

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

Configuração eletrônica e propriedades periódicas dos elementos químicos.

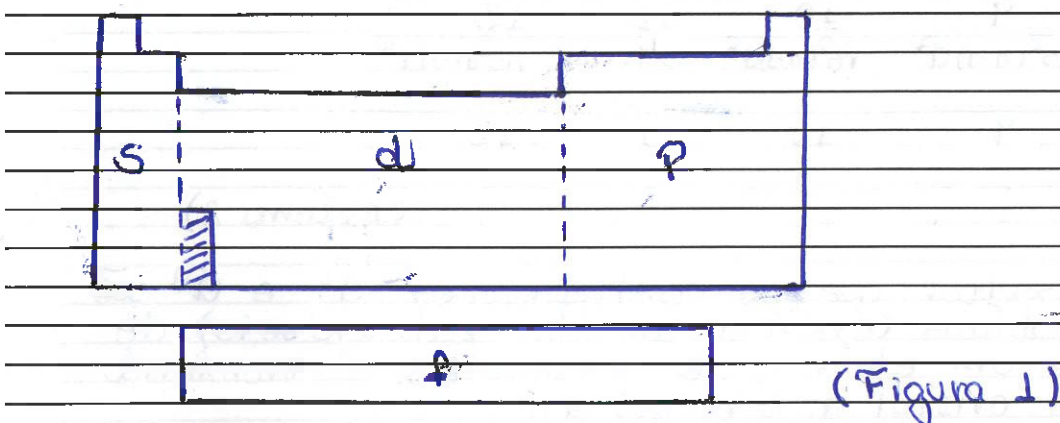
Os elementos químicos encontram-se, habitualmente, organizados em ordem crescente de número atômico (Z), o que reflete em uma periodicidade na configuração eletrônica dos grupos e períodos da Tabela Periódica.

A Tabela Periódica Moderna encontra-se dividida em 18 grupos que podem ser utilizados para inferir a configuração eletrônica de valência dos elementos, e em 7 períodos que refletem o nível eletrônico, representado pelo número quântico principal (n), em que é encontrada a camada de valência.

→ Configuração da camada de valência:

A Tabela Periódica pode ser subdividida de acordo com o subnível mais energético ocupado por elétrons, resultando em quatro blocos: s, p, d, f. (Figura 1)

Os elementos dos blocos s e p são denominados como Representativos, enquanto que os dos blocos d e f são conhecidos como Transição Externa e Transição Interna respectivamente.



Para o bloco s o número do grupo (G_r) indica o número de elétrons de valência, ou seja, um elemento no grupo 1 terá configuração ns^1 , e no grupo 2, terá ns^2 .

Para o bloco p o número de elétrons será dado subtraindo 10 unidades do número do grupo ($G_r - 10$), ou seja, um elemento no grupo 13 terá 3 elétrons de valência e configuração $ns^2 np^1$ e assim sucessiva-

mente para os demais elementos de cada grupo.

Vale ressaltar que para os elementos representativos o subnível mais energético ocupado encontra-se no nível eletrônico (n) de maior energia. Dessa forma, pode organizar o Esquema 1:

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8
Configuração eletrônica	ns^1	ns^2	$ns^2 np^1$	$ns^2 np^2$	$ns^2 np^3$	$ns^2 np^4$	$ns^2 np^5$	$ns^2 np^6$
nº elétrons valência	1	2	3	4	5	6	7	8

(Esquema 1)

Para os elementos do bloco d, o número de elétrons de valência também é dado pelo número do grupo (G). No entanto, o subnível mais energético ocupado (d) encontra-se em um nível anterior do (s) mais externo, de modo que a configuração geral no bloco é dada por $ns^2 (n-1)d^x$ (com x variando de 1 a 10). Assim tem-se o Esquema 2:

Grupo	3	4	5	6	7	8
Configuração eletrônica	$ns^2 (n-1)d^1$	$ns^2 (n-1)d^2$	$ns^2 (n-1)d^3$	$ns^2 (n-1)d^4$	$ns^2 (n-1)d^5$	$ns^2 (n-1)d^6$
nº elétrons valência	3	4	5	6	7	8

Grupo	9	10	11	12
Configuração eletrônica	$ns^2 (n-1)d^8$	$ns^2 (n-1)d^8$	$ns^2 (n-1)d^9$	$ns^2 (n-1)d^{10}$
nº elétrons valência	9	10	11	12

(Esquema 2)

Vale ressaltar que as configurações d^4 e d^9 são menos estáveis (energeticamente desfavoráveis) de modo que um elétron do subnível s é transferido para um orbital do subnível d .

Já para os elementos do bloco f, o subnível f ocupado encontra-se a dois níveis anteriores ao mais (energético) externo, de modo que a configuração geral é dada por $ns^2 (n-2)f^8 (n-1)d^x$ com y variando de 1 a 14 e x de 1 a 10.

Anomalias na configuração eletrônica desses elementos mais pesados são observadas em função da alta densidade de orbitais atômicos com energias similares,

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

O que possibilita a transferência de elétrons entre os subníveis d e f .

→ Propriedades Periódicas

De modo geral, as propriedades periódicas dos elementos podem ser correlacionadas a configuração eletrônica e ao tamanho dos elementos. A seguir, algumas propriedades são discutidas.

- **Raio atômico:** Em geral, o raio atômico cresce, em um grupo, com o aumento do número atômico, visto que mais níveis de energia são ocupados. Já, em um período, o raio atômico ~~está~~ decresce em função do aumento do número atômico, isto porque a carga nuclear efetiva que os elétrons são submetidos aumenta ao longo do período.

Para os elementos do bloco d , é necessário considerar a disposição espacial dos orbitais d para explicar algumas anomalias. Nesse bloco, o raio atômico decresce até a configuração d^5 e após, aumenta sutilmente. Inicialmente os elétrons ocupam os orbitais t_{2g} orientados entre as ligações dos átomos. Após a ocupação desses orbitais, com 6 elétrons, os orbitais e_g que são direcionados para a própria ligação, são ocupados, promovendo um aumento no tamanho do raio atômico. Esse aumento é sutil pois os elétrons d possuem baixa capacidade de blindar a carga nuclear efetiva.

Para os elementos do 4º e 5º período observam-se raios bem similares, isso porque o subnível f passa a ser ocupado, e a capacidade de blindagem desses elétrons é baixa, ou seja, mesmo com o aumento do número atômico os elementos do 5º período do bloco d não são significativamente maiores que seus congêneres no 4º período. A esse fenômeno foi dado o nome de contração lanfânidica.

- **Energia de ionização:** Em geral, a energia de ionização aumenta, em um período, com o aumento do número atômico e diminui, em grupo, com o aumento do número atômico.

Como essa energia está associada a remoção de

elétrons para formar cátions, quanto menor for o átomo, maior a carga nuclear efetiva sob os elétrons, o que irá requerer uma maior energia de ionização.

Alguns anomalias podem ser observadas, por exemplo, a energia de ionização do Oxigênio é menor do que a do Nitrogênio, pois o elétron removido no Oxigênio encontra-se emparelhado em um orbital p , e ao removê-lo há um ganho energético em função do desemparelhamento.

• **Afinidade eletrônica:** Representa a capacidade de um elemento receber um elétron para formar um ânion. De modo geral, elementos pequenos tem afinidade eletrônica maior que elementos grandes, pois a carga nuclear efetiva é mais pronunciada em elementos pequenos.

Assim, com o aumento do número atômico, a afinidade eletrônica decresce em um grupo, e cresce em um período.

Vale destacar que a afinidade eletrônica da cloro é ligeiramente maior que a do flúor, visto que o cloro acomoda melhor um elétron adicional por apresentar um tamanho que minimiza as repulsões eletrônicas quando comparado ao flúor.

• **Eletronegatividade:** Pode ser compreendida como a capacidade que o elemento apresenta em atrair para si um elétron envolvido em uma ligação.

A eletronegatividade pode ser relacionada com a energia de ionização e a afinidade eletrônica, de modo que quanto maior for a energia de ionização e a afinidade eletrônica mais eletronegativo é o elemento.

Assim, elementos pequenos localizados a direita da Tabela Periódica tendem a ser mais eletronegativos.

• **Número de Oxidação:** Para os elementos representativos o número de oxidação pode ser estipulado pelo número de elétrons de valência associado ao número de ligações que o elemento forma. Para os elementos mais pesados do bloco p é comum observar um número de oxidação duas unidades menores que o conferido ao grupo. Isso ocorre pois os elétrons no subnível s têm maior capacidade de penetração e estão mais fortemente ligados ao núcleo que os elétrons do subnível p . Esse fenômeno é denominado como efeito do par inerte.

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

• Reatividade: A capacidade de elementos se combinarem para formar compostos estáveis decresce em um grupo, com o aumento do número atômico, para os elementos do bloco p. Isso ocorre pois o aumento dos orbitais p os torna difusos dificultando a sua sobreposição, o que enfraquece as ligações.

Só para os elementos do bloco d, o aumento dos orbitais d, melhora a sobreposição tornando-os mais estáveis e menos reativos.

Química Organometálica.

A química organometálica estuda compostos em que haja ao menos uma ligação Metal-Carbono. Foi bem desenvolvida ~~para~~ com estudos envolvendo compostos dos metais do bloco s e p.

No entanto, compostos organometálicos envolvendo metais de transição só foram elucidados no final do século XX em função da natureza das suas ligações. A seguir são feitas algumas considerações sobre organometálicos de metais de transição.

→ Natureza da ligação

Enquanto que para os organometálicos do bloco s e p a natureza da ligação ~~podem ser entre~~ Metal-Carbono pode ser compreendida como uma ligação σ , a natureza da ligação em organometálicos de transição é um pouco mais complexa requerendo ligações do tipo σ , π , δ .

• Compostos octaédricos: Quando envolvem ligantes π aceitadores, como carbonilas, compostos octaédricos geram nove orbitais moleculares ligantes. Como cada orbital acomoda 2 elétrons, é comum observar organometálicos com 18 elétrons ~~(nos ligantes)~~ * no metal. No entanto, compostos com menos elétrons também são observados, e no conformação octaédrica acabam sendo menos estáveis.

A adição de mais elétrons leva a ocupação de orbitais moleculares antiligantes o que aumenta significativamente a instabilidade do composto.

• Compostos quadráticos planos: Com ligantes π aceitadores formam oito orbitais ligantes que acomodam até 16 elétrons. Dessa maneira, é comum observar organometálicos quadráticos planos com 16 elétrons no metal, oito vindos dos ligantes e outros oito do metal. Por esse razão são comuns para metais d^8 como Pt, Pd, Au...

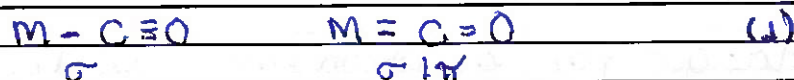
O aumento de elétrons em torno do metal levanta a ocupação de orbitais antiligantes e a diminuição da estabilidade do do organometálico.

→ Ligantes:

Há uma grande variedade de ligantes na química organometálica, sendo destacados alguns grupos a seguir:

• Carbonila: organometálicas de carbonilos são bastante frequentes. Isso porque o carbonilo forma uma ligação bem estável com o centro metálico.

Em termos de orbitais moleculares a molécula de CO forma uma ligação σ fraca (com o orbital $3s$ HOMO) ~~(e um orbital d do metal)~~ com o metal, envolvendo seu orbital HOMO $3s$. Em contrapartida, as orbitais π antiligantes do carbonilo podem se π^* com as orbitais d , de simetria π , preenchidas do metal possibilitando uma retroligação π Metal - Carbono, como mostrado em (1)



• Fenilo: Assim como os carbonilos, os fenilos podem atuar como π aceitadores formando ligações estáveis com diferentes metais. Nelas orbitais π antiligantes se sobrepõem aos orbitais d preenchidos do metal formando uma retroligação metal - ligante.

• Hidreto e di-hidrogênio: Para o hidreto a ligação $M-H$ é compreendida com natureza σ . Já para o di-hidrogênio a ligação $M-H_2$ é compreendida como de natureza π .

• η^1 -hidrocarboneto: Essa classe de ligantes apresentam ligações de natureza σ , com o metal.

• η^2 -alquenos: Nessa classe de ligantes os elétrons da dupla ligação formam com o metal uma ligação do tipo

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

Os orbitais π vazios ^{do ligante} se sobrepõem aos orbitais d preenchidos do metal permitindo uma retrodoação de elétrons π .

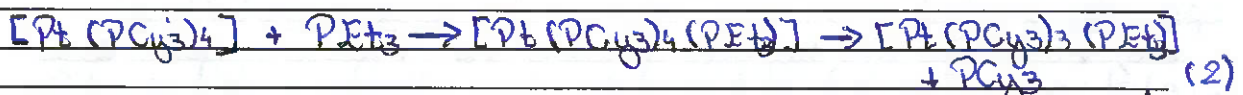
• benzeno e arenos: Nesses ligantes, a natureza da ligação M-L pode ser vista como predominantemente do tipo δ .

→ Reações:

Entre as reações envolvendo organometálicas apresenta-se as reações:

• Substituição de ligantes: Assim como em compostos de coordenação, a substituição de ligantes em organometálicas pode ser ativada ~~para~~ de forma associativa ou dissociativa.

A forma associativa em geral, é observada para org. metálicas com 16 elétrons. A velocidade de substituição depende da natureza do ligante de entrada, sendo influenciada por efeitos estéricos e indutivos. Por exemplo:



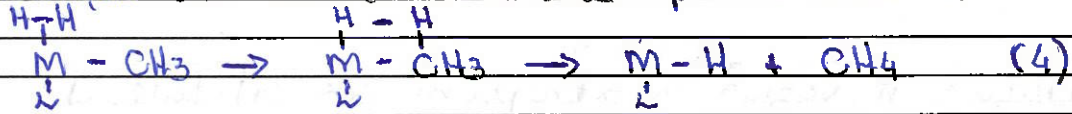
O complexo quadrático planar de Pt(0) com triciclopentilfosfina sofre substituição associativa quando reage com a tri-etilfosfina.

Já a forma dissociativa, em geral, é observada para organometálicas com 18 elétrons. A velocidade de dissociação depende da natureza do ligante de saída e dos demais grupos ligados ao metal. Por exemplo:



Se o ligante (L) for um π aceitador, a dissociação do carbonila trans a ele é facilitada. Por outro lado, se L for um ligante mais básico que CO, a ligação M-CO é fortalecida e a dissociação da molécula de CO é prejudicada.

• Metastose de ligação σ: Ocorre com a "transferência" de uma ligação σ para o ligante do sítio. Por exemplo, reação de metano catalisada por metal (4)



Nessa reação a ligação do di-hidrogênio é rompida após a formação de um intermediário com quatro ligações, liberando metano.

• Adição oxidativa: ocorre sempre que uma molécula do tipo X-Y tem sua ligação rompida para formar duas ligações M-X e M-Y. Nesse processo o número de oxidação do metal diminui em duas unidades em função do ganho de elétrons originados no quebra da ligação X-Y para formar [M(X)(Y)]

• Eliminação redutiva: sendo o oposto da adição oxidativa, na eliminação redutiva há a formação de uma molécula do tipo X-Y. Durante o processo o número de oxidação do metal aumenta em duas unidades, em função dos elétrons cedidos para formação da ligação X-Y

→ Determinando o número de oxidação do metal

Há dois modos de se determinar o número de oxidação do metal em um composto organometálico:

Na método do ligante neutro há ligantes que doam 2 elétrons (Tipo X) e ligantes que doam 1 elétron (Tipo L). O número de oxidação do metal é dado pela relação do número de elétrons dados e a carga do composto.

Já no segundo método todas as ligantes são vistas como doadoras de 1 elétron e o número de oxidação do metal é dado por:

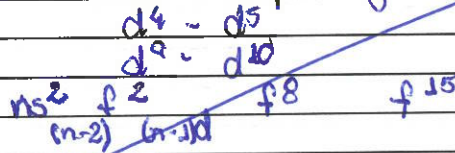
Número de elétrons das ligantes +

Rascunho!

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

T1 - Tabela Mendeliev

Configuração Eletrônica: blocos e preenchimento



Propriedades: Raio atômico
Energia de ionização
Afinidade
Eletronegatividade
"Energ. Atomização"
"Número oxidação"

s/p - dk!
Relação com a ocupação dos orbitais t_{2g} e e_g .

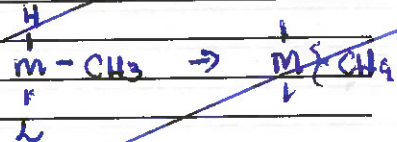
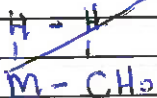
T2 - Química Organometálica

Introdução!

Ligação: Comp. 18 elétrons (Oxida com π acceptor)
" " " (plano π)

Ligandos: CO (3 σ \rightarrow fraco HOMO // π^* acceptor forte LUMO)
Ph₃ (similante)
H \rightarrow σ e H-H \rightarrow retro π
 η^5 -hidrocarboneto \rightarrow σ
 η^2 -alquenos \rightarrow dupla forma uma σ e M retroceda e^- para π !

Reações Associativa: 16 e^- [Pt(PCl₃)₄] \rightarrow substituição
Dissociativa: 18 e^- [Cr(CO)₆] \downarrow
Metatase ligação σ .



Adição oxidativa $NOx = 2 un.$
Eliminação Redutiva $NOx + 2 un.$

The first part of the course is devoted to the study of the
 foundations of quantum mechanics. We start with the
 classical mechanics and the Hamiltonian formalism.
 Then we introduce the wave function and the
 Schrödinger equation. We discuss the
 uncertainty principle and the
 measurement problem.

In the second part of the course we study
 the applications of quantum mechanics to
 atomic and molecular physics. We
 discuss the hydrogen atom, the
 harmonic oscillator, and the
 spin of particles.

The third part of the course is devoted to
 the study of quantum field theory. We
 discuss the quantization of the
 electromagnetic field and the
 Dirac equation.

Finally, we study the applications of
 quantum field theory to particle
 physics. We discuss the
 Standard Model and the
 search for new physics.

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

• ~~Reatividade: Na geral, para os elementos do bloco p, a capacidade de combinação dos elementos a outros (elementos) em um grupo, com o aumento do número atômico. Isso ocorre pois os orbitais p tornam-se maiores e mais difusos, o que dificulta uma sobreposição mais efetiva.~~

Blank lined writing area with horizontal lines.