $2 \times CO = 2 \times 2 = 4e^-$ $el = 2e^-$ $Cp = 6e^-$
Total = $18e^-$	Total = $18e^-$

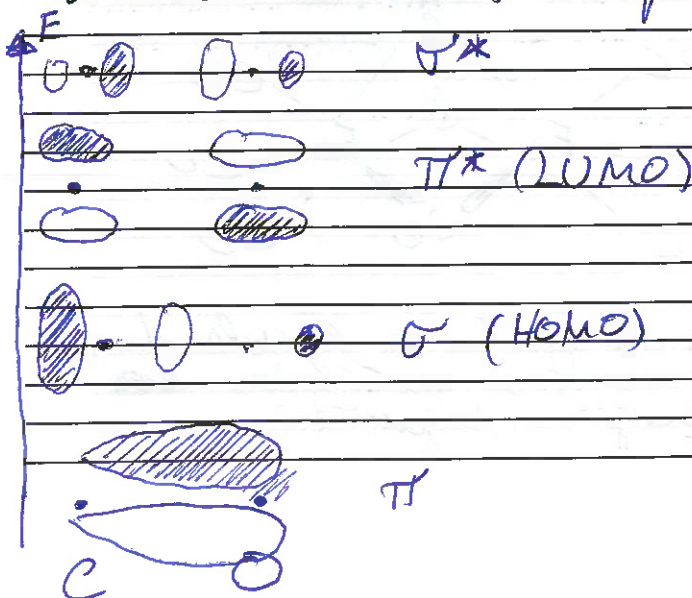
Os dois métodos convergem no resultado. O fato de ter $18e^-$ é uma estimativa para que o organometálico seja estável.



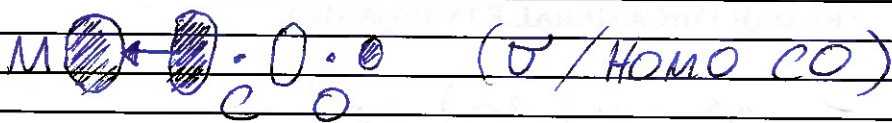
Organometálicos com ligantes CO (Carbonil)

A seguir, trataremos da ligação metal - Carbono feita com ~~um~~ ligante Carbonil (CO).

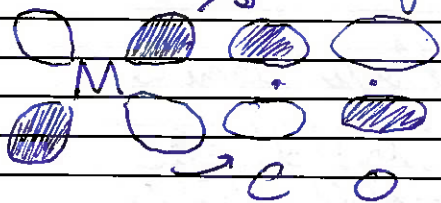
O Carbonil realiza ligação com um metal ou mais. A ligação se dá por doação σ , utilizando o orbital HOMO e também por recepção π , utilizando orbitais LUMO. Para melhor entendimento a seguir, será feito o esboço dos orbitais moleculares de fronteira do CO.



Esboço da ligação $M \rightarrow CO$ (doação σ)



Esboço da ligação $M \rightarrow CO$ (recepção π)

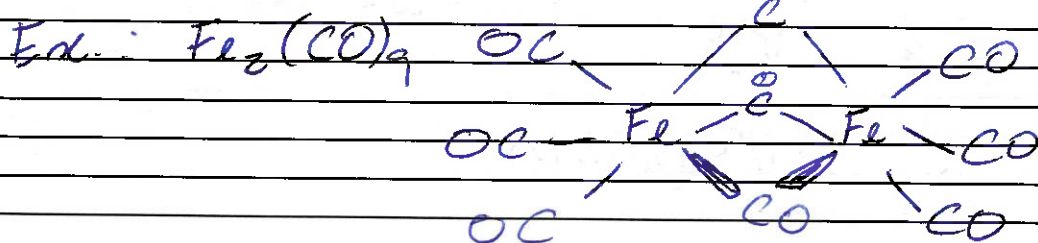


Ao comparar organometálicos contendo apenas ligantes carbônicos, percebe-se que os que possuem metais mais oxidados são aqueles que menor frequência.

Exemplo	$[Ti(CO)_6]^-$	$\nu_{C-O} \text{ cm}^{-1}$
		≈ 1730
	$Mo(CO)_6$	≈ 2500
	$[Fe(CO)_6]^{3+}$	> 2500

Quanto mais oxidado está o metal, maior a intensidade de retro ligação π e que alonga o comprimento de ligação e diminui a frequência de estiramento.

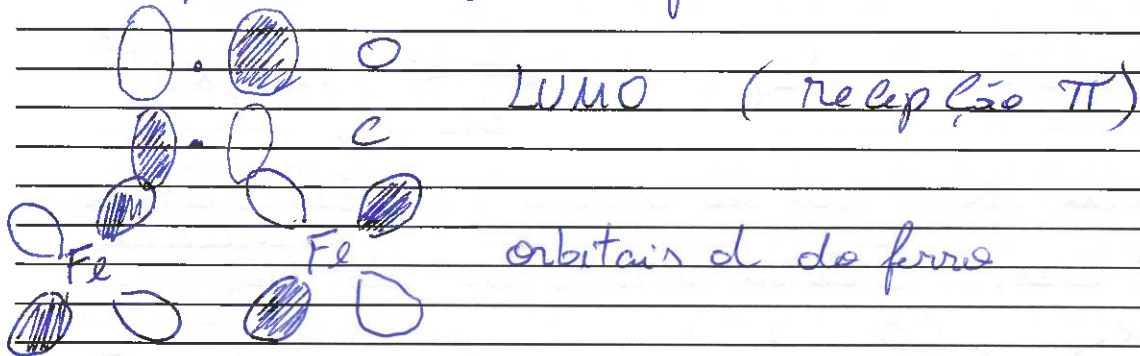
É notável que os compostos organometálicos podem apresentar 1 centro metálico, 2 centros metálicos ou mais (clusters). O ligante carbonil pode fazer a ponte entre dois centros metálicos.



O esboço dos orbitais de fronteira envolvidos na ligação com os dois centros metálicos estão esboçados na página seguinte:

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

Esboço das orbitais de fronteira do CO

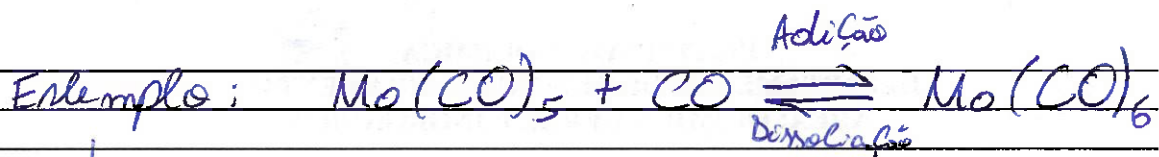


Os ligantes aplicados aos organometálicos são diversos, podendo ser citados os fosfinos, hidreto, cianetos, CSe e CTe, além de ligantes orgânicos como eteno, etino, benzeno e ciclo-pentadienil. Cada qual com a sua característica de ser doador σ , receptor π ou ambos. Essas propriedades de ligação não influenciam na reatividade desses compostos. A seguir, vão ser tratados os principais tipos de reações dos organometálicos.

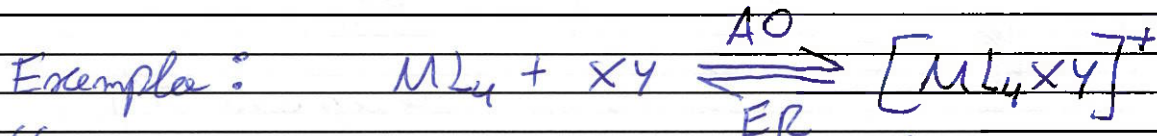
Reações de Adição dimercúria, adição oxidativa e eliminação de compostos organometálicos. Nas reações de adição ~~de~~ e adição oxidativa, ocorre um aumento do número de coordenação (N.C.) porque ocorre a inserção de um ou mais ligantes ao centro metálico. A diferença entre ambas é que a reação de adição oxidativa altera o Nox e a adição, não altera.

De forma contrária, temos a dissociação e a eliminação redutiva. Em ambas os casos ocorre a diminuição do número de coordenação, mas apenas na eliminação redutiva acontece o ~~decréscimo do Nox~~ redução do Nox, já na dissociação, não.

Resumindo:	Reação	N.C.	Nox
	Adição	Aumenta	—
	Dissociação	Diminui	—
	Adição Oxidativa	Aumenta	Aumenta
	Eliminação Redutiva	Diminui	Diminui

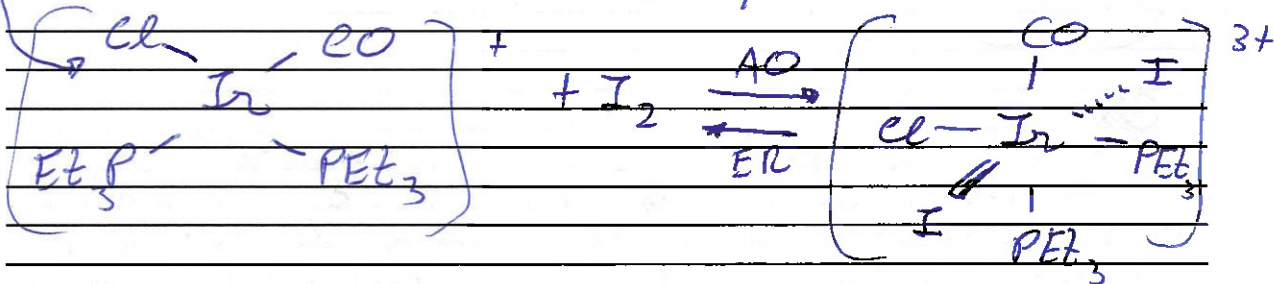


↳ Obs.: Não altera o Nox do metal



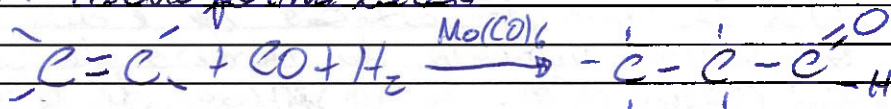
Onde: AO = adição oxidativa / ER = Eliminação redutiva

↳ Obs.: Ocorre alteração do Nox

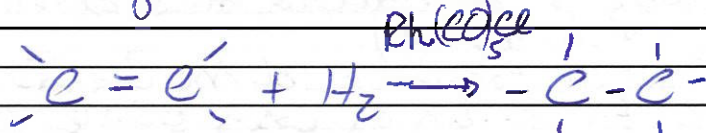


Os organometálicos são de importância industrial em diversos processos químicos como catalisadores. Dentre os processos industriais podemos citar a hidrogenação com catalisadores de Wilkinson, hidroformilação, metátese de olefinas e a polimerização de polietileno com Ziegler Natta.

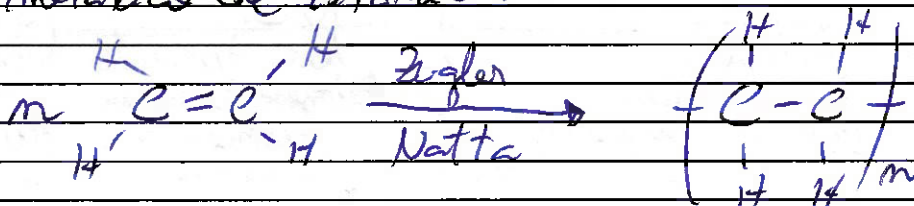
Ex.: Hidroformilação



Hidrogenação com catalisador de Wilkinson

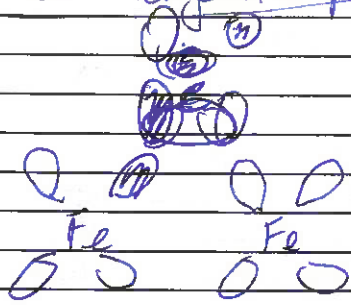


Ziegler Natta: Organometálicos com centros metálicos de tetâneos

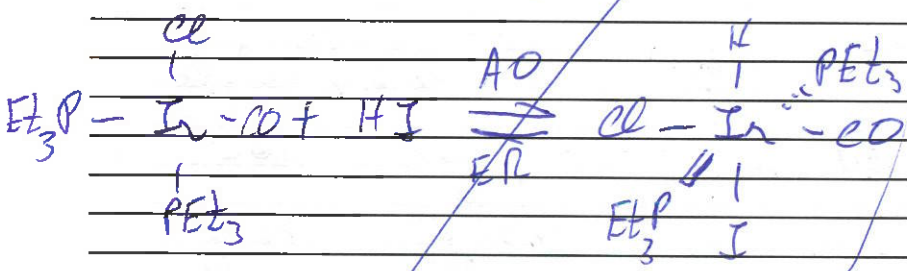
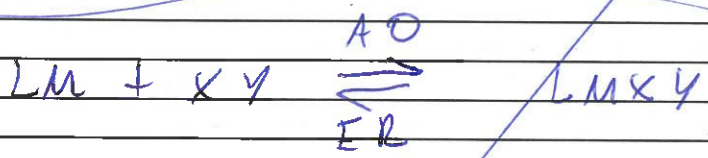
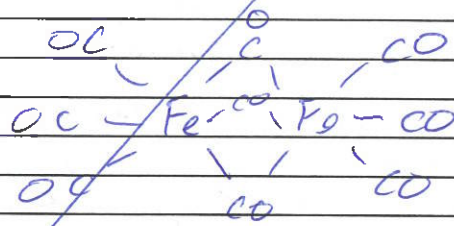


Ros Cumbie

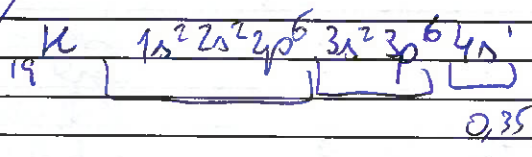
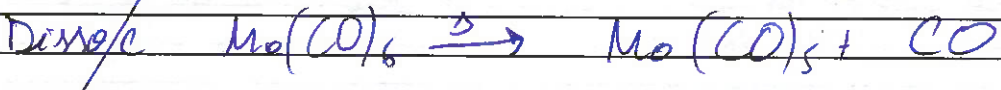
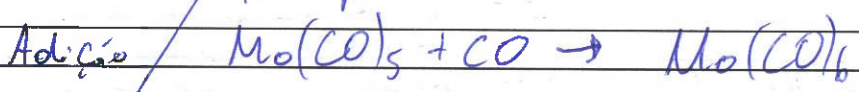
CO ligante ponte



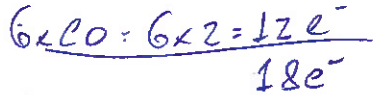
$Fe_2(CO)_9$



Example



RASCUNHO



RASCUNHO

Rosendo

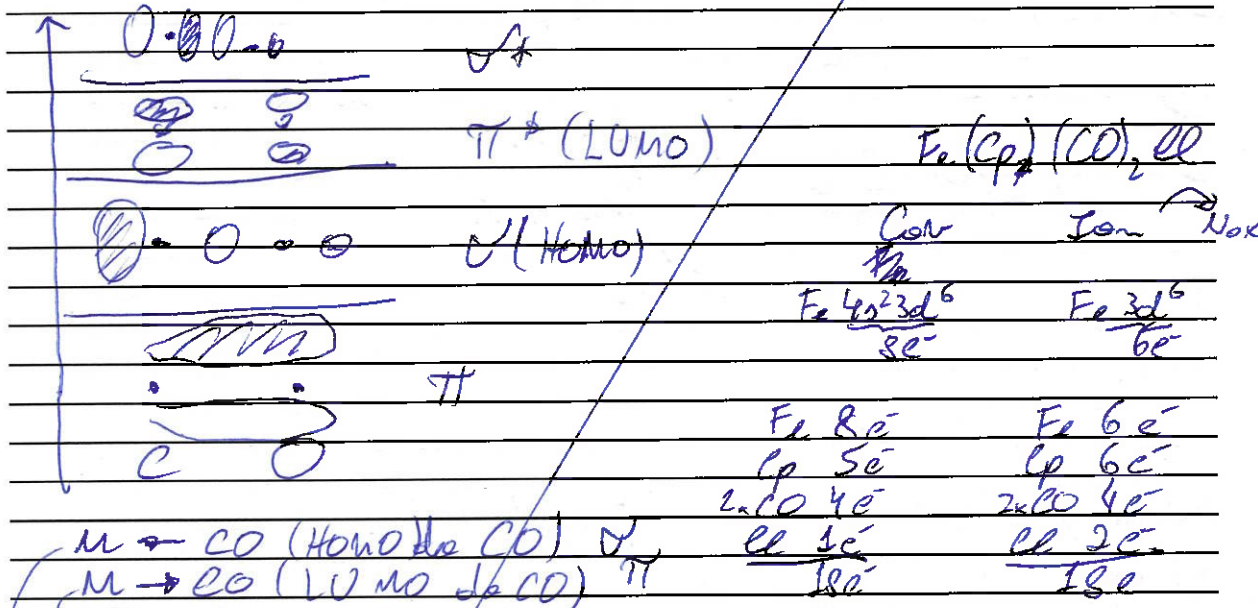
INSTITUTO DE QUÍMICA
 DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
 ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

el - Pt - el
 el - Pt - el
 Zuse 1827

Per inerte ± 2 do esperado

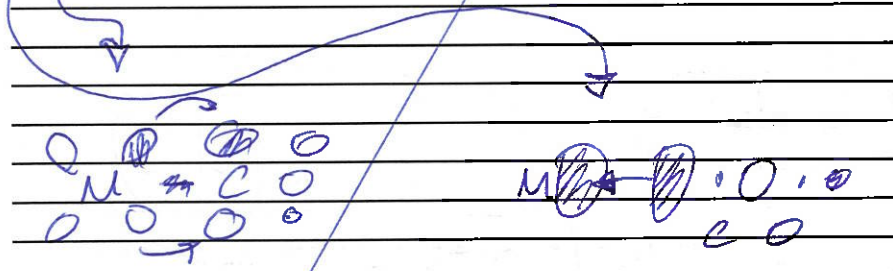
relações diagramais

B								
Al ³⁺								
Cr		Li	Be	C	Se			
Im ³⁺	Im ³⁺	Mg	Al					
IR ³⁺	IR ³⁺							



$M \rightarrow CO$ (HOMO do CO) σ
 $M \rightarrow CO$ (LUMO do CO) π

ligantes
 Cp 6e
 2 CO 2e CO
 2 CO 4e
 Cp XL 72 72



<p>Hidroformilação $CO + H_2 \xrightarrow{Ni(CO)_4} C \equiv C \rightarrow C-C-C$</p>	<p>Hidro de Wilkinson $C \equiv C + H_2 \xrightarrow{RhCl(PPh_3)_3} -C-C-$</p>	<p>Ti 1753 Mo 2000</p>
<p>Adição \uparrow \downarrow</p>	<p>Metafase de olefinas Ziegler Natta</p>	
<p>Dissol. \downarrow</p>		
<p>Ad. ox. \uparrow</p>		
<p>Alim. Red. \downarrow</p>		