

1

2023-56-003

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

Configuração eletrônica e propriedades periódicas dos elementos químicos

A configuração eletrônica de átomos polieletrônicos, ou seja, átomos que possuem mais de um ~~elétron~~ elétron, corresponde à distribuição destes elétrons em níveis de energia obedecendo a certos critérios que serão abordados neste texto. Desse modo, as propriedades periódicas dos elementos químicos estão relacionadas com a disposição dos átomos na tabela periódica, e essa disposição corresponde diretamente à distribuição dos elétrons em seus respectivos níveis de energia. Nesse contexto, podemos começar essa ~~abordagem~~ abordagem pela aproximação do orbital. De acordo com a função de onda para o átomo de hidrogênio (apenas 1 elétron), oriunda do modelo quântico do átomo, temos que a resolução dessas funções nos fornece os orbitais atômicos, que são regiões de maior probabilidade de se encontrar os elétrons. Esses orbitais são descritos por 4 números quânticos (principal, secundário ou azimutal, magnética e n.º quântico de spin). Esses números quânticos são responsáveis pela distribuição dos elétrons em átomos polieletrônicos. Portanto, a aproximação do orbital permite que usemos a mesma aplicação usada para o átomo de hidrogênio. Assim, a configuração eletrônica leva em consideração os efeitos de blindagem e penetração dos elétrons e a distribuição dos elétrons de acordo com os números quânticos.

Para entender os efeitos de blindagem e penetração, cabe ressaltar que os orbitais ~~eletrônicos~~ são distribuídos em níveis e subníveis de energia de acordo com seus respectivos números quânticos. O n.º quântico principal corresponde ao nível energético ($n=1,2,3,\dots$), o n.º quântico secundário corresponde ao subnível de energia (orbitais s, p, d ou f), o n.º quântico magnético corresponde à orientação desses elétrons no espaço e o n.º quântico de spin corresponde ao momento angular do elétron. A distribuição de elétrons em átomos polieletrônicos leva em consideração, principalmente, a repulsão eletrônica,

pois como existem mais elétrons nestes átomos, as ~~forças~~ forças de repulsão devem ser consideradas. Desse modo os elétrons são distribuídos de acordo com algumas regras que serão ~~descrias~~ descritas a seguir.

Regra de exclusão de Pauli: cada orbital só pode comportar 2 elétrons, e estes devem estar emparelhados, de acordo com o exemplo abaixo:

He ($Z=2$) $1s^2$ $1s^2$ Essa configuração corresponde ao orbital s do átomo de He.

$n=$ quântico principal $n=$ quântico secundário
 $n=$ de elétrons

Além disso, a regra de exclusão de Pauli diz que nenhum elétron pode possuir os quatro números quânticos iguais.

Regra de Hund: os elétrons são preenchidos nos orbitais de forma mais afastada o possível, e fim de minimizar as forças de repulsão, aumentando assim, uma maior estabilidade do átomo.

Ex: Consideremos um orbital p qualquer com 3 elétrons

A) $\uparrow\downarrow\uparrow$ | \uparrow | \uparrow B) \uparrow | \uparrow | \uparrow | A configuração B é a mais favorável, pois leva a uma condição de maior estabilidade, minimizando as repulsões.

p p

Efeitos de penetração e blindagem: Em átomos polieletrônicos com muitos elétrons (alto valor de Z), os elétrons ~~em~~ localizados em níveis mais externos são submetidos a uma atração menor do núcleo do átomo, pois os elétrons mais internos fazem uma blindagem da ação da carga nuclear. Essa blindagem corresponde tanto a distância elétron-núcleo (elétrons mais externos) quanto as repulsões elétron-elétron (elétrons internos e externos). Assim, a carga nuclear realmente "sentida" pelo elétron mais externo é menor do que a carga original do núcleo. Essa carga é conhecida como carga nuclear efetiva (Z_{ef}).

3

2023-56-003

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

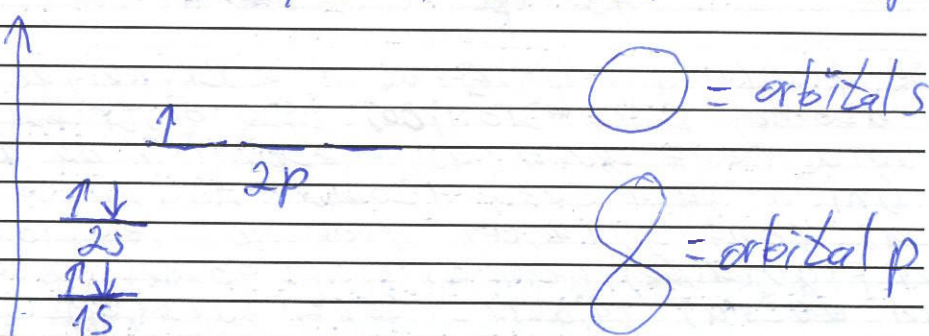
O valor de Z_{ef} será sempre menor do que o valor da carga nuclear (Z), pois será descontada a ação da blindagem realizada pelos elétrons mais internos, como mostrado na equação abaixo:

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

onde: Z_{ef} = carga nuclear efetiva
 Z = carga nuclear
 S = constante de blindagem

O efeito de penetração de orbitais leva em consideração os níveis de energia e as formas dos orbitais. Por exemplo, no átomo de lítio temos a seguinte distribuição eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^1$

$Li (Z=3) E \uparrow$



Como os orbitais $1s$ e $2s$ possuem simetria semelhante, ocorre a penetração do orbital $2s$ no orbital $1s$. Já o orbital $2p$ não penetra no orbital $2s$ e muito menos no orbital $1s$, pois apresenta simetria diferente, além de apresentar um plano nodal (região de baixa probabilidade de elétrons), de acordo com o esquema acima. Esse efeito é comprovado pelos valores da carga nuclear efetiva. Para elétrons do subnível $2p$, a Z_{ef} é menor quando comparada com a Z_{ef} de $1s$ e $2s$. Portanto, considerando os efeitos de penetração e blindagem, como também os números quânticos, temos que a variação de energia segue a sequência abaixo:

$$ns < np < nd < nf$$

Diante o exposto mencionado anteriormente, podemos abordar a distribuição dos elétrons em níveis e subníveis de energia de acordo com o princípio de Aufbau, conhecido como o princípio da construção. Esse princípio leva em consideração a distribuição eletrônica em termos das diferenças de energia dos níveis e subníveis, bem como a capacidade de elétrons em cada nível e orbital, a fim de gerar a maior estabilidade possível para o átomo. Para isso, utilizamos o diagrama de Pauling de distribuição eletrônica.

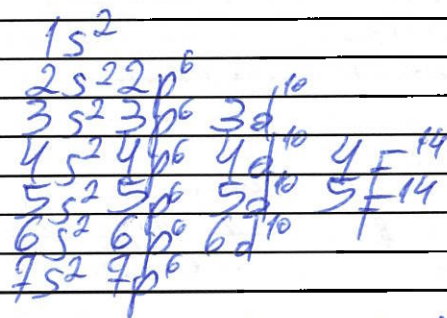


Diagrama de Pauling

Esse diagrama corresponde a distribuição eletrônica de átomos polieletrônicos. Essa distribuição leva a uma configuração eletrônica do átomo, que é única para cada átomo. Assim, conhecendo essas configurações, podemos relacionar essas configurações com as propriedades dos átomos. Em outras palavras, configurações semelhantes correspondem a propriedades semelhantes. Portanto, os átomos estão dispostos na Tabela Periódica de acordo com suas propriedades. Assim, vamos agora estabelecer uma tendência de grupos e ~~períodos~~ períodos possuem nas propriedades periódicas. Daremos ênfase às propriedades mais importantes.

Raio atômico: distância internuclear entre dois átomos. Nos grupos da Tabela Periódica, o raio atômico aumenta de ~~cima~~ cima para baixo, pois nesse sentido aumenta Z , aumentando o n e de elétrons e assim aumenta a blindagem, diminuindo a Z_{ef} , portanto o raio aumenta. Nos ~~períodos~~ períodos, a blindagem é similar, mesmo nível energético, portanto, o aumento de Z leva a uma diminuição do raio.

5

2023-56-003

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

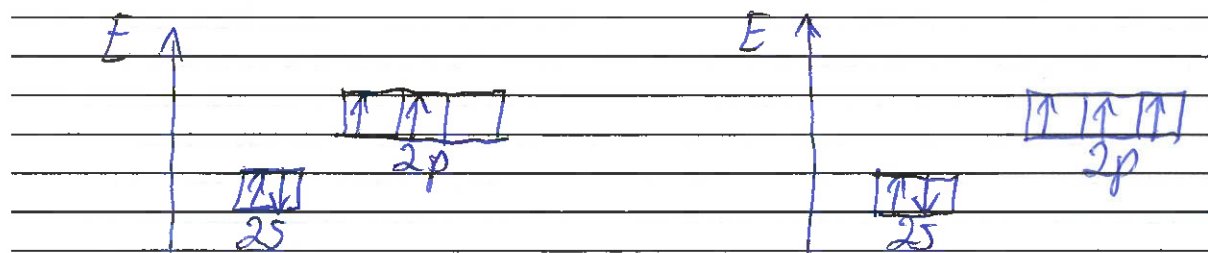
Energia de ionização: energia necessária para "arrancar" um elétron de seu nível mais energético. Assim quanto maior for, a ZEF, mais difícil será a retirada do elétron, portanto:

Nos grupos: aumenta de baixo para cima.

Nos períodos: aumenta da esquerda para a direita.

Afinidade eletrônica: energia envolvida quando um átomo adquire um elétron. Átomos com orbitais vazios, favorecem essa propriedade, a energia envolvida é exotérmica, pois a entrada do elétron estabiliza o átomo.

Átomos com orbitais preenchidos ou semi-preenchidos ~~em~~ exibem uma energia endotérmica ao adquirir o elétron, pois o elétron irá desestabilizar o sistema, aumentando a energia.



para mais 1 elétron $\Delta E < 0$
exotérmica

Para mais um elétron
 $\Delta E > 0$
endotérmica



A series of horizontal lines for writing, arranged in a grid pattern across the page.

6

2023-56-003

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

Química organometálica

Os compostos organometálicos possuem uma grande importância na área da Química Inorgânica e ~~de~~ têm sido estudados desde meados do século XX. Um composto organometálico pode ser definido como um composto formado por ligações metal-ligante, onde pelo menos uma dessas ligações deve ser metal-carbono, ou seja, o centro metálico deve estar ligado diretamente ao átomo de carbono do ligante. Por esse motivo, os compostos organometálicos representam um grupo particular de compostos de coordenação, sendo usada portanto, a mesma abordagem para sua formação - em outras palavras, a formação dos compostos organometálicos também pode ser entendida como uma reação ácido-base de Lewis, onde o centro metálico é o ácido de Lewis (capaz de receber um par de elétrons) e o ligante é a base de Lewis (capaz de doar um par de elétrons).

A ligação nos compostos organometálicos obedece a algumas regras. Como nas moléculas comuns, as ligações ~~de~~ obedece a regra do octeto, para os organometálicos há uma regra semelhante em fundamento, a regra dos 18 elétrons. Essa regra estabelece que para obter a estabilidade um composto organometálico deve possuir 18 elétrons nos orbitais de valência (s, p e d).

Exemplo: $\text{Cr}(\text{CO})_6$

$\text{Cr} = 6 \text{ elétrons}$ $> 18 \text{ elétrons distribuídos em}$
 $\text{CO} = 6 \times 2 = 12 \text{ elétrons}$ $\text{torno do centro metálico.}$

Cabe ressaltar que essa regra é válida para compostos que possuem geometria octaédrica, tendo portanto, 9 orbitais dispostos ao redor do átomo central. E como na regra do octeto, a regra dos 18 elétrons também apresenta exceções, mas de maneira geral, ela se aplica de maneira satisfatória para inferir sobre a estabilidade dos compostos organometálicos. Uma exceção bastante pertinente é a estabilidade de compostos organometálicos que possuem geometria tetraédrica.

ou quadrática planar. Nesse caso, a estabilidade é adquirida quando existem 16 elétrons nas camadas de valência, pois esses compostos possuem apenas 8 orbitais do redor da espécie central.

Ex: $[Pt(Cl)_4]^{2+}$

Pt = 6 elétrons

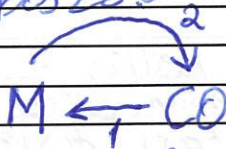
Cl = $4 \times 2 = 8$ elétrons

carga = 2 elétrons

> 16 elétrons distribuídos em torno do centro metálico

Uma vez que se conhece como ocorre a ligação em compostos organometálicos, cabe agora destacar os tipos de ligantes empregados na formação destes compostos. Apesar da definição tratar do átomo de carbono como átomo doador de elétrons, a química organometálica admite ligantes constituídos por átomos doadores diferentes do átomo de carbono, como nitrogênio e fósforo, por exemplo. Diante disso, existe uma vasta gama de ligantes utilizados na química organometálica. Portanto, será abordado neste texto os ligantes mais importantes e mais utilizados.

Ligante CO: O monóxido de carbono é o ligante mais utilizado em compostos organometálicos. É um ligante de campo forte, capaz de estabelecer ligações fortes com espécies metálicas, ou melhor, íons metálicos com baixa estado de oxidação. O ligante CO é um forte aceitador π , por tanto pode favorecer a ~~retrodoação~~ retrodoação π realizada pelo metal. Através do átomo de carbono o ligante CO doa elétrons por interação σ , e metal que fica com alta densidade doa parte dessa densidade para um orbital vazio com simetria adequada do ligante CO (retrodoação π). Esse efeito estabiliza a ligação, e por consequência, estabiliza o composto.



- 1- orbital doador σ
- 2- orbital aceitador π

Por esse motivo, os compostos organometálicos baseados em ligantes CO são bastante utilizados em várias aplicações em Química Inorgânica.

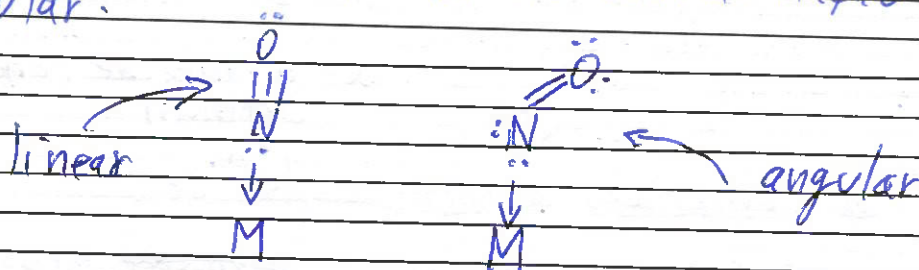
Ligante NO: Assim como o ligante CO, o ligante NO também é capaz de favorecer a retrodoação π ,

8

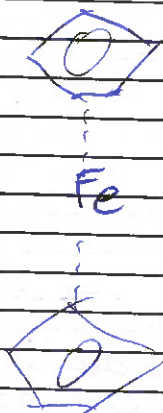
2023-56-003

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

pois também é um forte aceptor π . O ligante NO apresenta dois modos de coordenação, linear e angular.



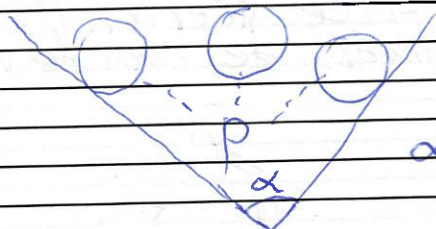
Ligante ciclopentadienil: é um ligante cíclico que possui sistemas π capazes de realizar as ligações. Os compostos organometálicos formados por esses ligantes são chamados de compostos "sanduíche", onde o metal se encontra entre dois ligantes cíclicos. O ferroceno é o representante mais conhecido desse grupo.



Ligante fosfina: ligantes do tipo PR_3 são também muito utilizados. Os grupos R são de suma importância para se determinar a velocidade das reações de formação dos compostos. Como o átomo de P é doador σ e aceptor π , esse ligante também favorece a retrodoação π com o metal. Para isso, quanto mais eletronegativo for R, mais forte será a ligação $M-PR_3$. Cabe ressaltar também o efeito estérico deste ligante. Grupos R ~~retornam~~ volumosos dificultam a ligação com o metal, ~~retornando~~ diminuindo a velocidade da reação de formação. Um parâmetro ~~interessante~~ interessante para medir

9

as causas desse efeito é o ângulo de cone de Tolman (esquema abaixo). Quanto maior o ângulo, mais volumosos são os grupos, e portanto, menor será a velocidade da reação de formação.

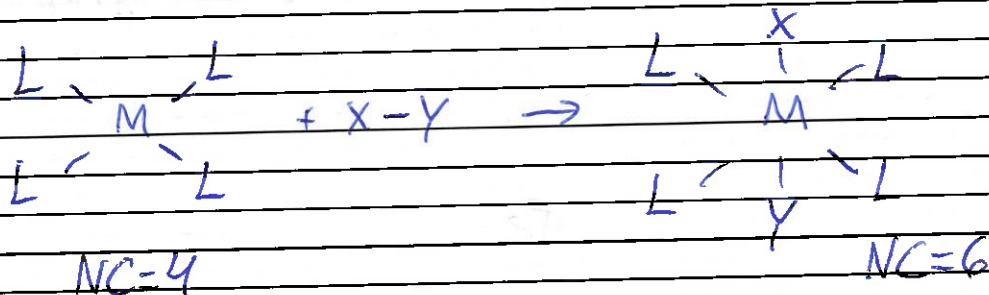


α - ângulo de cone de Tolman

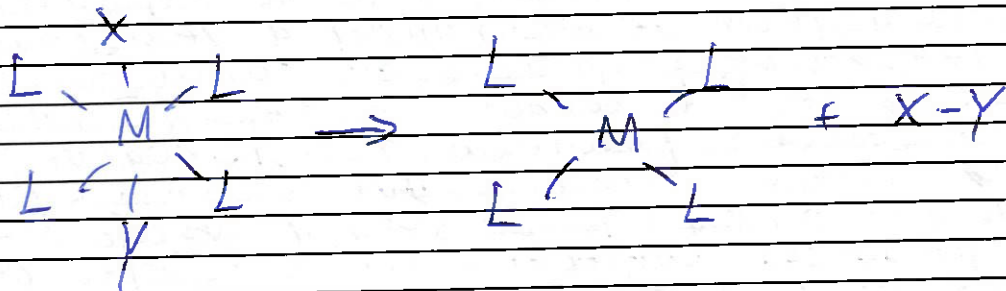
Reações em compostos organometálicos

Dentre as reações em química ~~orgânica~~ organometálica, destacam-se 4 tipos: Adição e Dissociação; Adição oxidativa e eliminação reductiva.

A reação de Adição ocorre por meio de um mecanismo associativo, com mudança na esfera de coordenação, mas com o estado de oxidação do metal inalterado.



A reação dissociativa, como o próprio nome sugere, ocorre por meio de um mecanismo dissociativo, com mudança do NC e estado de oxidação do metal inalterado.

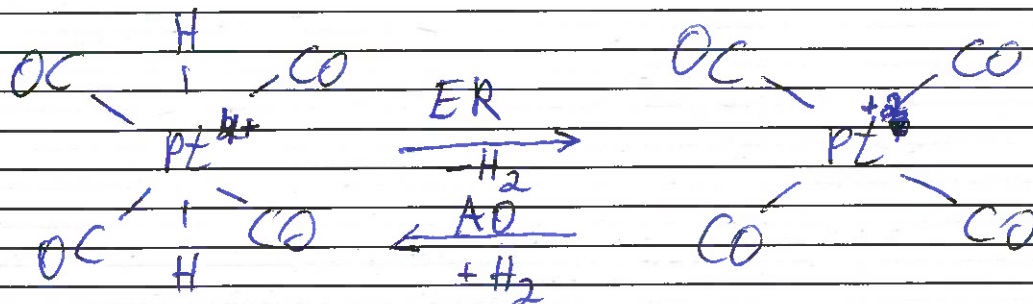


10

2023-56-003

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

As reações de eliminação redutiva e adição oxidativa ocorrem com alterações, tanto na esfera de coordenação quanto no estado de oxidação do metal.



ER = ~~Eliminação~~ Eliminação redutiva
AO = Adição oxidativa

Podemos observar que tanto para AO quanto para ER, as alterações no estado de oxidação e no NC são de duas unidades. NC=6 para NC=4 e estado de oxidação +4 para +2.

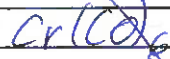
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

Rascunho

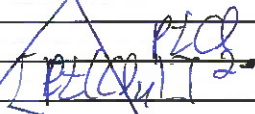
Introdução

A distribuição nos átomos

James Hakeey >
Gary Mesleer >
Theodore Brown >
Peter Atkins >



$6e^- 12e^-$



$Pt = 10$
 $Cl = 2 \times 4 = 8$
carga = 2

