

7

Teoria quântica e estrutura eletrônica dos átomos



"Luz de neon" é o termo genérico para a emissão atômica que envolve vários tipos de gases nobres, mercúrio e fósforo. A luz UV dos átomos excitados de mercúrio faz os tubos revestidos de fósforo emitirem uma luz fluorescente branca ou de outras cores.

- 7.1 Da física clássica à teoria quântica
- 7.2 Efeito fotoelétrico
- 7.3 Teoria de Bohr do átomo de hidrogênio
- 7.4 Dualidades da natureza do elétron
- 7.5 Mecânica quântica
- 7.6 Números quânticos
- 7.7 Orbitais atômicos
- 7.8 Configuração eletrônica
- 7.9 Princípio de preenchimento

Neste capítulo

- Começamos pela transição da física clássica para a teoria quântica. Vamos conhecer sobretudo as propriedades das ondas, a radiação eletromagnética e a formulação da teoria quântica de Planck. (7.1)
- A explicação de Einstein do efeito fotoelétrico é mais um passo para o desenvolvimento da teoria quântica. Para explicar as observações experimentais, Einstein sugeriu que a luz se comporta como um feixe de partículas chamadas fótons. (7.2)
- A seguir vamos estudar a teoria de Bohr para o espectro de emissão do átomo de hidrogênio. Especificamente, Bohr postulou que as energias de um elétron no átomo são quantizadas e as transições de níveis mais elevados para mais baixos são responsáveis pelas linhas de emissão. (7.3)
- Alguns dos mistérios da teoria de Bohr foram explicados por de Broglie, que sugeriu que os elétrons podem se comportar como ondas. (7.4)
- Vamos ver que as primeiras ideias da teoria quântica levaram a uma nova era na física, chamada mecânica quântica. O princípio da incerteza de Heisenberg estabelece os limites para a medição dos sistemas mecânicos quânticos. A equação de onda de Schrödinger descreve o comportamento dos elétrons nos átomos e nas moléculas. (7.5)
- Veremos que há quatro números quânticos para descrever um elétron de um átomo e as características dos orbitais em que os elétrons residem. (7.6 e 7.7)
- A configuração dos elétrons permite registrar a sua distribuição no átomo e entender as suas propriedades magnéticas. (7.8)
- Finalmente, aplicamos as regras para escrever as configurações eletrônicas de toda a Tabela Periódica. Particularmente, agrupamos os elementos de acordo com as suas configurações eletrônicas de valência. (7.9)

A teoria quântica permite prever e compreender o papel primordial que os elétrons têm na química. O estudo dos átomos levanta as seguintes questões:

1. Quantos elétrons há em um determinado átomo?
2. Que energias possuem os elétrons individuais?
3. Onde os elétrons podem ser encontrados em um átomo?

As respostas a estas questões têm uma relação direta com o comportamento de todas as substâncias nas reações químicas, e a história da procura dessas respostas proporciona um cenário fascinante para a nossa discussão.

7.1 Da física clássica à teoria quântica

As tentativas dos cientistas do século XIX de compreender os átomos e as moléculas tiveram apenas um sucesso limitado. Supondo que as moléculas se comportam como bolas elásticas, os físicos conseguiram prever e explicar alguns fenômenos macroscópicos, como por exemplo, a pressão exercida por um gás. No entanto, este modelo não considerava a estabilidade das moléculas; isto é, não podia explicar as forças que mantêm os átomos juntos. Foi preciso muito tempo para perceber – e ainda mais tempo para aceitar – que as propriedades dos átomos e das moléculas *não* são governadas pelas mesmas leis físicas que se aplicam tão bem aos objetos macroscópicos.

A nova era da física começou em 1900 com um jovem físico alemão chamado Max Planck¹. Quando analisava os resultados da radiação emitida por sólidos aquecidos a várias temperaturas, Planck descobriu que os átomos e as moléculas emitem energia apenas em determinadas quantidades discretas, ou *quanta*. Os físicos sempre tinham considerado que a energia é contínua e que qualquer quantidade de energia podia ser liberada em um processo envolvendo radiação. A *teoria quântica* de Planck revolucionou completamente a física. Na verdade, a intensa atividade de investigação que se seguiu alterou para sempre o nosso conceito de natureza.

Propriedades das ondas

Para compreender a teoria quântica de Planck, devemos primeiro saber algo acerca da natureza das ondas. Uma *onda* pode ser entendida como uma *perturbação vibracional pela qual é transmitida energia*. As propriedades fundamentais de uma onda são ilustradas com um tipo familiar – as ondas na água (Figura 7.1). A variação periódica das cristas e das depressões permite detectar a propagação das ondas.

As ondas são caracterizadas por seu comprimento e altura e pelo número de ondas que passam por um determinado ponto durante um segundo (Figura 7.2). O **comprimento de onda** λ (lambda) é a distância entre pontos idênticos em ondas sucessivas. A **frequência** ν (niu) é o número de ondas que passam por um determinado ponto durante 1 segundo. A **amplitude** é a distância vertical entre o meio da onda e a crista ou a depressão.

Outra propriedade importante das ondas é a sua velocidade, a qual depende do tipo da onda e da natureza do meio pelo qual a onda se propaga (por exemplo, ar, água ou vácuo). A velocidade (u) de uma onda é o produto do seu comprimento de onda pela sua frequência:

$$u = \lambda \nu \quad (7.1)$$



Figura 7.1 Ondas do oceano.

¹ Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947). Físico alemão. Planck recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1918 pela sua teoria quântica, tendo contribuído significativamente para a termodinâmica e para outras áreas da física.

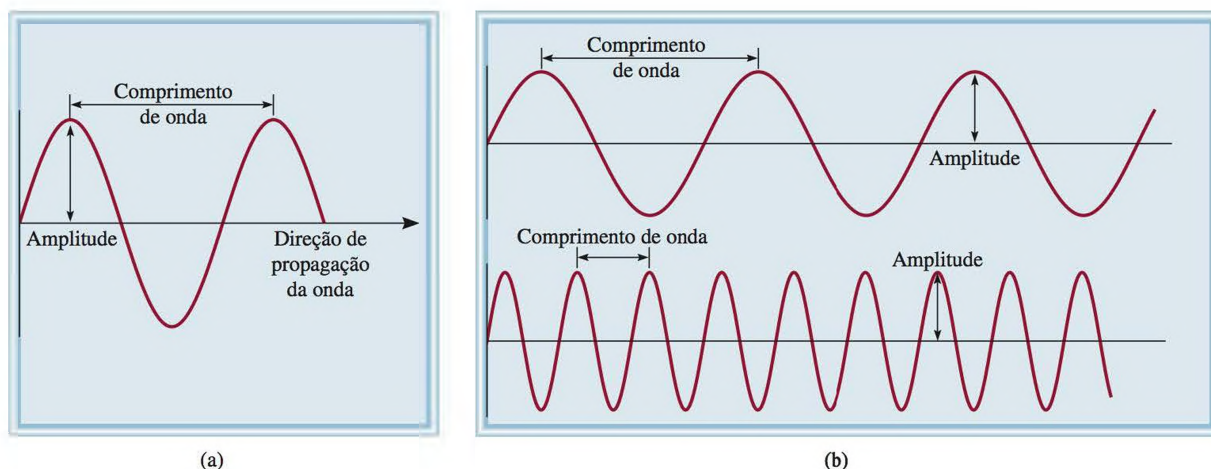


Figura 7.2 (a) Comprimento de onda e amplitude. (b) Duas ondas que têm comprimentos de onda e frequências diferentes. O comprimento de onda da onda superior é três vezes maior do que o da onda inferior, mas a sua frequência é apenas um terço da frequência da onda inferior. Ambas têm a velocidade e amplitude.

A coerência da Equação (7.1) pode ser testada analisando as dimensões físicas envolvidas nos três termos. O comprimento de onda (λ) expressa o comprimento de uma onda, ou seja, distância/onda. A frequência (ν) indica o número dessas ondas que passa em qualquer ponto de referência por unidade de tempo, ou seja, ondas/tempo. Assim, o produto desses termos resulta em uma dimensão de distância/tempo, que corresponde a uma velocidade:

$$\frac{\text{distância}}{\text{tempo}} = \frac{\text{distância}}{\text{onda}} \times \frac{\text{ondas}}{\text{tempo}}$$

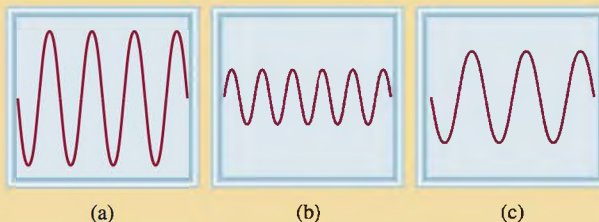
O comprimento de onda é geralmente expresso em metros, centímetros ou nanômetros, e a frequência, em hertz (Hz), onde

$$1 \text{ Hz} = 1 \text{ ciclo/s}$$

A palavra “ciclo” pode ser omitida e a frequência é expressa, por exemplo, em 25/s ou 25 s^{-1} (lê-se “25 por segundo”).

Revisão de conceitos

Qual das ondas mostradas aqui tem (a) frequência mais elevada, (b) comprimento de onda mais longo, (c) maior amplitude?



Radiação eletromagnética

Há muitos tipos de ondas, como as ondas aquáticas, as ondas sonoras e as ondas luminosas. Em 1873, James Clerk Maxwell sugeriu que a luz visível era constituída por ondas eletromagnéticas. De acordo com a teoria de Maxwell, uma

onda eletromagnética tem um *componente de campo elétrico* e um *componente de campo magnético*. Estes dois componentes têm o mesmo comprimento de onda e a mesma frequência (e, por isso, a mesma velocidade), mas propagam-se em planos perpendiculares entre si (Figura 7.3). A importância da teoria de Maxwell está em fornecer uma descrição matemática para o comportamento geral da luz. Particularmente, seu modelo descreve com rigor como a energia sob a forma de radiação consegue propagar-se pelo espaço como campos elétricos e magnéticos oscilantes. A **radiação eletromagnética** é a emissão e transmissão de energia na forma de ondas eletromagnéticas.

As ondas eletromagnéticas propagam-se a uma velocidade de cerca de $3,00 \times 10^8$ metros por segundo, o que corresponde à velocidade da luz no vácuo. Esta velocidade varia de um meio para outro, mas essas variações não são significativas para os nossos cálculos. Por convenção, usamos o símbolo c para a velocidade das ondas eletromagnéticas e a chamamos de *velocidade da luz*. O comprimento de onda das ondas eletromagnéticas é geralmente expresso em nanômetros (nm).

Exemplo 7.1

O comprimento de onda da luz verde dos semáforos está centrado em 522 nm. Qual é a frequência dessa radiação?

Estratégia Temos o comprimento de onda de uma onda eletromagnética e devemos calcular a sua frequência. Rearranjando a Equação (7.1) e substituindo u por c (a velocidade da luz), obtém-se:

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

Resolução Visto que a velocidade da luz é dada em metros por segundo, é conveniente converter o comprimento de onda para metros. Lembre-se que $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ (ver Tabela 1.3). Escrevemos

$$\begin{aligned} \lambda &= 522 \text{ nm} \times \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} = 522 \times 10^{-9} \text{ m} \\ &= 5,22 \times 10^{-7} \text{ m} \end{aligned}$$

Introduzindo o valor do comprimento de onda e da velocidade da luz ($3,00 \times 10^8 \text{ m/s}$), a frequência é:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{5,22 \times 10^{-7} \text{ m}} \\ &= 5,75 \times 10^{14} \text{ /s ou } 5,75 \times 10^{14} \text{ Hz} \end{aligned}$$

Verificação A resposta mostra que $5,75 \times 10^{14}$ ondas passam por um ponto fixo em cada segundo. Essa frequência tão elevada está de acordo com o fato de a velocidade da luz ser muito grande.

Exercício Qual é o comprimento de onda (em metros) de uma onda eletromagnética cuja frequência é $3,64 \times 10^7 \text{ Hz}$?

As ondas sonoras e as ondas aquáticas não são ondas eletromagnéticas, mas os raios X e as ondas de rádio são.

O valor mais exato da velocidade da luz no vácuo é $2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$

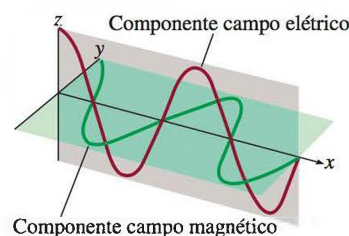


Figura 7.3 Os componentes campo elétrico e campo magnético de uma onda eletromagnética. Estes dois componentes têm o mesmo comprimento de onda e a mesma frequência e amplitude, mas oscilam em dois planos perpendiculares entre si.

Problema semelhante: 7.7.

A Figura 7.4 mostra vários tipos de radiação eletromagnética, que diferem entre si no comprimento de onda e na frequência. As longas ondas de rádio são emitidas por grandes antenas, como as usadas nas estações de radiodifusão. Mais curtas, as ondas da luz visível são produzidas pelos movimentos dos elétrons nos átomos e nas moléculas. As ondas mais curtas e que possuem uma frequência mais alta são as associadas com os raios γ (gama) que resultam das mudanças nos núcleos atômicos (ver Capítulo 2). Como veremos adiante, quanto mais alta for a frequência, mais energética é a radiação. Assim, a radiação ultravioleta, os raios X e os raios γ são as radiações de maior energia.

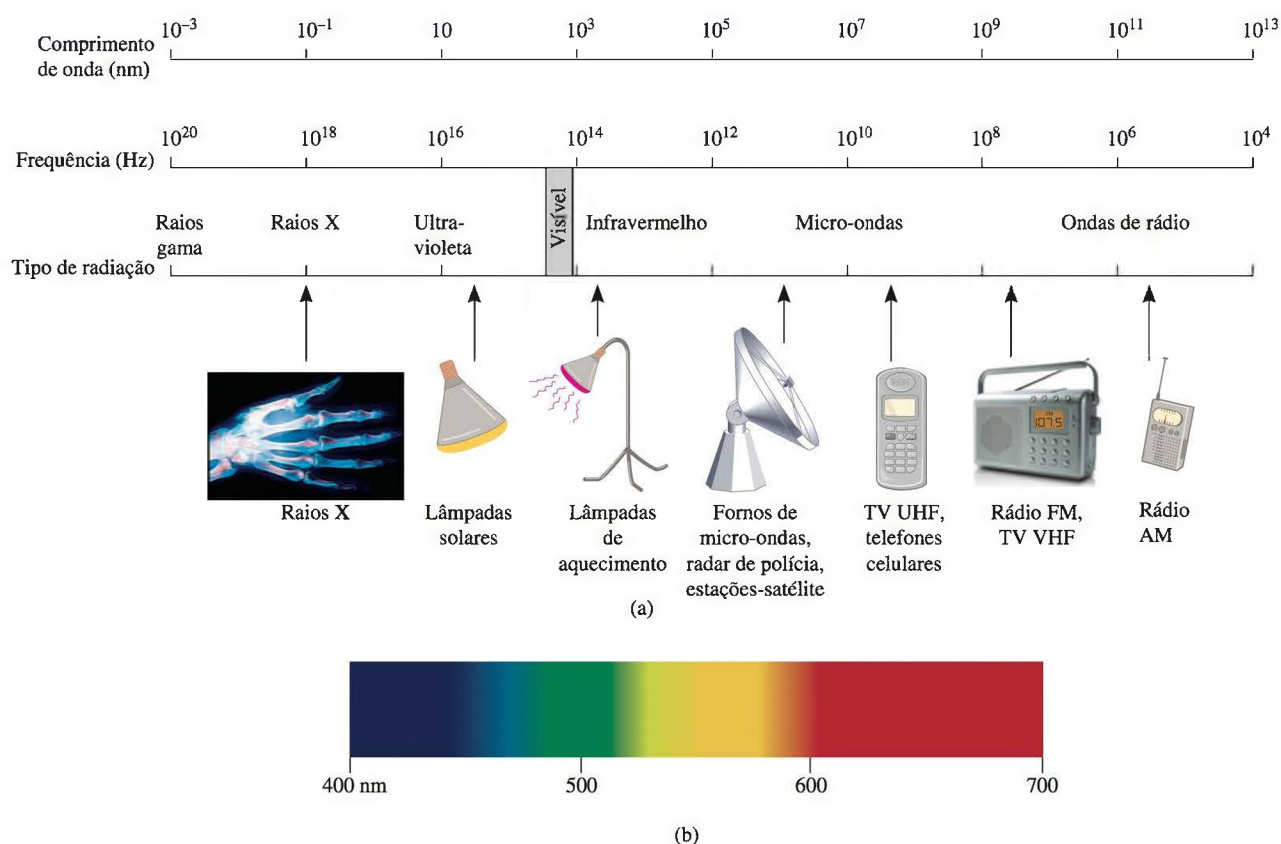


Figura 7.4 (a) Tipos de radiação eletromagnética. Os raios γ têm os comprimentos de onda mais curtos e as frequências mais altas; as ondas de rádio têm os comprimentos de onda mais longos e as frequências mais baixas. Cada tipo de radiação cobre uma região específica de comprimentos de onda (e frequências). (b) A luz visível compreende a região de 400 nm (violeta) a 700 nm (vermelho).

Teoria quântica de Planck

Quando os sólidos são aquecidos, eles emitem radiação eletromagnética em uma larga gama de comprimentos de onda. O tênue luz vermelho de um aquecedor elétrico e a luz branca brilhante de uma lâmpada de tungstênio são exemplos de radiação emitida por sólidos aquecidos.

As medições realizadas no final do século XIX mostraram que a quantidade de energia emitida por um objeto, a uma determinada temperatura, depende do comprimento de onda. As tentativas para descrever esta dependência, em termos da teoria ondulatória estabelecida e das leis da termodinâmica, tiveram apenas um sucesso parcial. Uma teoria explicava essa dependência para comprimentos de onda mais curtos, mas falhava para comprimentos de onda mais longos. Outra teoria considerava os comprimentos de onda mais longos, falhando nos comprimentos de onda mais curtos. Parecia que algo de fundamental faltava às leis da física clássica.

Planck resolveu o problema com uma suposição que se afastava drasticamente dos conceitos aceitos nessa época. A física clássica considerava que os átomos e as moléculas podiam emitir (ou absorver) qualquer quantidade de energia radiante. Planck sugeriu que os átomos e as moléculas podiam emitir (ou absorver) energia apenas em quantidades discretas, ou seja, em pequenos pacotes bem definidos. Planck deu o nome de **quantum** à menor quantidade de energia que pode ser emitida (ou absorvida) na forma de radiação eletromagnética. A energia E de um único quantum de energia é dada por

$$E = h\nu \quad (7.2)$$

A falha na região dos comprimentos de onda curtos é designada *catástrofe do ultravioleta*.

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação. O valor da constante de Planck é $6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. Como $\nu = c/\lambda$, a Equação (7.2) também pode ser expressa do seguinte modo

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (7.3)$$

De acordo com a teoria quântica, a energia é emitida sempre em múltiplos inteiros de $h\nu$; por exemplo, $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$, ..., mas nunca, por exemplo, $1,67h\nu$ ou $4,98h\nu$. Na época em que Planck apresentou a sua teoria, ele não conseguiu explicar por que as energias deviam ter valores fixos ou quantizados desta maneira. A partir desta hipótese, no entanto, ele não teve problemas em correlacionar os resultados experimentais da emissão por sólidos em toda a gama de comprimentos de onda; todos eles confirmavam a teoria quântica.

A ideia de que a energia deveria estar quantizada, ou seja, “dividida por pacotes discretos”, pode parecer estranha, mas o conceito de quantização tem muitas analogias. Por exemplo, uma carga elétrica também está quantizada: o seu valor só pode ser um múltiplo inteiro de e , a carga de um elétron. A própria matéria está quantizada, visto que o número de elétrons, prótons e nêutrons e o número de átomos em uma amostra de matéria também têm de ser inteiros. O sistema monetário é baseado em um “quantum” de valor denominado “um real”. Mesmo os processos em sistemas vivos envolvem fenômenos quantizados. Os ovos postos por uma galinha estão quantizados e uma gata grávida dará à luz um número inteiro de gatinhos e não metade ou três quartos de um gatinho.

Revisão de conceitos

Por que apenas a radiação UV, e não a da região visível ou infravermelha, é responsável pelo bronzeamento?

7.2 Efeito fotoelétrico

Em 1905, apenas cinco anos depois de Planck ter apresentado a teoria quântica, Albert Einstein² usou essa teoria para resolver outro mistério da física, o **efeito fotoelétrico**, um fenômeno em que *elétrons são ejetados da superfície de certos metais expostos à radiação de determinada frequência mínima, denominada frequência limite* (Figura 7.5). O número de elétrons ejetados era proporcional à intensidade (ou brilho) da radiação, o que não se verificava com as energias dos elétrons ejetados. Abaixo da frequência limite não eram ejetados quaisquer elétrons, por mais intensa que fosse a luz.

O efeito fotoelétrico não podia ser explicado pela teoria ondulatória da luz. No entanto, Einstein fez uma suposição extraordinária. Ele sugeriu que um feixe de luz é, na realidade, um feixe de partículas. Estas *partículas de luz* são agora denominadas **fótons**. Usando a teoria quântica da radiação de Planck como ponto de partida, Einstein deduziu que cada fóton deve possuir uma energia E , dada pela equação

$$E = h\nu$$

em que ν é a frequência da luz.

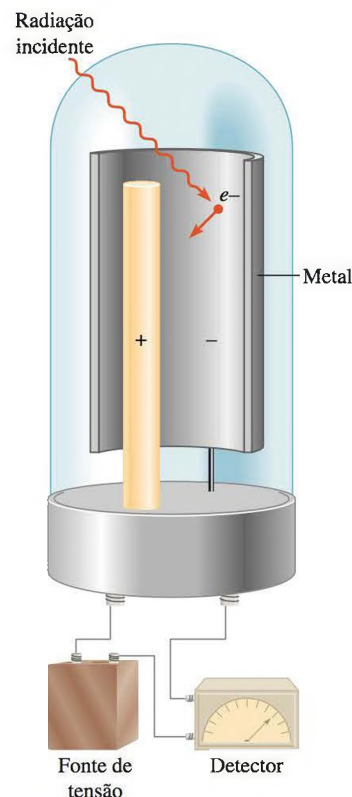


Figura 7.5 Aparelho para estudar o efeito fotoelétrico. Incide-se radiação com uma determinada frequência sobre uma superfície metálica. Os elétrons ejetados são atraídos para o eletrodo positivo. O fluxo de elétrons é registrado por um detector. Os fotômetros usados nas câmeras baseiam-se no efeito fotoelétrico.

Esta equação tem a mesma forma que a Equação (7.2) porque, como veremos adiante, a radiação eletromagnética é emitida e absorvida na forma de fótons.

² Albert Einstein (1879-1955). Físico norte-americano de origem alemã. Considerado por muitos um dos maiores físicos que o mundo conheceu (o outro é Isaac Newton), seus três trabalhos (sobre relatividade restrita, movimento browniano e efeito fotoelétrico) publicados em 1905, enquanto era funcionário do gabinete suíço de patentes em Berna, tiveram enorme influência no desenvolvimento da física. Ele recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1921 pela explicação do fenômeno fotoelétrico.

Exemplo 7.2

Calcule a energia (em joules) de (a) um fóton de comprimento de onda $5,00 \times 10^4$ nm (região do infravermelho) e (b) um fóton de comprimento de onda $5,00 \times 10^{-2}$ nm (região dos raios X).

Estratégia Em (a) e (b) temos o comprimento de onda de um fóton e devemos calcular a sua energia. Necessitamos a Equação (7.3) para calcular a energia. A constante de Planck é $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J · s.

Resolução (a) Da Equação (7.3),

$$\begin{aligned} E &= h \frac{c}{\lambda} \\ &= \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})}{(5,00 \times 10^4 \text{ nm}) \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}}} \\ &= 3,98 \times 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$

Esta é a energia de um fóton de comprimento de onda $5,00 \times 10^4$ nm.

(b) Seguindo o mesmo procedimento de (a), mostramos que a energia do fóton de comprimento de onda $5,00 \times 10^{-2}$ nm é $3,98 \times 10^{-15}$ J.

Verificação Visto que a energia de um fóton aumenta com a diminuição do comprimento de onda, verificamos que um fóton de “raios X” é 1×10^6 , ou um milhão de vezes, mais energético do que um fóton de “infravermelho”.

Exercício A energia de um fóton é $5,87 \times 10^{-20}$ J. Qual é o seu comprimento de onda (em nanômetros)?

Problema semelhante: 7.15.

Os elétrons estão ligados a um metal por forças atrativas e a sua remoção do metal requer luz com uma frequência suficientemente elevada (que corresponde a uma energia suficientemente elevada) para os libertar. Fazer incidir um feixe de luz na superfície de um metal é equivalente a disparar um feixe de partículas – fótons – sobre os átomos do metal. Se a frequência dos fótons for tal que $h\nu$ é exatamente igual à energia que prende os elétrons no metal, então a luz terá apenas a energia suficiente para arrancar os elétrons. Se usarmos luz com uma frequência mais elevada, então não só os elétrons são expelidos, como também adquirem alguma energia cinética. Esta situação é resumida pela equação

$$h\nu = EC + EL \quad (7.4)$$

onde EC é a energia cinética do elétron ejetado e EL é a energia de ligação do elétron no metal. Reescrevendo a Equação (7.4) como

$$EC = h\nu - EL$$

verifica-se que quanto mais energético for o fóton (isto é, quanto maior for a sua frequência), maior é a energia cinética do elétron ejetado.

Consideremos agora dois feixes de luz com a mesma frequência (maior do que a frequência limite), mas de intensidades diferentes. O feixe de luz mais intenso consiste em um maior número de fótons; consequentemente, o número de elétrons ejetado da superfície do metal é maior do que o número de elétrons ejetado pelo feixe de luz mais fraco. Assim, quanto mais intensa é a luz, maior é o número de elétrons ejetados pelo alvo metálico; quanto mais alta a frequência, maior é a energia cinética dos elétrons ejetados.

Exemplo 7.3

A energia de ligação (EL) do célio metálico é $3,42 \times 10^{-19}$ J. (a) Calcule a frequência mínima de luz necessária para retirar elétrons do metal. (b) Calcule a energia cinética do elétron ejetado se for usada luz com uma frequência de $1,00 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ para a irradiação do metal.

Estratégia (a) A relação entre a energia de ligação de um elemento e a frequência da luz é dada pela Equação (7.4). A frequência mínima da luz necessária para arrancar um elétron é o ponto onde a energia cinética do elétron ejetado é igual a zero. (b) Sabendo a energia de ligação e a frequência da luz, podemos calcular a energia cinética do elétron ejetado.

Solução (a) Atribuindo $EC = 0$ na Equação (7.4), escrevemos

$$h\nu = EL$$

Assim,

$$\begin{aligned}\nu &= \frac{EL}{h} = \frac{3,42 \times 10^{-19} \text{ J}}{6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} \\ &= 5,16 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

(b) Rearranjando a Equação (7.4), obtém-se

$$\begin{aligned}EC &= h\nu - EL \\ &= (6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(1,00 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}) - 3,42 \times 10^{-19} \text{ J} \\ &= 3,21 \times 10^{-19} \text{ J}\end{aligned}$$

Verificação A energia cinética do elétron ejetado ($3,21 \times 10^{-19}$ J) é inferior à energia do fóton ($6,63 \times 10^{-19}$ J). Portanto, a resposta é razoável.

Exercício A energia de ligação do titânio metálico é $6,93 \times 10^{-19}$ J. Calcule a energia cinética dos elétrons ejetados se for utilizada luz com a frequência de $2,50 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ para irradiar o metal.

Problemas semelhantes: 7.21, 7.22.

A teoria de Einstein sobre a luz colocou um dilema aos cientistas. Por um lado, ela explica o efeito fotoelétrico satisfatoriamente. Por outro, a teoria corpuscular da luz não é consistente com seu conhecido comportamento ondulatório. A única forma de resolver o dilema é aceitar a ideia de que a luz possui *ambas* as propriedades: de partícula e de onda. Dependendo da experiência, a luz comporta-se como uma onda ou como um feixe de partículas. Este conceito, designado dualidade partícula-onda, era totalmente alheio à forma como os físicos entendiam a matéria e a radiação e foi preciso muito tempo para que o aceitassem. A natureza dual onda-partícula não é específica da luz, mas é uma característica de toda a matéria, incluindo os elétrons, como veremos na Seção 7.4.

Revisão de conceitos

Uma superfície limpa de metal é irradiada com luz com três comprimentos de onda diferentes λ_1 , λ_2 e λ_3 . As energias cinéticas dos elétrons ejetados é a seguinte: λ_1 : $2,9 \times 10^{-20}$ J; λ_2 : aproximadamente zero; λ_3 : $4,2 \times 10^{-19}$ J. Qual é a luz que tem o menor comprimento de onda e qual é a que tem o maior comprimento de onda?

7.3 Teoria de Bohr do átomo de hidrogênio

O trabalho de Einstein abriu caminho para a solução de outro mistério da física do século XIX: os espectros de emissão dos átomos.

Espectros de emissão

Desde o século XVII, quando Newton mostrou que a luz solar possui componentes de cores diferentes que podem ser recombinados para produzir luz branca, os químicos e físicos têm estudado as características dos **espectros de emissão**, isto é, os *espectros contínuos* ou os *espectros de linhas da radiação emitida pelas substâncias*. O espectro de emissão de uma substância pode ser observado fornecendo energia a uma amostra do material quer sob a forma de energia térmica, quer sob outra forma de energia (como uma descarga elétrica de alta voltagem). Uma barra de ferro incandescente (com cor vermelha ou branca) brilha de uma forma característica. Este brilho visível corresponde à porção do seu espectro de emissão que é captada pela visão humana. O calor sentido a uma certa distância da mesma barra de ferro corresponde a outra porção do seu espectro de emissão – a região do infravermelho. Uma característica comum aos espectros de emissão do Sol e de um sólido aquecido é que ambos são contínuos; isto é, todos os comprimentos de onda da luz estão representados nos espectros (ver a região visível na Figura 7.4).

Por outro lado, os espectros de emissão dos átomos em fase gasosa não apresentam uma gama contínua de comprimentos de onda desde o vermelho ao violeta; pelo contrário, os átomos produzem linhas brilhantes em partes diferentes do espectro visível. Estes **espectros de linhas** correspondem à *emissão de luz apenas em comprimentos de onda específicos*. A Figura 7.6 mostra um diagrama esquemático de um tubo de descarga usado no estudo de espectros de emissão, e a Figura 7.7, a cor emitida por átomos de hidrogênio em um tubo de descarga.

Cada elemento tem um espectro de emissão próprio. As linhas características dos espectros atômicos podem ser utilizadas em análise química para identificar átomos, assim como as impressões digitais são utilizadas para identificar pessoas. Quando as linhas de um espectro de emissão de um elemento conhecido correspondem às linhas de um espectro de emissão de uma amostra desconhecida, a identificação da amostra é feita prontamente. Apesar de a utilidade deste procedimento ter sido reconhecida há muito tempo, a origem dessas linhas manteve-se desconhecida até o início do século XX. A Figura 7.8 mostra os espectros de emissão de vários elementos.

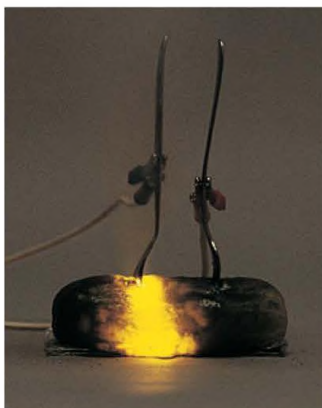
Espectro de emissão do átomo de hidrogênio

Em 1913, não muito depois das descobertas de Planck e Einstein, o físico dinamarquês Niels Bohr³ apresentou uma explicação teórica do espectro do hidrogênio. O tratamento de Bohr é muito complexo e já não é considerado correto em todos os seus detalhes. Assim, vamos nos concentrar apenas nas suas suposições mais importantes e nos resultados finais, que justificam as linhas espectrais.

Quando Bohr iniciou o estudo deste problema, os físicos já sabiam que o átomo continha elétrons e prótons. Eles concebiam o átomo como uma entidade na qual os elétrons giravam em torno do núcleo em órbitas circulares a altas velocidades. Este era um modelo atraente porque se assemelhava aos movimentos dos planetas em torno do Sol. No átomo de hidrogênio, acreditava-se que a atração eletrostática entre o próton “solar” positivo e o elétron “planetário” negativo puxava o elétron para dentro, e que esta força era exatamente compensada pela aceleração do movimento circular do elétron.

➡ Animação
Espectros de emissão

➡ Animação
Espectros de raios



Quando é aplicada uma alta voltagem entre os garfos, alguns dos íons de sódio no pedaço de picles são convertidos em átomos de sódio em um estado excitado. Esses átomos emitem a luz amarela característica à medida que voltam ao estado fundamental.

➡ Animação
Espectros atômicos de raios

³ Niels Henrik David Bohr (1885-1962). Físico dinamarquês. Um dos fundadores da física moderna, recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1922 pela sua teoria que explica o espectro do átomo de hidrogênio.

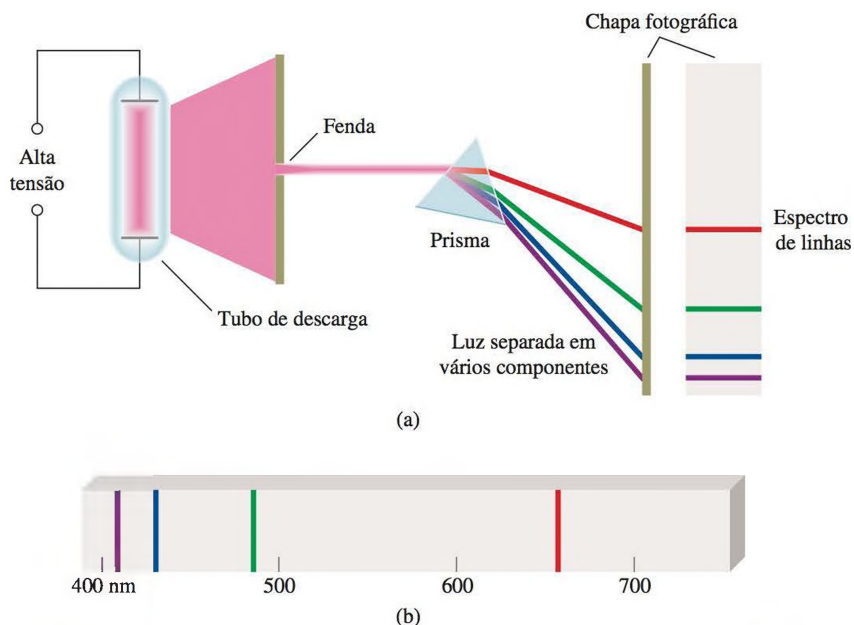


Figura 7.6 (a) Diagrama esquemático para estudar o espectro de emissão de átomos e moléculas. O gás em estudo encontra-se em um tubo de descarga contendo dois eletrodos. Os elétrons, ao fluir do eletrodo negativo para o eletrodo positivo, colidem com o gás. As colisões levam à emissão de luz pelos átomos (ou moléculas). A luz emitida é separada nos seus componentes por meio de um prisma. A cor de cada componente é focada para uma posição definida, de acordo com o seu comprimento de onda, e forma uma imagem colorida na chapa fotográfica. As imagens coloridas são denominadas linhas espectrais. (b) O espectro de emissão de linhas dos átomos de hidrogênio.



Figura 7.7 Cor emitida pelos átomos de hidrogênio em um tubo de descarga. A cor observada resulta da combinação das cores emitidas no espectro visível.

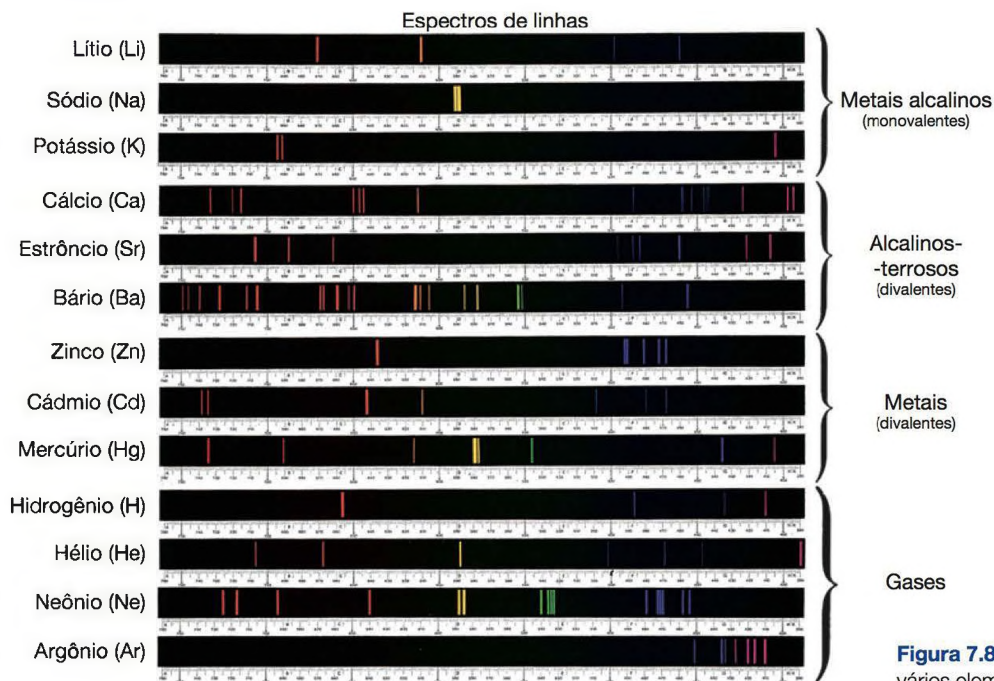


Figura 7.8 Espectros de emissão de vários elementos.

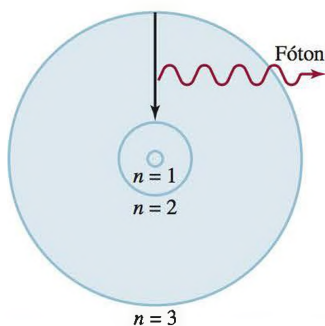


Figura 7.9 O processo de emissão em um átomo de hidrogênio excitado, de acordo com a teoria de Bohr. Um elétron originalmente em uma órbita de energia elevada ($n = 3$) passa para uma órbita de menor energia ($n = 2$). Como resultado, um fóton com energia $h\nu$ é emitido. O valor $h\nu$ é igual à diferença de energias das duas órbitas ocupadas pelo elétron no processo de emissão. Para simplificar, são mostradas apenas três órbitas.

De acordo com as leis da física clássica, no entanto, um elétron movendo-se na órbita de um átomo de hidrogênio deveria sofrer uma aceleração em direção ao núcleo ao irradiar energia sob a forma de ondas eletromagnéticas. Assim, esse elétron se deslocaria em espiral para dentro do núcleo e se aniquilaria com o próton. Para explicar por que isso não acontece, Bohr postulou que o elétron apenas pode ocupar determinadas órbitas com energias específicas. Em outras palavras, as energias do elétron são quantizadas. Um elétron em qualquer uma das órbitas permitidas não deslocará em espiral para dentro do núcleo e, portanto, não irradiará energia. Bohr atribuiu a emissão de radiação feita por um átomo de hidrogênio energizado à transição do elétron de uma órbita de maior energia para uma de menor energia e à emissão de um quantum de energia (um fóton) sob a forma de luz (Figura 7.9). Bohr mostrou que as energias que um elétron de um átomo de hidrogênio pode ocupar são dadas por

$$E_n = -R_H \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (7.5)$$

onde R_H , a *constante de Rydberg*⁴ do átomo de hidrogênio, tem o valor $2,18 \times 10^{-18}$ J. O número n é um inteiro denominado *número quântico principal*, que tem os valores $n = 1, 2, 3, \dots$

O sinal negativo na Equação (7.5) é uma convenção arbitrária, indicando que a energia do elétron no átomo é *menor* do que a energia de um *elétron livre*, ou seja, um elétron que está infinitamente afastado do núcleo. A energia de um elétron livre é arbitrariamente igual a zero. Matematicamente, isso corresponde a estabelecer n igual a infinito na Equação (7.5) para que $E_\infty = 0$. À medida que o elétron se aproxima do núcleo (à medida que n diminui), E_n torna-se maior em valor absoluto, mas também mais negativo. O valor mais negativo é então atingido quando $n = 1$, que corresponde ao estado de energia mais estável. Este denomina-se *estado fundamental* ou *nível fundamental*, o *estado de menor energia de um sistema* (que é um átomo no nosso caso). A estabilidade do elétron diminui para $n = 2, 3, \dots$. Cada um destes estados é chamado de *estado excitado* ou *nível excitado*, pois tem uma *energia superior à do estado fundamental*. Diz-se que um elétron em um átomo de hidrogênio para o qual n seja maior do que 1 está em um estado excitado. O raio de cada órbita circular no modelo de Bohr depende de n^2 . Assim, à medida que n aumenta de 1 para 2, 3, o raio da órbita aumenta muito rapidamente. Quanto mais excitado for o estado, mais afastado do núcleo o elétron se encontra (e menos fortemente ligado está a esse núcleo).

A teoria de Bohr permite explicar o espectro de linhas do átomo de hidrogênio. A energia radiante absorvida pelo átomo obriga o elétron a mover-se de um estado de menor energia (caracterizado por um menor valor de n) para um estado de maior energia (caracterizado por um maior valor de n). Inversamente, a energia radiante (na forma de um fóton) é emitida quando o elétron se move de um estado de maior energia para um de menor energia. O movimento quantizado do elétron de um estado de energia para outro é análogo ao movimento de uma bola de tênis subindo ou descendo um conjunto de degraus (Figura 7.10). A bola pode estar em qualquer degrau, mas não entre degraus. A sua passagem de um degrau mais baixo para um mais alto é um processo que requer energia, enquanto a passagem de um degrau mais alto para um mais baixo é um processo que libera energia. A quantidade de energia envolvida em qualquer tipo de mudança

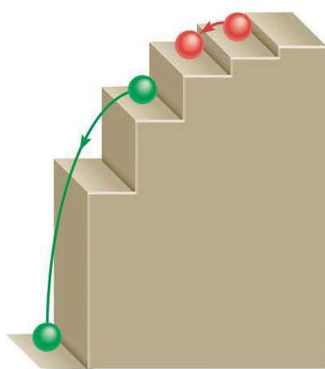


Figura 7.10 Uma analogia mecânica para os processos de emissão. A bola pode estar em qualquer degrau, mas não entre degraus.

⁴Johannes Robert Rydberg (1854-1919). Físico sueco. A sua maior contribuição para a física foi o estudo dos espectros de linhas de muitos elementos.

é determinada pela distância entre os degraus inicial e final. Da mesma forma, a quantidade de energia necessária para mover o elétron no átomo de Bohr depende da diferença de energia entre os estados inicial e final.

Para aplicar a Equação (7.5) ao processo de emissão em um átomo de hidrogênio, vamos supor que o elétron está inicialmente em um estado caracterizado pelo número quântico principal n_i . Durante a emissão, o elétron decai para um estado de menor energia caracterizado pelo número quântico principal n_f (os índices i e f correspondem aos estados inicial e final, respectivamente). Este estado de energia mais baixo pode ser outro estado menos excitado ou o estado fundamental. A diferença entre as energias dos estados inicial e final é

$$\Delta E = E_f - E_i$$

A partir da Equação (7.5),

$$E_f = -R_H \left(\frac{1}{n_f^2} \right)$$

e

$$E_i = -R_H \left(\frac{1}{n_i^2} \right)$$

Então

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left(\frac{-R_H}{n_f^2} \right) - \left(\frac{-R_H}{n_i^2} \right) \\ &= R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \end{aligned}$$

Como esta transição resulta na emissão de um fóton de frequência ν e energia $h\nu$, podemos escrever

$$\Delta E = h\nu = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (7.6)$$

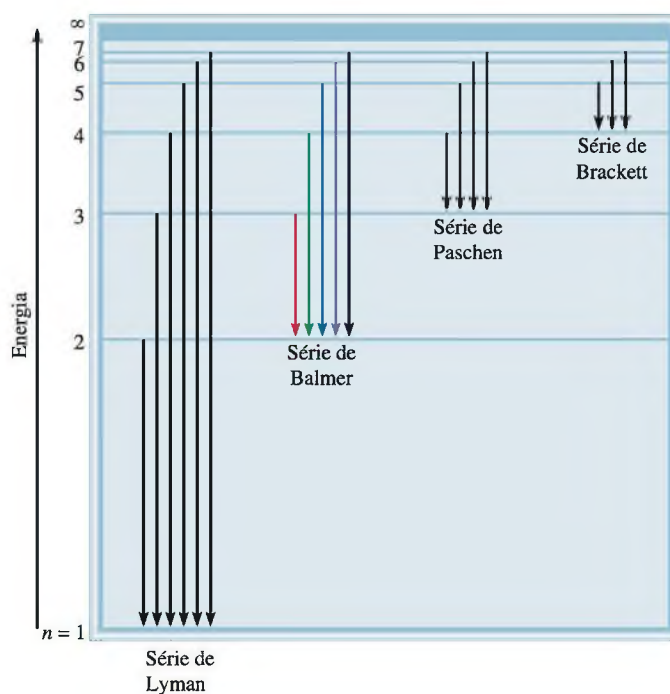
Quando um fóton é emitido, $n_i > n_f$. Consequentemente, o termo entre parênteses é negativo e ΔE é negativo (a energia é transferida para a vizinhança). Quando a energia é absorvida, $n_i < n_f$ e o termo entre parênteses é positivo, então ΔE é positivo. Cada linha no espectro de emissão corresponde a uma transição particular em um átomo de hidrogênio. Quando estudamos inúmeros átomos de hidrogênio, observamos todas as transições possíveis e, portanto, as linhas espectrais correspondentes. O brilho de uma linha espectral depende de quantos fótons com o mesmo comprimento de onda são emitidos.

O espectro de emissão do hidrogênio cobre uma larga gama de comprimentos de onda, do infravermelho ao ultravioleta. A Tabela 7.1 mostra as séries de transições no espectro do hidrogênio que foram batizadas com o nome dos

Tabela 7.1 As diversas séries do espectro de emissão do átomo de hidrogênio

Séries	n_f	n_i	Região espectral
Lyman	1	2, 3, 4, ...	Ultravioleta
Balmer	2	3, 4, 5, ...	Visível e ultravioleta
Paschen	3	4, 5, 6, ...	Infravermelho
Brackett	4	5, 6, 7, ...	Infravermelho

Figura 7.11 Os níveis de energia no átomo de hidrogênio e as várias séries de emissão. Cada nível de energia corresponde à energia associada a uma órbita permitida, conforme postulado por Bohr e mostrado na Figura 7.9. As linhas de emissão são identificadas de acordo com o esquema apresentado na Tabela 7.1.



seus descobridores. A série de Balmer foi particularmente fácil de estudar porque algumas das suas linhas se encontram na região do visível.

A Figura 7.9 mostra uma única transição. No entanto, são obtidas mais informações ao representar as transições conforme a Figura 7.11. Cada linha horizontal indica um nível de energia permitido para o elétron em um átomo de hidrogênio. Os níveis de energia estão identificados pelos seus números quânticos principais.

O Exemplo 7.4 ilustra o uso da Equação (7.6).

Exemplo 7.4

Qual é o comprimento de onda de um fóton (em nanômetros) emitido durante uma transição do estado $n_i = 5$ para o estado $n_f = 2$ no átomo de hidrogênio?

Estratégia São dados os estados inicial e final no processo de emissão. Podemos calcular a energia do fóton emitido usando a Equação (7.6). Então, das Equações (7.2) e (7.1), obtemos o comprimento de onda do fóton. O valor da constante de Rydberg é dado no texto.

Resolução Da Equação (7.6), escrevemos

$$\begin{aligned}\Delta E &= R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \\ &= 2,18 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2} \right) \\ &= -4,58 \times 10^{-19} \text{ J}\end{aligned}$$

O sinal negativo indica que esta energia está associada a um processo de emissão. Para calcular o comprimento de onda, omitiremos o sinal negativo de ΔE , pois o comprimento de onda de um fóton deve ser positivo. Visto que $\Delta E = h\nu$ ou $\nu = \Delta E/h$, podemos calcular o comprimento de onda escrevendo

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{c}{\nu} \\ &= \frac{ch}{\Delta E} \\ &= \frac{(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})(6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})}{4,58 \times 10^{-19} \text{ J}} \\ &= 4,34 \times 10^{-7} \text{ m} \\ &= 4,34 \times 10^{-7} \text{ m} \times \left(\frac{1 \text{ nm}}{1 \times 10^{-9} \text{ m}} \right) = 434 \text{ nm}\end{aligned}$$

Verificação O comprimento de onda está na região visível da radiação eletromagnética (ver Figura 7.4). Isso está de acordo com o fato de que, como $n_i = 2$, esta transição dá lugar a uma linha espectral da série de Balmer (ver Figura 7.6).

Exercício Qual é o comprimento de onda (em nanômetros) de um fóton emitido durante uma transição do estado $n_i = 6$ para o estado $n_f = 4$ do átomo de hidrogênio?

O sinal negativo está de acordo com a nossa convenção, pois a energia é liberada para a vizinhança.

Problemas semelhantes: 7.31, 7.32.

Revisão de conceitos

Que transição no átomo de hidrogênio emitirá luz com o menor comprimento de onda? (a) $n_i = 5 \longrightarrow n_f = 3$ ou (b) $n_i = 4 \longrightarrow n_f = 2$.

O texto *Química em Ação* na página 290 discute um tipo especial de emissão atômica – os lasers.

7.4 Dualidade da natureza do elétron

Os físicos ficaram perplexos e intrigados com a teoria de Bohr. Eles questionaram por que as energias do elétron do hidrogênio são quantizadas. Em outras palavras, por que, em um átomo de Bohr, o elétron está restringido a orbitar em torno do núcleo a determinadas distâncias fixas? Durante uma década, ninguém, nem mesmo Bohr, apresentou uma explicação lógica. Em 1924, Louis de Broglie⁵ deu uma solução para este enigma; de Broglie pensou que, se as ondas de luz podem se comportar como um feixe de partículas (fótons), então talvez partículas como os elétrons possam ter propriedades ondulatórias. De acordo com de Broglie, um elétron ligado ao núcleo comporta-se como uma *onda estacionária*.

⁵ Louis Victor Pierre Raymond Duc de Broglie (1892-1977). Físico francês. Membro de uma antiga e nobre família da França, ele recebeu o título de príncipe. Na sua tese de doutorado, propôs que a matéria e a radiação têm simultaneamente propriedades ondulatórias e corpusculares. Por esse trabalho, de Broglie recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1929.

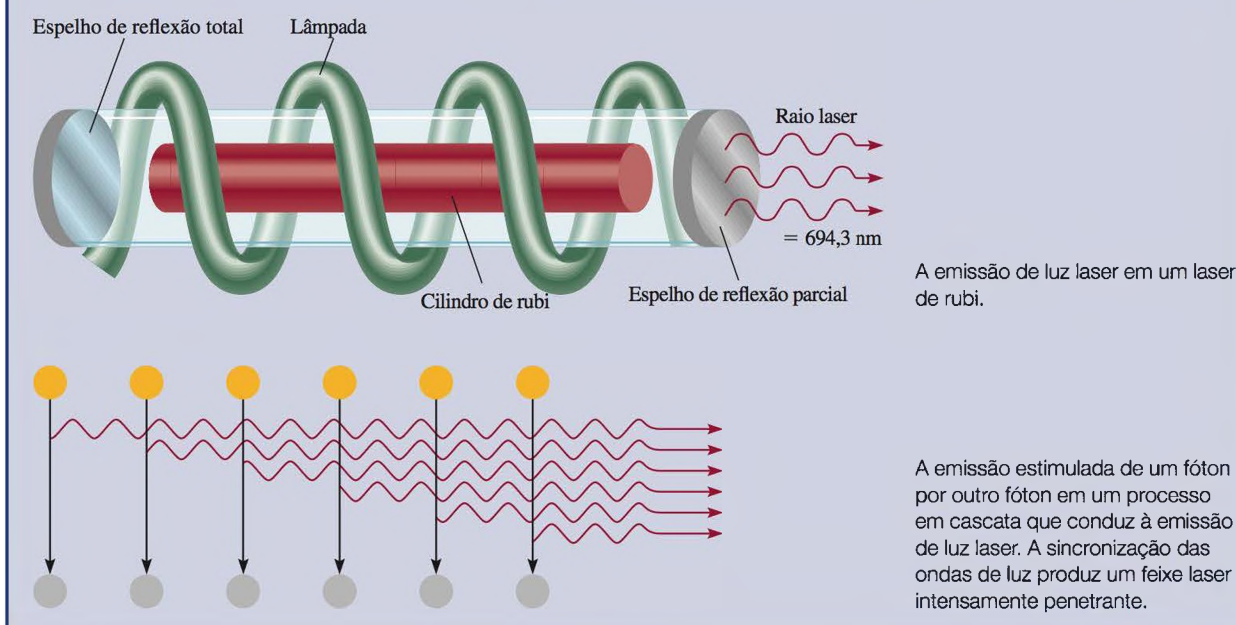


Laser – A luz esplendorosa

A palavra *laser* surge das iniciais de “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”, um tipo especial de emissão que envolve átomos ou moléculas. Desde a sua descoberta, em 1960, o laser tem sido utilizado em numerosos sistemas preparados para operar nos estados gasoso, líquido e sólido. Estes sistemas emitem radiação com comprimentos de onda que vão do infravermelho ao ultravioleta, passando

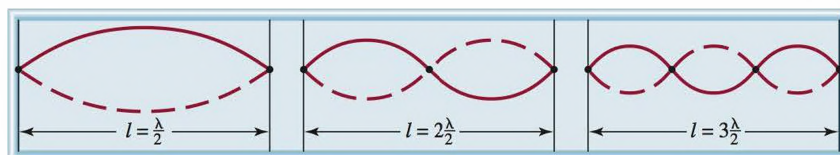
pelo visível. O aparecimento do laser revolucionou a ciência, a medicina e a tecnologia.

O primeiro laser conhecido foi o de rubi. O rubi é um mineral abrasivo contendo coríndon, Al_2O_3 , no qual alguns íons Al^{3+} foram substituídos por íons Cr^{3+} . Usa-se uma lâmpada para excitar os átomos de crômio para um nível de energia maior. Os átomos excitados são instáveis, de modo que, em



As ondas estacionárias podem ser geradas dedilhando, por exemplo, a corda de um violão (Figura 7.12). As ondas são descritas como estacionárias porque não se propagam ao longo da corda. Alguns pontos da corda, denominados **nós**, não se movem; isto é, *a amplitude da onda nesses pontos é zero*. Existe um nó em cada extremidade e pode haver nós entre elas. Quanto maior for a frequência de vibração, menor o comprimento de onda da onda estacionária e maior o número de nós. Como mostra a Figura 7.12, só podem existir certos comprimentos de onda em qualquer dos movimentos permitidos da corda.

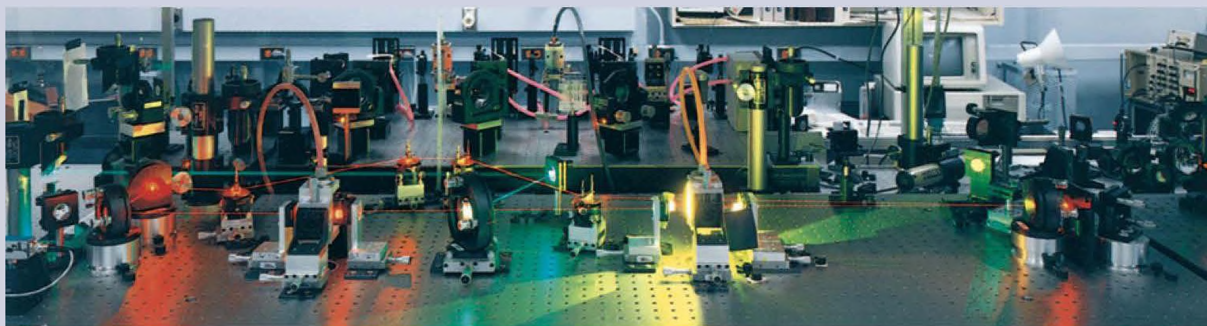
Figura 7.12 As ondas estacionárias geradas pela vibração de uma corda de violão. Cada ponto representa um nó. O comprimento da corda (l) deve ser igual a um número inteiro multiplicado pela metade do comprimento de onda ($\lambda/2$).



um dado instante, alguns deles retornam ao estado fundamental emitindo um fóton na região vermelha do espectro. O fóton é refletido entre os espelhos, situados nos lados opostos do tubo laser, movimentando-se várias vezes para trás e para a frente. Este fóton pode estimular a emissão de fótons, com um comprimento de onda exatamente igual, em outros átomos de cromo excitados; estes fótons, por sua vez, podem estimular a emissão de mais fótons, e assim sucessivamente. Como as ondas de luz estão *em fase* – isto é, os seus máximos e mínimos coincidem – os fótons reforçam-se mutuamente, aumentando a intensidade da radiação em cada passagem entre os espelhos. Um dos espelhos é apenas parcialmente refletor, de modo que, quando a luz atinge certa intensidade, ela emerge do espelho como um raio laser. Conforme o modo de operação, a luz laser pode ser emitida em pulsos (como no caso do laser de rubi) ou em ondas contínuas.

A luz laser é caracterizada por três propriedades: é intensa, tem um comprimento de onda precisamente conhecido

(e, portanto, a sua energia é bem determinada) e é *coerente*. Ser coerente significa que as ondas de luz estão todas em fase. As aplicações dos lasers são muito diversas. A sua elevada intensidade e facilidade de focagem torna-os adequados para a cirurgia oftalmológica, para a perfuração e soldagem de metais e para a realização de fusões nucleares. O fato de serem altamente colimados e terem comprimentos de onda precisamente conhecidos torna-os muito úteis em telecomunicações. Os lasers são também utilizados na separação de isótopos, na holografia (fotografia tridimensional), nos leitores e gravadores de discos compactos e nos supermercados para o processamento dos códigos de barras. Os lasers têm desempenhado um papel importante na investigação espectroscópica de propriedades moleculares e de muitos processos químicos e biológicos, sendo cada vez mais utilizados para explorar os detalhes das reações químicas.



Lasers modernos utilizados no laboratório de investigação do Dr. A. H. Zewall no Instituto de Tecnologia da Califórnia.

De Broglie argumentou que, se um elétron se comporta realmente como uma onda no átomo de hidrogênio, o comprimento da onda tem de se ajustar exatamente à circunferência da órbita (Figura 7.13). Caso contrário, a onda iria sendo parcialmente anulada em órbitas sucessivas. No final, a amplitude da onda seria reduzida a zero e a onda deixaria de existir.

A relação entre a circunferência de uma órbita permitida ($2\pi r$) e o comprimento de onda (λ) é dada por

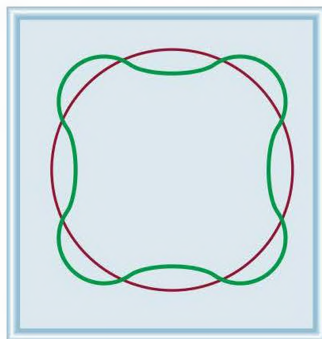
$$2\pi r = n\lambda \quad (7.7)$$

onde r é o raio da órbita, λ é o comprimento de onda da onda do elétron e $n = 1, 2, 3, \dots$. Como n é um inteiro, então r apenas pode adquirir alguns valores bem definidos à medida que n aumenta de 1 para 2, para 3 e assim por diante. Como a energia do elétron depende do tamanho da órbita (ou do valor de r), o seu valor tem de estar quantizado.

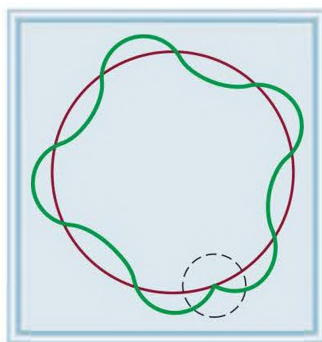
O raciocínio de de Broglie levou à conclusão de que as ondas podem se comportar como partículas e as partículas podem exibir propriedades de ondas. Ele deduziu que as propriedades corpusculares e ondulatórias estão relacionadas pela expressão

$$\lambda = \frac{h}{mu} \quad (7.8)$$

Ao usar a Equação (7.8), m deve ser expresso em quilogramas, e u , em m/s.



(a)



(b)

Figura 7.13 (a) A circunferência da órbita é igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Esta é uma órbita permitida. (b) A circunferência da órbita não é igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Como resultado, a onda do elétron não se fecha em si mesma. Esta é uma órbita proibida.

onde λ , m e u são, respectivamente, o comprimento de onda associado a uma partícula em movimento, a sua massa e a sua velocidade. A Equação (7.8) implica que uma partícula em movimento pode ser tratada como uma onda e uma onda pode exibir as propriedades de uma partícula. Note que o membro esquerdo da Equação (7.8) envolve o comprimento de onda, uma propriedade ondulatória, enquanto o membro direito faz referência à massa, uma propriedade claramente corpuscular.

Exemplo 7.5

Calcule o comprimento de onda da “partícula” nos seguintes casos: (a) O saque mais rápido no jogo de tênis é cerca de 68 m/s. Calcule o comprimento de onda associado a uma bola de tênis com $6,00 \times 10^{-2}$ kg que se move a essa velocidade. (b) Calcule o comprimento de onda de um elétron ($9,1094 \times 10^{-31}$ kg) que se move à mesma velocidade de 68 m/s.

Estratégia São dadas a massa e a velocidade da partícula em (a) e (b) e devemos calcular o comprimento de onda, portanto, precisamos da Equação (7.8). Note que como as unidades da constante de Planck são $\text{J} \cdot \text{s}$, m e u devem estar em kg e m/s ($1 \cdot \text{J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$), respectivamente.

Resolução (a) Usando a Equação (7.8)

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{mu} \\ &= \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{(6,0 \times 10^{-2} \text{ kg}) \times 68 \text{ m/s}} \\ &= 1,6 \times 10^{-34} \text{ m} \end{aligned}$$

Comentário Este comprimento de onda é demasiado pequeno se considerarmos que o tamanho de um átomo é da ordem de 1×10^{-10} m. Assim, as propriedades ondulatórias de uma bola de tênis não podem ser detectadas por qualquer instrumento de medição.

(b) Neste caso,

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{mu} \\ &= \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{(9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times 68 \text{ m/s}} \\ &= 1,1 \times 10^{-5} \text{ m} \end{aligned}$$

Comentário Este comprimento de onda ($1,1 \times 10^{-5}$ m ou $1,1 \times 10^4$ nm) está na região do infravermelho. Este cálculo mostra que apenas os elétrons (ou outras partículas submicroscópicas) têm comprimentos de onda mensuráveis.

Exercício Calcule o comprimento de onda (em nanômetros) de um átomo de hidrogênio (massa = $1,674 \times 10^{-27}$ kg) que se move à velocidade de $7,00 \times 10^2$ cm/s.

Problemas semelhantes: 7.40, 7.41.

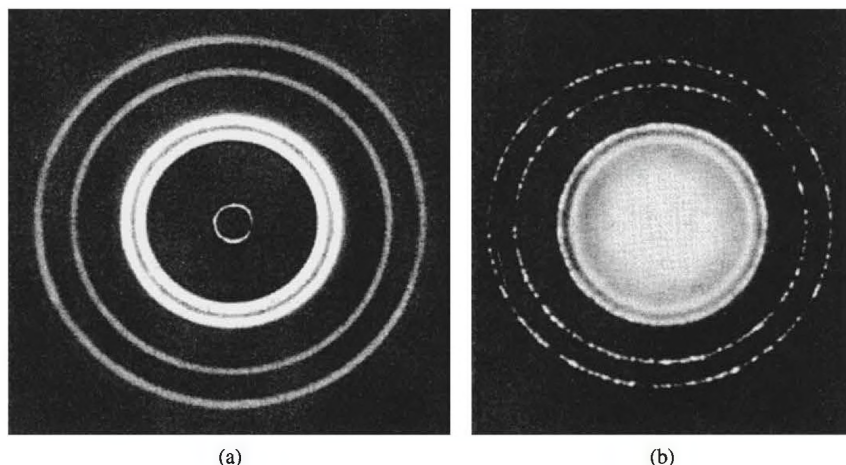


Figura 7.14 (a) Padrão da difração de raios X de uma folha de alumínio. (b) Difração eletrônica de uma folha de alumínio. A semelhança das duas imagens mostra que os elétrons podem se comportar como os raios X e exibir propriedades ondulatórias.

Revisão de conceitos

Qual é a quantidade na Equação (7.8) que é responsável pelos objetos macroscópicos não mostrarem propriedades ondulatórias observáveis?

O Exemplo 7.5 mostra que, apesar de a equação de de Broglie poder ser aplicada a diversos sistemas, as propriedades ondulatórias tornam-se observáveis apenas em objetos submicroscópicos. Pouco depois de de Broglie ter introduzido esta equação, Clinton Davisson⁶ e Lester Germer⁷ nos Estados Unidos e G. P. Thomson⁸ na Inglaterra demonstraram que os elétrons possuem realmente propriedades ondulatórias. Ao passar um feixe de elétrons através de uma fina folha de ouro, Thomson obteve em uma tela um conjunto de anéis concêntricos, imagem semelhante à observada quando se utilizam raios X (que são ondas). A Figura 7.14 mostra essas imagens para o alumínio.

O texto *Química em Ação* na página 294 descreve a microscopia eletrônica.

7.5 Mecânica quântica

Ao sucesso espectacular da teoria de Bohr seguiu-se uma série de desilusões. A abordagem de Bohr não explicava os espectros de emissão de átomos contendo mais do que um elétron, como os átomos de hélio e de lítio, nem o aparecimento de novas raias no espectro de emissão do hidrogênio quando lhe era aplicado um campo magnético. Outro problema surgiu com a descoberta de propriedades ondulatórias nos elétrons: como a “posição” de uma onda pode ser especificada? Não podemos definir a localização precisa de uma onda porque esta se estende no espaço.

Na realidade, a teoria de Bohr conseguiu explicar os espectros de emissão dos íons He^+ e Li^{2+} , tal como o do hidrogênio. No entanto, estes três sistemas têm algo em comum – cada um contém um único elétron. Assim, o modelo de Bohr funciona com sucesso apenas para o hidrogênio e para os íons “do tipo do hidrogênio”.

⁶ Clinton Joseph Davisson (1881-1958). Físico americano. Em 1937, recebeu o Prêmio Nobel de Física, junto com G. P. Thomson, por ter demonstrado as propriedades ondulatórias dos elétrons.

⁷ Lester Herbert Germer (1896-1972). Físico americano. Descobriu (com Davisson) as propriedades ondulatórias dos elétrons.

⁸ George Paget Thomson (1892-1975). Físico inglês. Filho de J. J. Thomson. Recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1937, junto com Clinton Davisson, por ter demonstrado as propriedades ondulatórias dos elétrons.



Microscopia eletrônica

O microscópio eletrônico é uma aplicação extremamente importante das propriedades ondulatórias dos elétrons porque produz imagens de objetos que não podem ser vistos a olho nu ou com microscópios ópticos. De acordo com as leis da óptica, é impossível formar uma imagem de um objeto que seja menor do que metade do comprimento de onda da luz utilizada para a observação. Como a gama de comprimentos de onda da luz visível começa a cerca de 400 nm, ou 4×10^{-5} cm, não conseguimos ver algo menor do que 2×10^{-5} cm. Em princípio, podemos ver objetos na escala atômica e molecular usando raios X, cujos comprimentos de onda variam de 0,01 nm até 10 nm. No entanto, os raios X não podem ser focados, logo, não formam imagens bem definidas. Os elétrons, por outro lado, são partículas carregadas que podem ser focadas, tal como as imagens em uma tela de televisão, pela aplicação de um campo elétrico ou magnético. De acordo com a Equação (7.8), o comprimento de onda de um elétron é inversamente proporcional à sua velocidade. Ao acelerar elétrons a altas velocidades, conseguimos obter comprimentos de onda tão pequenos quanto 0,004 nm.

Um tipo diferente de microscópio eletrônico, chamado *microscópio de varredura de tunelamento* ou STM (*Scanning Tunneling Microscope*), usa outra propriedade mecânico-quântica do elétron para produzir a imagem de átomos na



Micrografia eletrônica mostrando uma célula de um glóbulo vermelho normal e uma célula de um glóbulo vermelho em forma de foice da mesma pessoa.

superfície de uma amostra. Devido à sua massa extremamente pequena, um elétron pode penetrar em uma barreira (em vez de passar sobre ela). Este fenômeno designa-se “tunelamento”. O STM consiste em uma agulha de tungstênio com uma ponta muito fina, que é a fonte dos elétrons para o tunelamento. Uma diferença de potencial é aplicada entre a agulha e a superfície da amostra para induzir elétrons através do espaço até a amostra para o tunelamento. À medida que a agulha se move sobre a amostra, à distância de alguns diâmetros atômicos da superfície, mede-se a corrente de tunelamento. Esta corrente diminui com o aumento da distância da amostra. Usando um ciclo de realimentação, a posição vertical da ponta pode ser ajustada para uma distância constante da superfície. A extensão desses ajustes, os quais determinam o perfil da amostra, é registrada e exibida como uma imagem tridimensional em falsa cor.

O microscópio eletrônico e o STM estão entre as ferramentas mais poderosas na investigação química e biológica.

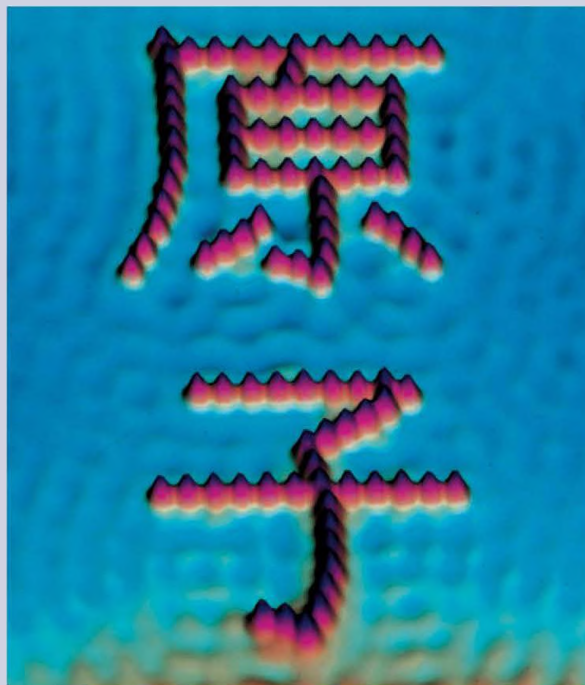


Imagem STM de átomos de ferro dispostos em uma superfície de cobre de modo a exibir os caracteres chineses para a palavra átomo.

Para descrever o problema da localização de uma partícula subatômica que se comporta como uma onda, Werner Heisenberg⁹ formulou o que hoje é denominado **princípio da incerteza de Heisenberg**: *é impossível determinar simultaneamente, e com exatidão, o momento linear p (definido como a massa vezes a velocidade) e a posição de uma partícula*. Matematicamente, temos:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (7.9)$$

O sinal $\geq$ significa que o produto $\Delta x \Delta p$ pode ser maior ou igual a $h/4\pi$, mas que nunca pode ser menor. Além disso, ao utilizar a Equação (7.9), m deve ser expresso em quilogramas, e u , em m/s.

onde Δx e Δp são, respectivamente, as incertezas na medição da posição e do momento. Os sinais $\geq$ têm o seguinte significado. Se as incertezas de medição da posição e do momento forem grandes (digamos, em uma experiência menos rigorosa), o produto pode ser substancialmente maior do que $h/4\pi$ (daí o sinal $>$). O significado da Equação 7.9 é que mesmo nas condições mais favoráveis para medir a posição e o momento, o produto das incertezas nunca pode ser menor que $h/4\pi$ (daí o sinal $=$). Assim, tornar a medição *mais* precisa do momento de uma partícula (isto é, fazer Δp ser uma *quantidade pequena*) significa que a posição deve tornar-se correspondentemente *menos* precisa (isto é, Δp se tornará *maior*). Da mesma forma, se a posição da partícula for conhecida *mais* precisamente, a medição do seu momento se torna menos precisa.

Aplicando o princípio da incerteza de Heisenberg ao átomo de hidrogênio, vemos que, na realidade, o elétron não se move em volta do núcleo segundo uma trajetória bem definida, como Bohr pensava inicialmente. Se tal acontecesse, poderíamos determinar, de forma precisa e simultânea, a posição do elétron (a partir do raio da órbita) e o seu momento (a partir da energia cinética), violando assim o princípio da incerteza.

Exemplo 7.6

(a) Um elétron desloca-se a uma velocidade de $8,0 \times 10^6$ m/s. Se a incerteza na medição da velocidade for 1,0% da velocidade, calcule a incerteza na posição do elétron. A massa do elétron é $9,1094 \times 10^{-31}$ kg. (b) Uma bola de beisebol com a massa de 0,15 kg atirada a 100 milhas por hora tem um momento de 6,7 kg · m/s. Se a incerteza na medição deste momento for $1,0 \times 10^{-7}$ do momento, calcule a incerteza na posição da bola de beisebol.

Estratégia Para calcular a incerteza *mínima* tanto em (a) como em (b), usamos um sinal de igual na Equação (7.9).

Resolução (a) A incerteza na velocidade u do elétron é

$$\begin{aligned} \Delta u &= 0,010 \times 8,0 \times 10^6 \text{ m/s} \\ &= 8,0 \times 10^4 \text{ m/s} \end{aligned}$$

O momento (p) é $p = mu$, logo,

$$\begin{aligned} \Delta p &= m\Delta u \\ &= 9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 8,0 \times 10^4 \text{ m/s} \\ &= 7,3 \times 10^{-26} \text{ kg} \times \text{m/s} \end{aligned}$$

(Continua)

⁹ Werner Karl Heisenberg (1901-1976). Físico alemão. Foi um dos fundadores da teoria quântica moderna. Recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1932.

(Continuação)

A partir da Equação (7.9), a incerteza na posição do elétron é

$$\begin{aligned}\Delta x &= \frac{h}{4\pi\Delta p} \\ &= \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{4\pi(7,3 \times 10^{-26} \text{ kg} \cdot \text{m/s})} \\ &= 7,2 \times 10^{-10} \text{ m}\end{aligned}$$

Esta incerteza corresponde a cerca de 4 diâmetros atômicos.

(b) A incerteza na posição da bola de beisebol é

$$\begin{aligned}\Delta x &= \frac{h}{4\pi\Delta p} \\ &= \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{4\pi \times 1,0 \times 10^{-7} \times 6,7 \text{ kg} \cdot \text{m/s}} \\ &= 7,9 \times 10^{-29} \text{ m}\end{aligned}$$

Este número é tão pequeno que não tem importância, isto é, praticamente não há incerteza na determinação da posição da bola no mundo macroscópico.

Exercício Estime a incerteza na velocidade de uma molécula de oxigênio se se souber que sua posição é ± 3 nm. A massa de uma molécula de oxigênio é $5,31 \times 10^{-26}$ kg.

Problemas semelhantes: 7.128, 7.146.

Bohr contribuiu significativamente para a nossa compreensão dos átomos e a sua sugestão de que a energia do elétron em um átomo está quantizada permanece válida. No entanto, a sua teoria não fornece uma descrição completa do comportamento eletrônico nos átomos. Em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger¹⁰, usando uma técnica matemática complicada, formulou uma equação que descreve o comportamento e as energias de partículas submicroscópicas em geral. A *equação de Schrödinger*, análoga às leis do movimento de Newton para objetos macroscópicos, requer cálculo avançado para a sua resolução e não será discutida aqui. É importante saber, contudo, que a equação incorpora simultaneamente o comportamento corpuscular, em termos da massa m , e o comportamento ondulatório, em termos de uma *função de onda* ψ (psi), a qual depende da localização espacial do sistema (tal como um elétron em um átomo).

A função de onda não tem, por si só, significado físico direto. No entanto, a probabilidade de encontrar o elétron em certa região do espaço é proporcional ao quadrado da função de onda, ψ^2 . A ideia de relacionar ψ^2 com a probabilidade teve origem em uma analogia baseada na teoria ondulatória. De acordo com esta teoria, a intensidade da luz é proporcional ao quadrado da amplitude da onda, ou seja, ψ^2 . O local mais provável para encontrar um fóton é onde a intensidade seja maior, isto é, onde o valor de ψ^2 seja maior. Um argumento semelhante associa ψ^2 com a probabilidade de encontrar um elétron nas regiões vizinhas ao núcleo.

A equação de Schrödinger iniciou uma nova era da física e da química, pois lançou um novo campo, a *mecânica quântica* (também denominada *mecânica ondulatória*). Atualmente, chamamos de “teoria quântica antiga” os desenvolvimentos da teoria quântica desde 1913 – o ano em que Bohr apresentou a sua análise do átomo de hidrogênio – até 1926.

Descrição mecânico-quântica do átomo de hidrogênio

A equação de Schrödinger especifica os estados de energia que um elétron pode ocupar em um átomo de hidrogênio e identifica as funções de onda (ψ) correspondentes. Estes estados de energia e funções de onda são caracterizados por

¹⁰ Erwin Schrödinger (1887-1961). Físico austríaco. Formulou a mecânica ondulatória que estabeleceu os fundamentos da teoria quântica moderna. Recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1933.

um conjunto de números quânticos (que discutiremos adiante), com os quais construímos um modelo abrangente do átomo de hidrogênio.

Embora a mecânica quântica indique que não podemos marcar a posição exata de um elétron em um átomo, ela define a região onde o elétron deve estar em um dado instante. O conceito de **densidade eletrônica dá a probabilidade de um elétron ser encontrado em uma região particular de um átomo**. O quadrado da função de onda, ψ^2 , define a distribuição da densidade eletrônica no espaço tridimensional em volta do núcleo. Regiões de elevada densidade eletrônica representam uma probabilidade elevada da presença do elétron, enquanto o oposto se verifica para regiões de baixa densidade eletrônica (Figura 7.15).

De modo a distinguir a descrição mecânico-quântica de um átomo da descrição do modelo de Bohr, falamos em orbital atômico em vez de órbita. Um **orbital atômico** pode ser entendido como *a função de onda de um elétron em um átomo*. Quando dizemos que um elétron está em um certo orbital, isso significa que a distribuição da densidade eletrônica ou a probabilidade de localizar o elétron no espaço é descrita pelo quadrado da função de onda associada a esse orbital. Um orbital atômico, por conseguinte, tem uma energia e distribuição eletrônica características.

A equação de Schrödinger funciona perfeitamente para um átomo simples de hidrogênio com um elétron e um próton, mas verifica-se que ela não pode ser resolvida com exatidão para qualquer átomo contendo mais de um elétron! Os químicos e físicos, felizmente, aprenderam a superar este tipo de dificuldade por meio da aproximação. Por exemplo, embora o comportamento dos elétrons em **átomos polieletrônicos** (isto é, *átomos contendo dois ou mais elétrons*) não seja o mesmo que em um átomo de hidrogênio, supomos que a diferença não é provavelmente muito grande. Assim, podemos considerar as energias e funções de onda obtidas para o átomo de hidrogênio como boas aproximações do comportamento dos elétrons em átomos mais complexos. De fato, esta aproximação fornece uma descrição razoável do comportamento eletrônico em átomos polieletrônicos.

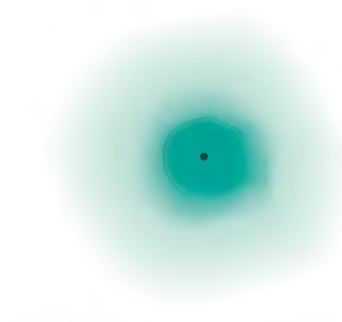


Figura 7.15 Representação da distribuição de densidade eletrônica ao redor do núcleo de um átomo de hidrogênio. Há uma elevada probabilidade de encontrar o elétron mais perto do núcleo.

Embora o átomo de hélio contenha apenas dois elétrons, na mecânica quântica ele é considerado um átomo polieletrônico.

Revisão de conceitos

Qual é a diferença entre ψ e ψ^2 para o elétron de um átomo de hidrogênio?

7.6 Números quânticos

Na mecânica quântica, são necessários três **números quânticos** para *descrever a distribuição dos elétrons no hidrogênio e em outros átomos*. Estes números derivam da resolução matemática da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio e são chamados de **número quântico principal**, **número quântico de momento angular** e **número quântico magnético**. Estes números quânticos serão usados para descrever os orbitais atômicos e para identificar os elétrons que neles se encontram. Um quarto número quântico – **número quântico de spin** – descreve o comportamento de um elétron específico e completa a descrição dos elétrons nos átomos.

Número quântico principal (n)

O número quântico principal (n) pode ter valores inteiros 1, 2, 3, e assim sucessivamente; corresponde ao número quântico da Equação (7.5). Em um átomo de hidrogênio, o valor de n determina a energia de um orbital. Como veremos brevemente, isto não se aplica a átomos de muitos elétrons. O número quântico principal também se relaciona com a distância média entre o elétron e o núcleo em um determinado orbital. Quanto maior for o valor de n , maior será a distância média entre o elétron (em um dado orbital) e o núcleo e, por conseguinte, maior será o orbital.

A Equação (7.5) aplica-se apenas ao átomo de hidrogênio.

O valor de ℓ é fixado com base no tipo do orbital.

Lembre que "2" em 2s se refere ao valor de n e que "s" simboliza o valor de ℓ .

Número quântico de momento angular (ℓ)

O número quântico de momento angular (ℓ) está relacionado com a "forma" dos orbitais (ver Seção 7.7). Os valores de ℓ dependem do valor do número quântico principal, n . Para um dado valor de n , ℓ tem os valores inteiros possíveis entre 0 e $(n - 1)$. Se $n = 1$, há apenas um valor possível de ℓ ; isto é, $\ell = n - 1 = 1 - 1 = 0$. Se $n = 2$, há dois valores de ℓ : 0 e 1. Se $n = 3$, há três valores de ℓ : 0, 1 e 2. O valor de ℓ é designado geralmente pelas letras $s, p, d, \dots$, como segue:

ℓ	0	1	2	3	4	5
Nome do orbital	s	p	d	f	g	h

Assim, se $\ell = 0$, temos um orbital s ; se $\ell = 1$, temos um orbital p , e assim sucessivamente.

A sequência das letras (s, p e d) tem uma origem histórica. Os físicos que estudaram os espectros de emissão tentaram correlacionar as linhas espectrais observadas com os estados de energia particulares envolvidos nas transições. Eles notaram que algumas das linhas eram estreitas (do inglês *sharp*); outras eram espalhadas ou difusas (do inglês *diffuse*); e outras ainda eram muito fortes e, por esse motivo, foram designadas como linhas principais (do inglês *principal*). Como tal, atribuíram-se a esses estados de energia as letras iniciais de cada adjetivo. Contudo, depois da letra d e começando com a letra f para fundamental (do inglês *fundamental*), as designações dos orbitais seguem a ordem alfabética.

Um conjunto de orbitais com o mesmo valor de n é frequentemente denominado como uma camada. Um ou mais orbitais com o mesmo n e ℓ são referidos como uma subcamada. Por exemplo, a camada com $n = 2$ é composta por duas subcamadas, $\ell = 0$ e $\ell = 1$ (os valores permitidos para $n = 2$). Estas subcamadas são denominadas subcamadas $2s$ e $2p$ onde 2 designa o valor de n , e s e p designam os valores de ℓ .

Número quântico magnético (m_ℓ)

O número quântico magnético (m_ℓ) descreve a orientação do orbital no espaço (ver Seção 7.7). Dentro de uma subcamada, o valor de m_ℓ depende do valor do número quântico de momento angular, ℓ . Para um certo valor de ℓ há $(2\ell + 1)$ valores inteiros de m_ℓ :

$$-\ell, (-\ell + 1), \dots, 0, \dots, (+\ell - 1), +\ell$$

Se $\ell = 0$, então $m_\ell = 0$. Se $\ell = 1$, então há $[(2 \times 1) + 1]$, ou seja, três valores de m_ℓ , isto é, $-1, 0$ e 1 . Se $\ell = 2$, há $[(2 \times 2) + 1]$, ou cinco valores de m_ℓ : $-2, -1, 0, 1$ e 2 . O número de valores de m_ℓ indica o número de orbitais em uma subcamada com um valor particular de ℓ .

Para concluir a nossa discussão destes três números quânticos, consideremos a situação em que $n = 2$ e $\ell = 1$. Estes valores de n e ℓ indicam que temos uma subcamada $2p$ e nesta subcamada temos *três* orbitais $2p$ (porque existem três valores de m_ℓ , que são $-1, 0$ e 1).

Número quântico de spin eletrônico (m_s)

Experiências em espectros de emissão de átomos de hidrogênio e de sódio mostraram que as linhas dos espectros de emissão podiam ser desdobradas pela aplicação de um campo magnético externo. A única maneira que os físicos encontraram para explicar estes resultados foi supor que os elétrons se comportam como pequenos ímãs. Se pensarmos nos elétrons como rodando sobre o seu próprio eixo, tal como a Terra, então as suas propriedades magnéticas podem ser justificadas. De acordo com a teoria eletromagnética, uma carga em rotação gera um campo magnético e é este movimento que faz o elétron comportar-se como um ímã. A Figura 7.16

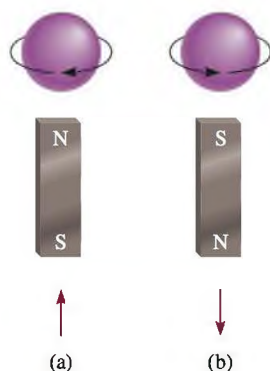


Figura 7.16 Spins de um elétron no (a) sentido horário e (b) no sentido anti-horário. Os campos magnéticos gerados por esses dois movimentos de spin são análogos aos criados pelos dois ímãs. As setas para cima e para baixo são usadas para representar os dois sentidos do spin.

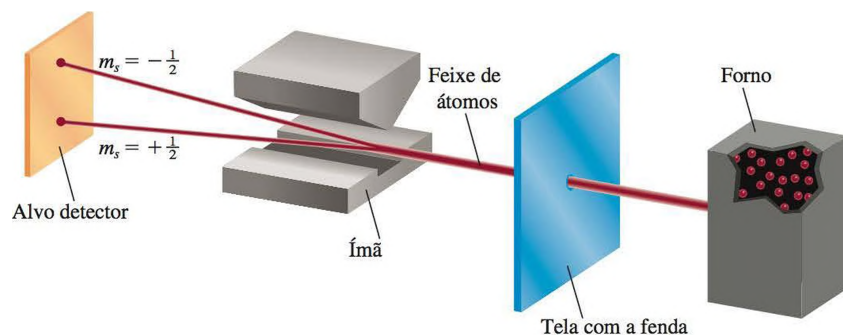


Figura 7.17 Arranjo experimental para demonstrar o movimento de spin dos elétrons. Um feixe de átomos atravessa um campo magnético. Por exemplo, quando um átomo de hidrogênio com um único elétron passa através do campo, ele é defletido em uma ou outra direção, conforme o sentido do spin. Em um fluxo contendo muitos átomos, haverá distribuições iguais dos dois tipos de spin, assim, duas manchas de igual intensidade são observadas no alvo.

mostra os dois movimentos giratórios de um elétron, um no sentido horário e outro no sentido anti-horário. Para considerar o movimento de rotação do elétron (spin eletrônico), é necessário introduzir um quarto número quântico, denominado *número quântico de spin eletrônico* (m_s), que tem os valores de $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Uma demonstração conclusiva da existência do spin eletrônico foi realizada por Otto Stern¹¹ e Walther Gerlach¹² em 1924. A Figura 7.17 mostra o arranjo experimental básico. Um feixe de átomos gasosos gerados por um forno quente passa através de um campo magnético não homogêneo. A interação entre um elétron e o campo magnético provoca um desvio do trajeto linear do átomo. Como os movimentos de spin são completamente aleatórios, os elétrons de metade dos átomos giram em uma direção e serão desviados para um lado; os elétrons da outra metade dos átomos girarão na direção oposta e esses átomos serão desviados para o outro lado. Assim, duas regiões de igual intensidade serão observadas no alvo detector.

Na sua experiência, Stern e Gerlach usaram átomos de prata, que contêm apenas um elétron desemparelhado. Para ilustrar o princípio, podemos supor que foram utilizados no estudo átomos de hidrogênio.

Revisão de conceitos

Determine os quatro números quânticos de cada um dos dois elétrons de um orbital 6s.

7.7 Orbitais atômicos

A Tabela 7.2 mostra a relação entre os números quânticos e os orbitais atômicos. Vemos que, quando $\ell = 0$, $(2\ell + 1) = 1$ e há apenas um valor de m_ℓ , portanto, temos um orbital s . Quando $\ell = 1$, $(2\ell + 1) = 3$ e há três valores de m_ℓ ou três orbitais p , designados por p_x , p_y e p_z . Quando $\ell = 2$, $(2\ell + 1) = 5$ e há cinco valores de m_ℓ e os cinco orbitais correspondentes d são designados com subscritos mais elaborados. Nas seções seguintes consideraremos os orbitais s , p e d separadamente.

Orbitais s . Uma das questões mais importantes levantadas ao estudar as propriedades dos orbitais atômicos é: quais são as formas dos orbitais? Em sentido estrito, um orbital não tem uma forma bem definida porque a função de onda que o caracteriza se estende do núcleo até o infinito. Nesse sentido, é difícil dizer a que um orbital se assemelha. Por outro lado, é certamente conveniente pensar nos orbitais tendo formas específicas, particularmente na discussão da formação de ligações químicas, como veremos nos Capítulos 9 e 10.

Apesar de um elétron poder ser encontrado em qualquer ponto do espaço, sabemos que eles quase sempre estão perto do núcleo. A Figura 7.18(a) mostra a

O fato de a função de onda para um orbital não ter um limite exterior à medida que nos afastamos do núcleo levanta questões filosóficas interessantes com relação aos tamanhos dos átomos. Os químicos concordaram com uma definição operacional de tamanho atômico, como veremos em capítulos posteriores.

¹¹ Otto Stern (1888-1969). Físico alemão. Contribuiu para o estudo das propriedades magnéticas dos átomos e para a teoria cinética dos gases. Recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1943.

¹² Walther Gerlach (1889-1979). Físico alemão. A sua área de investigação centrou-se na teoria quântica.

Tabela 7.2 Relação entre os números quânticos e os orbitais atômicos

n	ℓ	m_ℓ	Número de orbitais	Designações dos orbitais atômicos
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
	1	-1, 0, 1	3	2p _x , 2p _y , 2p _z
3	0	0	1	3s
	1	-1, 0, 1	3	3p _x , 3p _y , 3p _z
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5	3d _{xy} , 3d _{yz} , 3d _{xz} 3d _{x²-y²} , 3d _{z²}
•	•	•	•	•
•	•	•	•	•
•	•	•	•	•

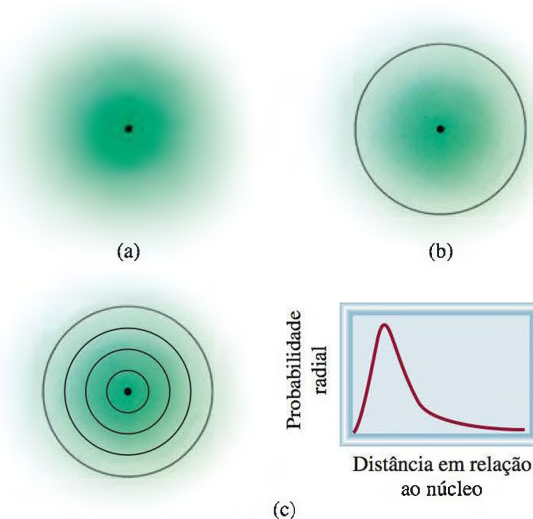
Uma subcamada s tem um orbital, uma subcamada p tem três orbitais e uma subcamada d tem cinco orbitais.

distribuição da densidade eletrônica em um orbital 1s do hidrogênio em função da distância do núcleo. Como se pode ver, a densidade eletrônica diminui rapidamente à medida que a distância aumenta. Podemos dizer que há cerca de 90% de probabilidade de encontrar o elétron dentro de uma esfera de raio 100 pm ($1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$) cercando o núcleo. Assim, podemos representar o orbital 1s traçando um **diagrama de superfície limite** que engloba cerca de 90% da densidade eletrônica total em um orbital, conforme a Figura 7.18(b). Um orbital 1s representado desta maneira é uma esfera.

A Figura 7.19 mostra os diagramas de superfície limite para os orbitais 1s, 2s e 3s do hidrogênio. Todos os orbitais s são esféricos, mas diferem no tamanho que aumenta à medida que o número quântico principal também aumenta. Apesar de nesta representação se perderem os detalhes da variação da densidade eletrônica dentro de cada superfície limite, não há grandes desvantagens. Para nós, as características mais importantes dos orbitais atômicos são as suas formas e dimensões *relativas*, que são adequadamente representadas pelos diagramas de superfície limite.

Orbitais p. Não devemos esquecer que os orbitais p começam com o número quântico principal $n = 2$. Se $n = 1$, então o número quântico de momento angular ℓ pode apenas assumir o valor zero; por conseguinte, há apenas um orbital

Figura 7.18 (a) Distribuição da densidade eletrônica no orbital 1s do hidrogênio. A densidade eletrônica diminui rapidamente à medida que a distância em relação ao núcleo aumenta. (b) Diagrama de superfície limite do orbital 1s do hidrogênio. (c) Um modo mais realista de visualizar a distribuição de densidade eletrônica é dividir o orbital 1s em camadas estreitas concêntricas. A representação da probabilidade de encontrar o elétron em cada camada, denominada probabilidade radial, em função da distância em relação ao núcleo mostra um máximo situado a 52,9 pm. É interessante notar que esse valor de distância é igual ao raio da órbita mais interna no modelo de Bohr.



1s. Como vimos anteriormente, quando $\ell = 1$, o número quântico magnético m_ℓ pode ter os valores $-1, 0$ e 1 . Começando com $n = 2$ e $\ell = 1$, temos então três orbitais $2p$: $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ (Figura 7.20). As letras subscritas indicam os eixos ao longo dos quais os orbitais estão orientados. Estes três orbitais p são idênticos no tamanho, na forma e na energia; diferem uns dos outros apenas na orientação. Note, contudo, que não há uma relação simples entre os valores de m_ℓ e as direções x , y e z . Neste contexto, basta apenas recordar que, como há três valores possíveis para m_ℓ , há três orbitais p com orientações diferentes.

Os diagramas de superfície limite dos orbitais p na Figura 7.20 mostram que cada orbital p pode ser visto como dois lóbulos em lados opostos do núcleo. Tal como os orbitais s , os orbitais p aumentam de tamanho no sentido dos orbitais $2p$ para $3p$, $4p$ e assim sucessivamente.

Orbitais d e outros orbitais de maior energia. Quando $\ell = 2$, há cinco valores de m_ℓ que correspondem a cinco orbitais d . O valor mais baixo de n para um orbital d é 3. Visto que ℓ nunca pode ser maior do que $n - 1$, quando $n = 3$ e $\ell = 2$, temos cinco orbitais $3d$ ($3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$, $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2}$), apresentados na Figura 7.21. Como no caso dos orbitais p , as diferentes orientações dos orbitais d correspondem a diferentes valores de m_ℓ , mas novamente não há uma correspondência direta entre uma dada orientação e um valor particular de m_ℓ . Todos os orbitais $3d$ em um átomo têm a mesma energia. Os orbitais d nos quais n é superior a 3 ($4d$, $5d$, ...) têm formas semelhantes.

Os orbitais que têm energias mais elevadas do que os orbitais d são designados por f , g , ... e assim sucessivamente. Os orbitais f são importantes quando se considera o comportamento de elementos com números atômicos maiores do que 57, mas as suas formas são difíceis de representar. Em química geral não consideramos orbitais com valores de ℓ maiores do que 3 (os orbitais g e seguintes).

Os Exemplos 7.7 e 7.8 ilustram a caracterização dos orbitais com números quânticos e o cálculo do número de orbitais associados a um dado número quântico principal.

Exemplo 7.7

Indique os valores de n , ℓ e m_ℓ para os orbitais na subcamada $4d$.

Estratégia Quais são as relações entre n , ℓ e m_ℓ ? O que representam “4” e “d” em $4d$?

Resolução Como vimos anteriormente, o número dado na designação da subcamada é o número quântico principal, portanto, neste caso, $n = 4$. A letra indica o tipo do orbital. Visto que se trata de orbitais d , então $\ell = 2$. Os valores de m_ℓ podem variar de $-\ell$ a ℓ . Assim, m_ℓ pode ser $-2, -1, 0, 1$ ou 2 .

Verificação Os valores de n e ℓ são fixos para $4d$, mas m_ℓ pode ter um dos cinco valores, que correspondem a cinco orbitais d .

Exercício Indique os valores dos números quânticos associados aos orbitais na subcamada $3p$.

Os orbitais que têm o mesmo nível de energia denominam-se orbitais degenerados.

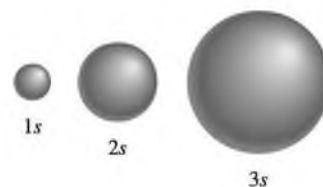


Figura 7.19 Diagramas de superfície limite dos orbitais $1s$, $2s$ e $3s$ do hidrogênio. Cada esfera contém cerca de 90% da densidade eletrônica total. Todos os orbitais s são esféricos. O tamanho de um orbital é aproximadamente proporcional a n^2 , em que n é o número quântico principal.

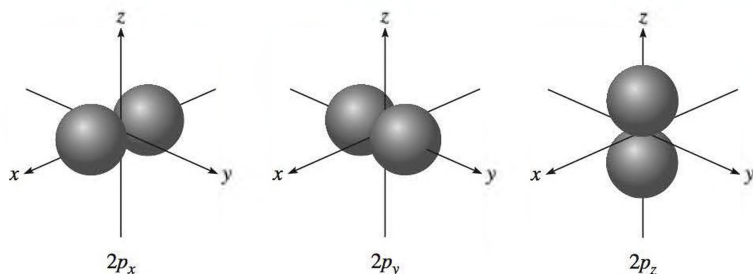


Figura 7.20 Os diagramas de superfície limite dos três orbitais $2p$. Estes orbitais têm a mesma forma e energia, mas as suas orientações são diferentes. Os orbitais p de números quânticos principais superiores têm formas semelhantes.

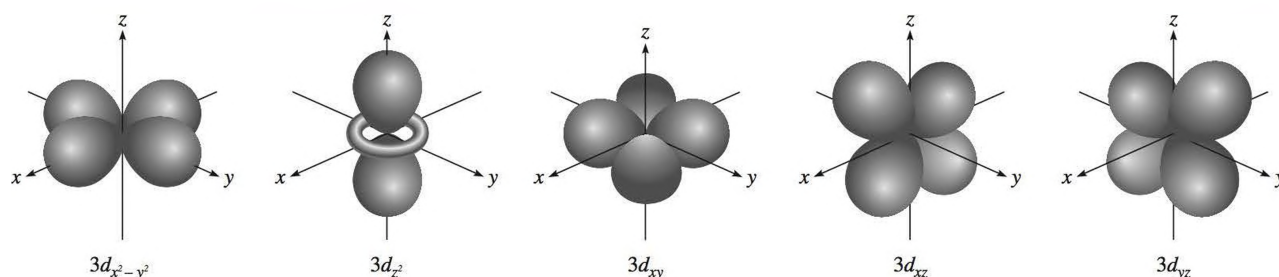


Figura 7.21 Diagramas de superfície limite dos cinco orbitais $3d$. Apesar de o orbital $3d_{z^2}$ ter uma forma diferente, é equivalente aos outros quatro orbitais em todos os outros aspectos. Os orbitais d com números quânticos superiores têm formas semelhantes.

Exemplo 7.8

Qual é o número total de orbitais associados ao número quântico principal $n = 3$?

Estratégia Para calcular o número total de orbitais para um dado valor de n , precisamos escrever em primeiro lugar os valores possíveis de ℓ . Então, determinamos quantos valores de m_ℓ estão associados a cada valor de ℓ . O número total de orbitais é igual à soma de todos os valores de m_ℓ .

Resolução Para $n = 3$, os valores possíveis de ℓ são 0, 1 e 2. Assim, há um orbital $3s$ ($n = 3$, $\ell = 0$ e $m_\ell = 0$), três orbitais $3p$ ($n = 3$, $\ell = 1$ e $m_\ell = -1, 0, 1$) e cinco orbitais $3d$ ($n = 3$, $\ell = 2$ e $m_\ell = -2, 1, 0, 1, 2$). O número total é $1 + 3 + 5 = 9$.

Verificação O número total de orbitais para um dado valor de n é n^2 . Assim, temos $3^2 = 9$. É possível provar a validade desta relação?

Exercício Qual é o número total de orbitais associados ao número quântico principal $n = 4$?

Problema semelhante: 7.62.

Revisão de conceitos

Por que não é possível ter um orbital $2d$ mas é possível um orbital $3d$?

Energias dos orbitais

Agora que já temos alguns conhecimentos das formas e dos tamanhos dos orbitais atômicos, podemos nos debruçar sobre as suas energias relativas e de que forma os níveis de energia afetam a distribuição dos elétrons nos átomos.

De acordo com a Equação (7.5), a energia de um elétron em um átomo de hidrogênio é determinada apenas pelo seu número quântico principal. Assim, as energias dos orbitais do hidrogênio aumentam do seguinte modo (Figura 7.22):

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \dots$$

Apesar de as distribuições da densidade eletrônica serem diferentes nos orbitais $2s$ e $2p$, o elétron do hidrogênio tem a mesma energia quer se encontre no orbital $2s$ ou $2p$. O orbital $1s$ do átomo de hidrogênio corresponde à condição mais estável, ou seja, o estado fundamental. Um elétron que reside neste orbital está ligado mais fortemente ao núcleo, já que, em média, se encontra mais perto do núcleo. Um elétron do átomo de hidrogênio nos orbitais $2s$ ou $2p$ ou acima está em um estado excitado.

O panorama energético é mais complexo para átomos polieletrônicos. A energia de um elétron nesses átomos depende do seu número quântico de mo-

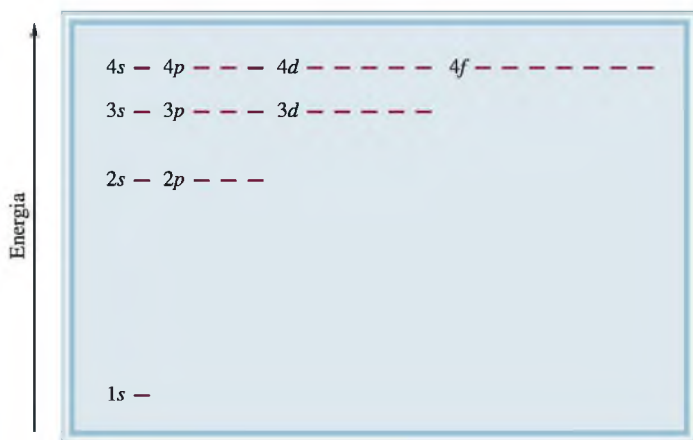


Figura 7.22 Níveis energéticos dos orbitais em um átomo de hidrogênio. Cada pequena linha horizontal representa um orbital. Os orbitais com o mesmo número quântico principal (n) têm a mesma energia.

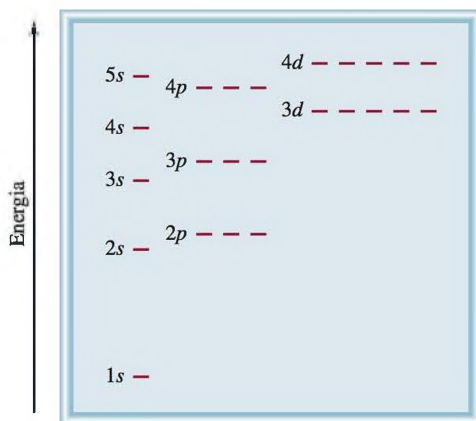


Figura 7.23 Níveis energéticos dos orbitais em um átomo polieletrônico. Note que o nível de energia depende tanto dos valores de n quanto dos valores de ℓ .

mento angular, bem como do seu número quântico principal (Figura 7.23). Para átomos polieletrônicos, o nível de energia $3d$ é muito próximo do nível de energia $4s$. No entanto, a energia total de um átomo depende não só do somatório das energias dos orbitais, mas também da energia de repulsão entre os elétrons que se encontram nesses orbitais (cada orbital pode conter até dois elétrons, como veremos na Seção 7.8). Como resultado, a energia total de um átomo é inferior quando a subcamada $4s$ é preenchida antes da subcamada $3d$. A Figura 7.24 descreve a ordem pela qual os orbitais são preenchidos em um átomo polieletrônico. Consideraremos exemplos específicos na Seção 7.8.

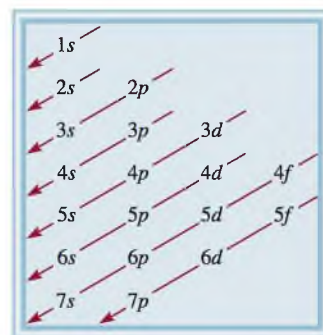


Figura 7.24 Ordem pela qual as subcamadas atômicas são preenchidas em um átomo polieletrônico. Começar pelo orbital $1s$ e progredir seguindo a direção das setas: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < \dots$

7.8 Configuração eletrônica

Os quatro números quânticos n , ℓ , m_ℓ e m_s permitem caracterizar completamente um elétron em qualquer átomo. Podemos olhar o conjunto dos quatro números quânticos como o “endereço” do elétron em um átomo, assim como o nome de uma rua, a cidade, o estado e o código postal especificam o endereço de um indivíduo. Por exemplo, os quatro números quânticos para um orbital eletrônico $2s$ são $n = 2$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ e $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Não é conveniente escrever todos os números quânticos individuais, assim, usamos a notação simplificada (n, ℓ, m_ℓ, m_s) . Para o exemplo anterior, os números quânticos são $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$ ou $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$.

– $\frac{1}{2}$). O valor de m_s não afeta a energia, o tamanho, a forma ou a orientação de um orbital, mas determina o arranjo dos elétrons em um orbital.

O Exemplo 7.9 mostra como se atribuem os números quânticos a um elétron em um orbital.

Exemplo 7.9

Escreva os quatro números quânticos para um elétron em um orbital $3p$.

Estratégia O que representam “3” e “p” em 3p? Quantos orbitais (valores de m_ℓ) há em uma subcamada 3p? Quais são os valores possíveis do número quântico de spin eletrônico?

Resolução Para começar, sabemos que o número quântico principal n é 3 e que o número quântico de momento angular ℓ deve ser 1 (porque estamos na presença de um orbital p).

Para $\ell = 1$, há três valores de m_ℓ dados por $-1, 0$ e 1 . Visto que o número quântico de spin eletrônico m_s pode ser $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, concluímos que há seis maneiras possíveis para designar o elétron usando a notação (n, ℓ, m_ℓ, m_s) :

$$\begin{array}{ll} (3, 1, -1, +\frac{1}{2}) & (3, 1, -1, -\frac{1}{2}) \\ (3, 1, 0, +\frac{1}{2}) & (3, 1, 0, -\frac{1}{2}) \\ (3, 1, 1, +\frac{1}{2}) & (3, 1, 1, -\frac{1}{2}) \end{array}$$

Verificação Nestas seis representações vemos que os valores de n e ℓ são constantes, mas os valores de m_i e m_r podem variar.

Exercício Escreva os quatro números quânticos para um elétron em um orbital $4d$.

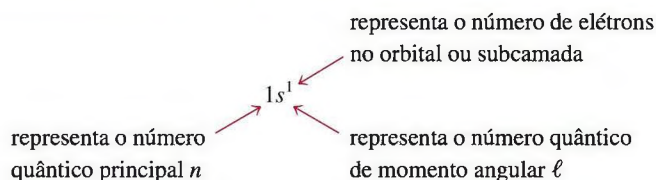
Problema semelhante: 7.58.

 Animação

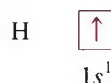
[illegible]

O átomo de hidrogênio é um sistema particularmente simples porque contém apenas um elétron. O elétron pode residir em um orbital $1s$ (o estado fundamental) ou encontrar-se em algum orbital de energia mais elevada (um estado excitado). Para compreender o comportamento eletrônico de átomos polieletrônicos, temos de conhecer a **configuração eletrônica** do átomo, isto é, *como os elétrons estão distribuídos nos vários orbitais atômicos*. Usaremos os primeiros 10 elementos (do hidrogênio ao neônio) para ilustrar as regras para escrever as configurações eletrônicas para os átomos no *estado fundamental*. (A Seção 7.9 descreverá como essas regras podem ser aplicadas aos demais elementos da Tabela Periódica.) Recorde-se de que o número de elétrons em um átomo é igual ao seu número atômico Z .

A Figura 7.22 indica que o elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio deve estar no orbital $1s$, de modo que a sua configuração eletrônica é $1s^1$:



A configuração eletrônica também pode ser representada por um *diagrama de orbitais* (representação usando caixas) que mostra o spin do elétron (ver Figura 7.16):

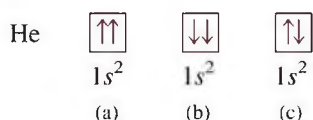


A seta para cima representa um dos possíveis movimentos de spin do elétron. (Alternativamente, podíamos ter representado o elétron com a seta para baixo.) A caixa representa um orbital atômico.

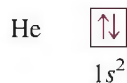
Recorde-se de que a direção do spin eletrônico não tem efeito na energia do elétron.

Princípio de exclusão de Pauli

Para determinar as configurações eletrônicas de átomos polieletrônicos, usamos o **princípio de exclusão de Pauli**.¹³ Este princípio estabelece que *nenhum par de elétrons em um átomo pode ter o mesmo conjunto de quatro números quânticos iguais*. Se dois elétrons em um átomo têm os mesmos valores de n , ℓ e m_ℓ (isto é, estes dois elétrons estão no *mesmo* orbital atômico), então têm de ter valores diferentes de m_s . Em outras palavras, apenas dois elétrons podem ocupar o mesmo orbital e estes elétrons têm de ter spins opostos. Consideremos o átomo de hélio, que tem dois elétrons. As três maneiras possíveis de colocar dois elétrons no orbital $1s$ são as seguintes:



Os diagramas (a) e (b) não estão de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Em (a), ambos os elétrons têm o mesmo spin (seta para cima) e teriam os mesmos números quânticos $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$; em (b), ambos os elétrons têm o mesmo spin (seta para baixo) e teriam os números quânticos $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$. Apenas a configuração (c) é fisicamente aceitável, visto que um dos elétrons tem os números quânticos $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$ e o outro tem $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$. Assim, o átomo de hélio tem a seguinte configuração:



Note que $1s^2$ lê-se “um s dois” e não “um s ao quadrado”.

Os elétrons que têm spins opostos são ditos emparelhados. No átomo de hélio, $m_s = +\frac{1}{2}$ para um elétron e $m_s = -\frac{1}{2}$ para o outro.

Diamagnetismo e paramagnetismo

O princípio de exclusão de Pauli é um dos princípios fundamentais da mecânica quântica e pode ser comprovado a partir de uma simples observação. Se os dois elétrons no orbital $1s$ do átomo de hélio tivessem spins iguais ou paralelos ($\uparrow\uparrow$ ou $\downarrow\downarrow$), os seus campos magnéticos efetivos se reforçariam entre si [Figura 7.25(a)].

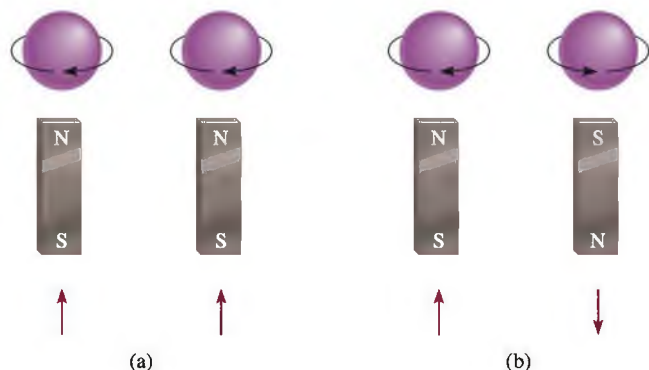


Figura 7.25 Os spins (a) paralelos e (b) antiparalelos de dois elétrons. Em (a) os dois campos magnéticos reforçam-se mutuamente. Em (b) os dois campos magnéticos anulam-se.

¹³ Wolfgang Pauli (1900-1958). Físico austríaco. Um dos fundadores da mecânica quântica, recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1945.

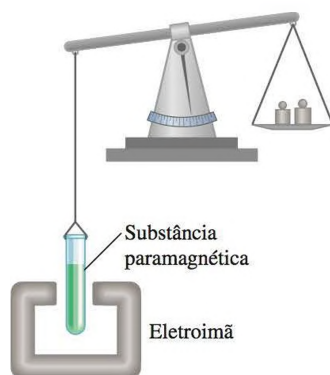
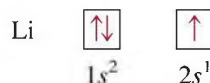


Figura 7.26 Primeiro a substância paramagnética foi pesada em uma balança, na ausência de um campo magnético. Quando o eletroímã é ativado, o ponto de equilíbrio é deslocado porque o tubo com a amostra é puxado para o campo magnético. Conhecendo a concentração e a massa adicional necessária para restabelecer o equilíbrio, é possível calcular o número de elétrons desemparelhados na amostra.

Tal arranjo tornaria o hélio gasoso paramagnético. As substâncias **paramagnéticas** são aquelas que *contêm spins desemparelhados e são atraídas por um ímã*. Por outro lado, se os spins eletrônicos estão emparelhados, ou antiparalelos entre si ($\uparrow\downarrow$ ou $\downarrow\uparrow$), os efeitos magnéticos anulam-se [Figura 7.25(b)]. As substâncias **diamagnéticas** não contêm spins desemparelhados e são levemente repelidas por um ímã.

As medidas das propriedades magnéticas fornecem a evidência mais direta das configurações eletrônicas dos elementos. Os avanços na construção de instrumentos nos últimos 30 anos permitem determinar o número de elétrons desemparelhados em um dado átomo (Figura 7.26). Observa-se, experimentalmente, que o átomo de hélio no estado fundamental não possui um campo magnético efetivo. Assim, os dois elétrons no orbital $1s$ têm de estar emparelhados de acordo com o princípio de exclusão de Pauli e o hélio gasoso é diamagnético. Uma regra útil é que qualquer átomo com um número *ímpar* de elétrons tem sempre um ou mais elétrons desemparelhados porque é necessário um número par de elétrons para um emparelhamento completo. Por outro lado, átomos contendo um número par de elétrons podem ou não ter spins desemparelhados. Veremos a razão deste comportamento mais adiante.

Em outro exemplo, consideremos o átomo de lítio ($Z = 3$), que tem três elétrons. O terceiro elétron não pode ir para o orbital $1s$ porque teria inevitavelmente os mesmos quatro números quânticos do que um dos dois primeiros elétrons. Por conseguinte, este elétron “entra” no orbital seguinte (energeticamente superior), que é o orbital $2s$ (ver Figura 7.23). A configuração eletrônica do lítio é $1s^2 2s^1$ e o seu diagrama de orbitais é



O átomo de lítio contém um elétron desemparelhado e, portanto, é paramagnético.

Efeito de blindagem em átomos polieletrônicos

Experimentalmente, observa-se que, em um átomo polieletrônico, o orbital $2s$ está em um nível de energia mais baixo do que o orbital $2p$. Por quê? Comparando as configurações eletrônicas $1s^2 2s^1$ e $1s^2 2p^1$, notamos que, em ambos os casos, o orbital $1s$ está preenchido com dois elétrons. A Figura 7.27 mostra os gráficos da probabilidade radial para os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$. Visto que os orbitais $2s$ e $2p$ são maiores do que o orbital $1s$, um elétron em qualquer um daqueles orbitais passará mais tempo longe do núcleo do que um elétron no orbital $1s$. Assim, podemos pensar em um elétron $2s$ ou $2p$ como estando parcialmente “blindado” da força atrativa do núcleo pelos elétrons $1s$. A consequência importante do efeito de blindagem é que este *reduz* a atração eletrostática entre os prótons no núcleo e o elétron no orbital $2s$ ou $2p$.

A forma como a densidade eletrônica varia à medida que nos afastamos do núcleo depende do tipo de orbital. Embora um elétron $2s$ passe a maior parte do tempo (em média) ligeiramente mais afastado do núcleo do que o elétron $2p$, a densidade eletrônica perto do núcleo é na verdade maior para o elétron $2s$ (ver o pequeno máximo para o elétron $2s$ na Figura 7.27). Por esta razão, o orbital $2s$ diz-se mais “penetrante” do que o orbital $2p$. Por conseguinte, um elétron $2s$ é menos blindado pelos elétrons $1s$ e mais fortemente atraído pelo núcleo. De fato, para o mesmo número quântico principal n , o poder penetrante diminui à medida que aumenta o número quântico de momento angular ℓ , ou

$$s > p > d > f > \dots$$

Como a estabilidade de um elétron é determinada pela força com que o núcleo o atrai, então um elétron $2s$ terá menor energia do que um elétron $2p$. Dito de outra

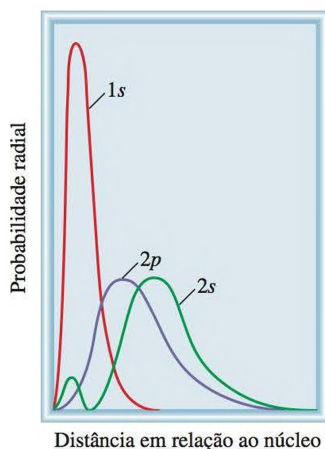
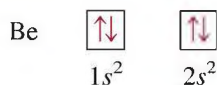


Figura 7.27 Probabilidade radial (ver Figura 7.18) para as orbitais $1s$, $2s$ e $2p$. Os elétrons $1s$ blindam efetivamente os elétrons $2s$ e $2p$ do efeito do núcleo. A orbital $2s$ é mais penetrante do que a orbital $2p$.

maneira, menos energia é requerida para remover um elétron $2p$ do que um elétron $2s$ porque um elétron $2p$ não está tão fortemente preso ao núcleo. O átomo de hidrogênio tem apenas um elétron e, portanto, não apresenta o efeito de blindagem.

Continuando a nossa discussão dos átomos dos primeiros 10 elementos, vamos para o próximo, o berílio ($Z = 4$). A configuração eletrônica do estado fundamental do berílio é $1s^2 2s^2$ ou



O berílio é diamagnético, conforme esperado.

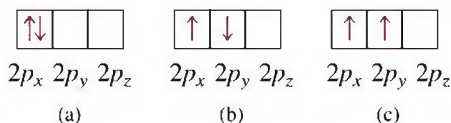
A configuração eletrônica do boro ($Z = 5$) é $1s^2 2s^2 2p^1$ ou



Note que o elétron desemparelhado pode estar no orbital $2p_x$, $2p_y$ ou $2p_z$. A escolha é completamente arbitrária porque os três orbitais p são equivalentes em energia. Como o diagrama mostra, o boro é paramagnético.

Regra de Hund

A configuração eletrônica do carbono ($Z = 6$) é $1s^2 2s^2 2p^2$. As representações seguintes mostram as diferentes maneiras de distribuir dois elétrons entre três orbitais p :



Nenhum dos três arranjos viola o princípio de exclusão de Pauli, de modo que temos de determinar qual deles dará a maior estabilidade. A resposta é dada pela **regra de Hund**¹⁴, que estabelece que *o arranjo mais estável dos elétrons em subcamadas é aquele que contém o maior número de spins paralelos*. O arranjo apresentado em (c) satisfaz esta condição. Tanto em (a) como em (b) os dois spins anulam-se mutuamente. Assim, o diagrama de orbitais do carbono é



Podemos perceber qualitativamente por que (c) é preferível a (a). Em (a), os dois elétrons estão no mesmo orbital $2p_x$, e a sua proximidade resulta em uma maior repulsão mútua do que quando eles ocupam dois orbitais diferentes, por exemplo, $2p_x$ e $2p_y$. A escolha de (c) em vez de (b) é mais sutil, mas pode ser justificada teoricamente. O fato de os átomos de carbono terem dois elétrons desemparelhados está de acordo com a regra de Hund.

A configuração eletrônica do nitrogênio ($Z = 7$) é $1s^2 2s^2 2p^3$:



Novamente, a regra de Hund impõe que todos os elétrons $2p$ tenham spins paralelos entre si; o átomo de nitrogênio contém três elétrons desemparelhados.

¹⁴ Frederick Hund (1896-1997). Físico alemão. O seu trabalho centrou-se principalmente na mecânica quântica. Ajudou também a desenvolver a teoria dos orbitais moleculares das ligações químicas.

A configuração eletrônica do oxigênio ($Z = 8$) é $1s^2 2s^2 2p^4$. Um átomo de oxigênio tem dois elétrons desemparelhados:

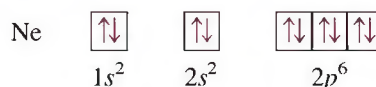


A configuração eletrônica do flúor ($Z = 9$) é $1s^2 2s^2 2p^5$. Os nove elétrons estão dispostos da seguinte maneira:



O átomo de flúor tem um elétron desemparelhado.

No neônio ($Z = 10$), a subcamada $2p$ está completamente preenchida. A configuração eletrônica do neônio é $1s^2 2s^2 2p^6$ e todos os elétrons estão emparelhados, conforme o diagrama seguinte:



O neônio gasoso deve ser diamagnético e a observação experimental comprova esta previsão.

Regras para distribuir os elétrons pelos orbitais atômicos

Com base nos exemplos anteriores, formulamos algumas regras para determinar o número máximo de elétrons que podem ser atribuídos às várias subcamadas e orbitais para um dado valor de n :

1. Cada camada ou nível principal de número quântico n contém n subcamadas. Por exemplo, se $n = 2$, então há duas subcamadas (dois valores de ℓ) com os números quânticos de momento angular 0 e 1.
2. Cada subcamada de número quântico ℓ contém $(2\ell + 1)$ orbitais. Por exemplo, se $\ell = 1$, então há três orbitais p .
3. Não é possível colocar mais do que dois elétrons em cada orbital. Assim, o número máximo de elétrons é simplesmente o dobro do número de orbitais que são utilizados.
4. Um modo rápido de determinar o número máximo de elétrons que um átomo pode ter em um nível principal n é usar a fórmula $2n^2$.

Os Exemplos 7.10 e 7.11 ilustram o procedimento para calcular o número de elétrons em orbitais e caracterizar os elétrons com os quatro números quânticos.

Exemplo 7.10

Qual é o número máximo de elétrons que pode estar presente no nível principal com $n = 3$?

Estratégia Temos o número quântico principal (n), de modo que podemos determinar todos os valores possíveis do número quântico de momento angular (ℓ). A regra anterior mostra que o número de orbitais para cada valor de ℓ é $(2\ell + 1)$. Assim, conseguimos determinar o número total de orbitais. Quantos elétrons cada orbital pode conter?

Resolução Quando $n = 3$, $\ell = 0, 1$ e 2 . O número de orbitais para cada valor de ℓ é dado por

Valor de ℓ	Número de orbitais ($2\ell + 1$)
0	1
1	3
2	5

O número total de orbitais é nove. Visto que cada orbital pode acomodar dois elétrons, o número máximo de elétrons nos orbitais é $2 \times 9 = 18$.

Verificação Se usarmos a fórmula (n^2) no Exemplo 7.8, o número total de orbitais é 3^2 e o número total de elétrons é $2(3^2)$ ou 18. Em geral, o número de elétrons em um nível principal de energia n é $2n^2$.

Exercício Calcule o número total de elétrons que pode estar presente no nível principal com $n = 4$.

Problemas semelhantes: 7.64, 7.65.

Exemplo 7.11

Um átomo de oxigênio tem um total de oito elétrons. Escreva os quatro números quânticos para cada um dos oito elétrons no estado fundamental.

Estratégia Começamos com $n = 1$ e continuamos a preencher os orbitais pela ordem indicada na Figura 7.24. Para cada valor de n determinamos os valores possíveis de ℓ . Para cada valor de ℓ , atribuímos os valores possíveis de m_ℓ . Podemos colocar os elétrons nos orbitais de acordo com o princípio da exclusão de Pauli e a regra de Hund.

Resolução Começamos com $n = 1$, então $\ell = 0$, uma subcamada correspondendo ao orbital $1s$. Este orbital pode acomodar um total de dois elétrons. A seguir, $n = 2$ e ℓ pode ser 0 ou 1. A subcamada $\ell = 0$ contém um orbital $2s$, que pode acomodar dois elétrons. Os quatro elétrons restantes são colocados na subcamada $\ell = 1$, que contém três orbitais $2p$. O diagrama de orbitais é



Os resultados estão resumidos na tabela a seguir:

Elétron	n	ℓ	m_ℓ	m_s	Orbital
1	1	0	0	$+\frac{1}{2}$	$1s$
2	1	0	0	$-\frac{1}{2}$	
3	2	0	0	$+\frac{1}{2}$	$2s$
4	2	0	0	$-\frac{1}{2}$	
5	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
6	2	1	0	$+\frac{1}{2}$	
7	2	1	1	$+\frac{1}{2}$	
8	2	1	1	$-\frac{1}{2}$	

Claro que a colocação do oitavo elétron no orbital classificado com $m_\ell = 1$ é completamente arbitrária. Seria igualmente correto classificá-lo como $m_\ell = 0$ ou $m_\ell = -1$.

Exercício Escreva o conjunto completo dos números quânticos para cada um dos elétrons do boro (B).

Problema semelhante: 7.91.

Neste ponto, vamos resumir o que a análise dos 10 primeiros elementos revelou sobre as configurações dos elétrons no estado fundamental e as propriedades dos elétrons nos átomos:

1. Dois elétrons no mesmo átomo não podem ter os mesmos quatro números quânticos. Este é o princípio de exclusão de Pauli.
2. Cada orbital pode ser ocupado por um máximo de dois elétrons. Eles devem ter *spins* opostos ou números quânticos de *spin* eletrônicos diferentes.
3. O arranjo mais estável de elétrons em uma subcamada é aquele que tiver o maior número de *spins* paralelos. Esta é a regra de Hund.
4. Átomos em que um ou mais elétrons estão desemparelhados são paramagnéticos. Átomos em que todos os *spins* dos elétrons estão emparelhados são diamagnéticos.
5. Em um átomo de hidrogênio, a energia do elétron depende apenas do seu número quântico n principal. Em um átomo polieletrônico, a energia de um elétron depende tanto de n como do seu número quântico de momento angular ℓ .
6. Em um átomo polieletrônico, as subcamadas são preenchidas na ordem mostrada na Figura 7.24.
7. Para elétrons com número quântico principal idêntico, o seu poder de penetração, ou de proximidade ao núcleo, diminui na ordem $s > p > d > f$. Isso significa que, por exemplo, será necessária mais energia para separar um elétron $3s$ de um átomo polieletrônico do que para remover um elétron $3p$.

Revisão de conceitos

A configuração eletrônica no estado fundamental de um átomo é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Qual dos quatro números quânticos será o mesmo para os três elétrons $3p$?

A palavra alemã "Aufbau" significa "construção".

Os gases nobres.

7.9 Princípio de preenchimento

Nesta seção estenderemos as regras usadas na escrita das configurações eletrônicas dos 10 primeiros elementos aos demais elementos. Este processo é baseado no princípio de preenchimento (também designado por princípio de construção ou de Aufbau). O **princípio de preenchimento** postula que, *à medida que os prótons são adicionados ao núcleo, um por um, para formar os elementos, os elétrons são, de forma semelhante, adicionados aos orbitais atômicos*. Como veremos mais adiante, o conhecimento das configurações eletrônicas ajuda a compreender e a prever as propriedades dos elementos e a explicar por que a Tabela Periódica funciona tão bem.

A Tabela 7.3 mostra as configurações eletrônicas no estado fundamental dos elementos desde H ($Z = 1$) até Cn ($Z = 112$). As configurações eletrônicas de todos os elementos, exceto o hidrogênio e o hélio, são representadas por um **cerne de gás nobre**, que *apresenta entre colchetes o elemento gás nobre que precede o elemento considerado*, seguido dos símbolos correspondentes às subcamadas mais elevadas preenchidas das camadas mais externas. Note que as configurações eletrônicas das subcamadas mais elevadas preenchidas nas camadas mais externas do elemento sódio ($Z = 11$) até o argônio ($Z = 18$) seguem um modelo semelhante às do lítio ($Z = 3$) até o neônio ($Z = 10$).

Tabela 7.3 As configurações eletrônicas dos elementos no estado fundamental*

Número atômico	Símbolo	Configuração eletrônica	Número atômico	Símbolo	Configuração eletrônica	Número atômico	Símbolo	Configuração eletrônica
1	H	$1s^1$	39	Y	$[\text{Kr}]5s^2 4d^1$	77	Ir	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^7$
2	He	$1s^2$	40	Zr	$[\text{Kr}]5s^2 4d^2$	78	Pt	$[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^9$
3	Li	$[\text{He}]2s^1$	41	Nb	$[\text{Kr}]5s^1 4d^4$	79	Au	$[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10}$
4	Be	$[\text{He}]2s^2$	42	Mo	$[\text{Kr}]5s^1 4d^5$	80	Hg	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$
5	B	$[\text{He}]2s^2 2p^1$	43	Tc	$[\text{Kr}]5s^2 4d^5$	81	Tl	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$
6	C	$[\text{He}]2s^2 2p^2$	44	Ru	$[\text{Kr}]5s^1 4d^7$	82	Pb	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$
7	N	$[\text{He}]2s^2 2p^3$	45	Rh	$[\text{Kr}]5s^1 4d^8$	83	Bi	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$
8	O	$[\text{He}]2s^2 2p^4$	46	Pd	$[\text{Kr}]4d^{10}$	84	Po	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$
9	F	$[\text{He}]2s^2 2p^5$	47	Ag	$[\text{Kr}]5s^1 4d^{10}$	85	At	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$
10	Ne	$[\text{He}]2s^2 2p^6$	48	Cd	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10}$	86	Rn	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$
11	Na	$[\text{Ne}]3s^1$	49	In	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^1$	87	Fr	$[\text{Rn}]7s^1$
12	Mg	$[\text{Ne}]3s^2$	50	Sn	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^2$	88	Ra	$[\text{Rn}]7s^2$
13	Al	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	51	Sb	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^3$	89	Ac	$[\text{Rn}]7s^2 6d^1$
14	Si	$[\text{Ne}]3s^2 3p^2$	52	Te	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^4$	90	Th	$[\text{Rn}]7s^2 6d^2$
15	P	$[\text{Ne}]3s^2 3p^3$	53	I	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^5$	91	Pa	$[\text{Rn}]7s^2 5f^2 6d^1$
16	S	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4$	54	Xe	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^6$	92	U	$[\text{Rn}]7s^2 5f^3 6d^1$
17	Cl	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5$	55	Cs	$[\text{Xe}]6s^1$	93	Np	$[\text{Rn}]7s^2 5f^4 6d^1$
18	Ar	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$	56	Ba	$[\text{Xe}]6s^2$	94	Pu	$[\text{Rn}]7s^2 5f^6$
19	K	$[\text{Ar}]4s^1$	57	La	$[\text{Xe}]6s^2 5d^1$	95	Am	$[\text{Rn}]7s^2 5f^7$
20	Ca	$[\text{Ar}]4s^2$	58	Ce	$[\text{Xe}]6s^2 4f^1 5d^1$	96	Cm	$[\text{Rn}]7s^2 5f^7 6d^1$
21	Sc	$[\text{Ar}]4s^2 3d^1$	59	Pr	$[\text{Xe}]6s^2 4f^3$	97	Bk	$[\text{Rn}]7s^2 5f^9$
22	Ti	$[\text{Ar}]4s^2 3d^2$	60	Nd	$[\text{Xe}]6s^2 4f^4$	98	Cf	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{10}$
23	V	$[\text{Ar}]4s^2 3d^3$	61	Pm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^5$	99	Es	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{11}$
24	Cr	$[\text{Ar}]4s^1 3d^5$	62	Sm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^6$	100	Fm	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{12}$
25	Mn	$[\text{Ar}]4s^2 3d^5$	63	Eu	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7$	101	Md	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{13}$
26	Fe	$[\text{Ar}]4s^2 3d^6$	64	Gd	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7 5d^1$	102	No	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14}$
27	Co	$[\text{Ar}]4s^2 3d^7$	65	Tb	$[\text{Xe}]6s^2 4f^9$	103	Lr	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^1$
28	Ni	$[\text{Ar}]4s^2 3d^8$	66	Dy	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{10}$	104	Rf	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^2$
29	Cu	$[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$	67	Ho	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{11}$	105	Db	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^3$
30	Zn	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10}$	68	Er	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{12}$	106	Sg	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^4$
31	Ga	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^1$	69	Tm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{13}$	107	Bh	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^5$
32	Ge	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^2$	70	Yb	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14}$	108	Hs	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^6$
33	As	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^3$	71	Lu	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^1$	109	Mt	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^7$
34	Se	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^4$	72	Hf	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^2$	110	Ds	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^8$
35	Br	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^5$	73	Ta	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^3$	111	Rg	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^9$
36	Kr	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^6$	74	W	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^4$	112	Cn	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^{10}$
37	Rb	$[\text{Kr}]5s^1$	75	Re	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^5$			
38	Sr	$[\text{Kr}]5s^2$	76	Os	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^6$			

* O símbolo [He] é denominado de cerne de hélio e representa $1s^2$. [Ne] é denominado de cerne de neônio e representa $1s^2 2s^2 2p^6$. [Ar] é denominado de cerne de X argônio e representa $[\text{Ne}]3s^2 3p^6$. [Kr] é denominado de cerne de criptônio e representa $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} p^6$. [Xe] é denominado de cerne de xenônio e representa $[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^6$. [Rn] é denominado de cerne de radônio e representa $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$.

Como mencionado na Seção 7.7, a subcamada $4s$ é preenchida antes da subcamada $3d$ em um átomo polieletrônico (ver Figura 7.24). Assim, a configuração do potássio ($Z = 19$) é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Visto que $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ é a configuração eletrônica do argônio, podemos simplificar a configuração eletrônica do potássio escrevendo $[\text{Ar}]4s^1$, onde [Ar] representa o “cerne de argônio”. Da mesma forma, podemos escrever a configuração eletrônica do cálcio ($Z = 20$) como

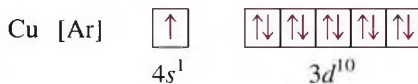
Os metais de transição.

$[\text{Ar}]4s^2$. A colocação do elétron mais externo no orbital $4s$ (em vez do orbital $3d$) do potássio é sustentada por evidências experimentais. A comparação seguinte também sugere que esta é a configuração correta. A química do potássio é muito semelhante à do lítio e à do sódio, os dois primeiros metais alcalinos. O elétron mais externo tanto no lítio como no sódio está em um orbital s (não há qualquer ambiguidade na representação das suas configurações eletrônicas); portanto, é de se esperar que o último elétron do potássio ocupe o orbital $4s$ em vez do orbital $3d$.

Os elementos do escândio ($Z = 21$) ao cobre ($Z = 29$) são metais de transição. Os **metais de transição** têm *subcamadas d não completamente preenchidas ou dão facilmente origem a cátions que têm as subcamadas d não completamente preenchidas*. Considere a primeira série dos metais de transição do escândio ao cobre. Nesta série, elétrons adicionais são colocados nos orbitais $3d$, de acordo com a regra de Hund. Há, no entanto, dois casos que não seguem o padrão regular. A configuração eletrônica do cromo ($Z = 24$) é $[\text{Ar}]4s^1 3d^5$ e não, como seria de se esperar, $[\text{Ar}]4s^2 3d^4$. Da mesma maneira, há uma quebra na regularidade para o cobre, cuja configuração eletrônica é $[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$ em vez de $[\text{Ar}]4s^2 3d^9$. Estas exceções se devem a uma estabilidade ligeiramente maior com subcamadas semipreenchidas ($3d^5$) ou completamente preenchidas ($3d^{10}$). Os elétrons na mesma subcamada (neste caso, os orbitais d) têm a mesma energia, mas distribuições espaciais diferentes. Consequentemente, o efeito de blindagem que cada um exerce sobre os outros é relativamente pequeno e os elétrons são mais atraídos pelo núcleo quando têm configuração $3d^5$. De acordo com a regra de Hund, o diagrama de orbitais para o cromo é



Assim, Cr tem um total de seis elétrons desemparelhados. O diagrama de orbitais para o cobre é



Maior estabilidade é novamente obtida neste caso com o preenchimento completo dos orbitais $3d$. Geralmente, as subcamadas semipreenchidas e completamente preenchidas têm estabilidade extra.

Para os elementos do Zn ($Z = 30$) ao Kr ($Z = 36$), as subcamadas $4s$ e $4p$ podem ser diretamente preenchidas. Com o rubídio ($Z = 37$), os elétrons começam a entrar no nível energético $n = 5$.

As configurações eletrônicas na segunda série dos metais de transição [do ítrio ($Z = 39$) à prata ($Z = 47$)] também apresentam algumas irregularidades, mas não nos preocuparemos com esses detalhes.

O sexto período da Tabela Periódica começa com o cério ($Z = 55$) e o bário ($Z = 56$), cujas configurações eletrônicas são, respectivamente, $[\text{Xe}]6s^1$ e $[\text{Xe}]6s^2$. Em seguida vem o lantânio ($Z = 57$). Da Figura 7.24 seria de se esperar que, após o preenchimento do orbital $6s$, os elétrons adicionais seriam colocados nos orbitais $4f$. Na realidade, as energias dos orbitais $5d$ e $4f$ são muito próximas; de fato, para o lantânio, o orbital $4f$ tem uma energia pouco maior do que o orbital $5d$. Assim, a configuração eletrônica do lantânio é $[\text{Xe}]6s^2 5d^1$ e não $[\text{Xe}]6s^2 4f^1$.

Após o lantânio vêm os 14 elementos denominados **lantânídeos** ou **terras raras** [do cério ($Z = 58$) ao lutécio ($Z = 71$)]. Os metais da série das terras raras têm as subcamadas $4f$ não completamente preenchidas ou dão facilmente origem a cátions que têm as subcamadas $4f$ não completamente preenchidas. Nesta série, os elétrons são adicionados aos orbitais $4f$. Depois da subcamada $4f$ estar



Pontos quânticos

Geralmente consideramos que a cor de uma substância química é uma propriedade intensiva (p. 11), porque a cor não depende da quantidade da substância sendo considerada. Mas como estamos aprendendo neste capítulo, o comportamento “normal” da matéria é muito mais difícil de definir quando adentramos no mundo quântico do muito pequeno.

Os pontos quânticos são pequenos pedaços de matéria, em geral na ordem de meros nanômetros de diâmetro, compostos por um metal ou por um semicondutor (ver na Seção

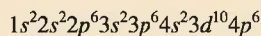
21.3 a descrição de semicondutores). Ao limitar os elétrons a volumes tão reduzidos, as energias permitidas desses elétrons são quantizadas. Portanto, se os pontos quânticos forem excitados para energias mais elevadas, apenas certos comprimentos de onda da luz são emitidos quando os elétrons voltam para os seus estados fundamentais, tal como no caso dos espectros de emissão de átomos. Mas, ao contrário dos átomos, a energia da luz emitida a partir de um ponto quântico pode ser “ajustada” ao variar o tamanho do ponto quântico porque isso



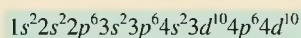
Emissões de soluções dispersas de pontos quânticos de CdSe dispostas da esquerda para a direita, em ordem crescente do diâmetro (2 nm a 7 nm).

(Continuação)

Resolução O paládio tem 46 elétrons. O cerne de gás nobre neste caso é [Kr]. (Kr é o gás nobre no período que precede o paládio.) [Kr] representa



Os 10 elétrons restantes são distribuídos entre os orbitais 4d e 5s. As três escolhas são (1) $4d^{10}$ (2) $4d^9 5s^1$ e (3) $4d^8 5s^2$. Visto que o paládio é diamagnético, todos os elétrons estão emparelhados e a sua configuração eletrônica tem de ser



ou simplesmente [Kr] $4d^{10}$. As configurações em (2) e (3) representam elementos paramagnéticos.

Verificação Para confirmar a resposta, escreva os diagramas orbitais para (1), (2) e (3).

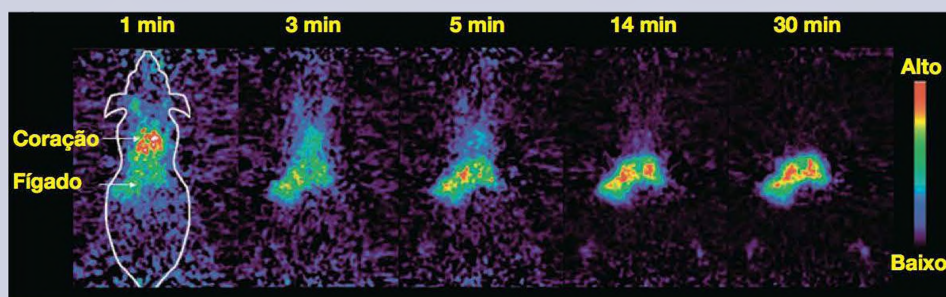
Exercício Escreva a configuração no estado fundamental do fósforo (P).

Problemas semelhantes: 7.87, 7.88.

altera o volume no interior do qual os elétrons estão confinados. Este fenômeno é devido ao comportamento ondulatório dos elétrons e é análogo a uma alteração do tom (frequência) do som emitido por uma corda da guitarra (ver Figura 7.12) quando é pressionada contra o braço do instrumento, encurtando-a. A capacidade para regular a energia da luz emitida por um ponto quântico é notável, sendo possível gerar todo o espectro visível utilizando apenas uma única substância química, bastando para isso variar o diâmetro dos pontos quânticos ao longo de um intervalo de alguns nanômetros.

Além de ilustrar o comportamento quântico da matéria e de permitir que o comportamento seja estudado em escala nanométrica (em oposição a uma escala picométrica ao nível atômico), os pontos quânticos oferecem a grande promessa de aplicações no campo da tecnologia e da medicina. Assim como os materiais semicondutores comuns, os pontos quânticos podem funcionar como LED (diodos emissores de luz) mas, ao contrário destes materiais, os pontos quânticos

emitem luz simetricamente em regiões muito estreitas. Ao combinar três pontos quânticos que emitem luz de cores apropriadas, é possível criar dispositivos que produzem luz branca, com gastos de energia muito menores do que os exigidos pelas lâmpadas incandescentes ou fluorescentes, que implicam uma preocupação ambiental adicional porque contêm mercúrio. Os pontos quânticos também podem ser utilizados para estudar os tecidos biológicos. Além de apresentarem maior estabilidade do que os tradicionais corantes biológicos, a superfície dos pontos quânticos pode ser quimicamente modificada para atingir certas células, como as células cancerosas. Além de permitir a visualização dos tumores, os pontos quânticos modificados têm o potencial de atuar terapeuticamente, quer sendo incorporados nas células cancerosas mais permeáveis e destruindo-as, ou imobilizando agentes antitumor nos pontos quânticos. Outras aplicações potenciais para os pontos quânticos incluem a computação quântica e as células fotovoltaicas para a captação de energia solar.



O coração de um camundongo é visualizado ao injetar pontos quânticos marcados com cobre-64 radioativo na veia no rabo. Ao longo do tempo, os pontos quânticos migram do coração para o fígado.

Revisão de conceitos

Identifique o átomo que tem a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: $[\text{Ar}]4s^23d^6$.

Equações-chave

$$u = \lambda \nu$$

(7.1) Relaciona a velocidade de uma onda com o seu comprimento de onda e frequência.

$$E = h\nu$$

(7.2) Relaciona a energia de um quantum (e de um fóton) com a sua frequência.

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

(7.3) Relaciona a energia de um quantum (e de um fóton) com o seu comprimento de onda.

$$h\nu = EC + EL$$

(7.4) O efeito fotoelétrico.

$$E_n = -R_H \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (7.5) \text{ Energia de um elétron do átomo de hidrogênio no } n\text{ésimo estado.}$$

$$\Delta E = h\nu = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (7.6) \text{ Energia de um fóton absorvido ou emitido quando o elétron transita do estado } n_i \text{ para o estado } n_f.$$

$$\lambda = \frac{h}{mu} \quad (7.7) \text{ Relaciona o comprimento de onda de uma partícula com a sua massa } m \text{ e velocidade } u.$$

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (7.8) \text{ Calcula a incerteza na posição ou no momento de uma partícula.}$$

Resumo de fatos e conceitos

1. A teoria quântica desenvolvida por Planck explica com sucesso a emissão de radiação por sólidos aquecidos. A teoria quântica estabelece que a energia radiante é emitida pelos átomos e moléculas em pequenas quantidades discretas (quanta), em vez de uma gama contínua de energia. Este comportamento é governado pela relação $E = h\nu$, em que E é a energia da radiação, h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação. A energia é sempre emitida em múltiplos inteiros de $h\nu$ ($1 h\nu, 2 h\nu, 3 h\nu, \dots$).
2. Usando a teoria quântica, Einstein resolveu outro mistério da física – o efeito fotoelétrico. Einstein propôs que a luz pode se comportar como um feixe de partículas (fótons).
3. O espectro de linhas do hidrogênio, outro mistério para os físicos do século XIX, também foi explicado aplicando a teoria quântica. Bohr desenvolveu um modelo para o átomo de hidrogênio no qual a energia do seu único elétron está quantizada – limitada a certos valores de energia determinados por um número inteiro, o número quântico principal.
4. Diz-se que um elétron no seu estado de energia mais estável está no estado fundamental e que um elétron em um estado de energia superior ao do seu estado fundamental está em um estado excitado. No modelo de Bohr, um elétron emite um fóton quando retorna de um estado de energia elevado (um estado excitado) para um estado de menor energia (o estado fundamental ou outro estado menos excitado). A liberação de quantidades de energia específicas na forma de fótons explica as linhas do espectro de emissão do hidrogênio.
5. A descrição da luz como onda-partícula proposta por Einstein foi estendida por de Broglie para toda a matéria em movimento. O comprimento de onda de uma partícula em movimento, de massa m e velocidade u , é dado pela equação formulada por de Broglie $\lambda = h/mu$.
6. A equação de Schrödinger descreve os movimentos e energias de partículas submicroscópicas. Esta equação deu origem à mecânica quântica e marcou uma nova era na física.
7. A equação de Schrödinger informa os estados de energia possíveis de um elétron em um átomo de hidrogênio e a probabilidade da sua localização em uma dada região nas proximidades do núcleo. Estes resultados podem ser aplicados com um rigor razoável aos átomos polieletrônicos.
8. Um orbital atômico é uma função (ψ) que define a distribuição da densidade eletrônica (ψ^2) no espaço. Os orbitais são representados pelos diagramas de densidade eletrônica e diagramas de superfície limite.
9. Quatro números quânticos caracterizam cada elétron em um átomo: o número quântico principal n identifica o nível de energia principal, ou camada, do orbital; o número quântico de momento angular ℓ indica a forma do orbital; o número quântico magnético m_ℓ especifica a orientação do orbital no espaço; e o número quântico de spin eletrônico m_s indica o sentido do spin do elétron no seu eixo.
10. O único orbital s em cada nível de energia é esférico e centrado no núcleo. Os três orbitais p estão presentes para $n = 2$ e valores de n mais elevados; cada uma tem dois lóbulos e os pares de lóbulos estão dispostos em ângulo reto uns em relação aos outros. A partir de $n = 3$, há cinco orbitais d com formas e orientações mais complexas.
11. A energia do elétron em um átomo de hidrogênio é determinada unicamente pelo seu número quântico principal. Nos átomos polieletrônicos, o número quântico principal e o número quântico de momento angular determinam a energia de um elétron.
12. Dois elétrons no mesmo átomo não podem ter os quatro números quânticos iguais (o princípio de exclusão de Pauli).
13. O arranjo mais estável dos elétrons em uma subcamada é aquele que tem o número maior de spins paralelos (regra de Hund). Os átomos com um ou mais spins desemparelhados são paramagnéticos. Os átomos em que todos os elétrons estão emparelhados são diamagnéticos.
14. O princípio do preenchimento (ou princípio de Aufbau ou, ainda, princípio da construção) dá uma orientação para a construção dos diagramas de orbitais dos elementos. A Tabela Periódica classifica os elementos de acordo com os seus números atômicos e, portanto, de acordo com as configurações eletrônicas dos seus átomos.

Palavras-chave

Amplitude, p. 277	Efeito fotoelétrico, p. 281	Nó, p. 289	Princípio do preenchimento (ou de Aufbau), p. 310
Átomo polieletrônico, p. 297	Espectro de emissão, p. 284	Números quânticos, p. 297	Quantum, p. 280
Cerne de gás nobre, p. 310	Espectro de linhas, p. 284	Onda, p. 277	Radiação eletromagnética, p. 279
Comprimento de onda, (λ), p. 277	Estado (ou nível) excitado, p. 286	Onda eletromagnética, p. 278	Regra de Hund, p. 307
Configuração eletrônica, p. 304	Estado fundamental, p. 286	Orbital atômico, p. 297	Série das terras raras, p. 312
Densidade eletrônica, p. 297	Fóton, p. 281	Paramagnético, p. 306	Série dos actínídeos, p. 313
Diagrama de superfície limite, p. 300	Frequência (ν), p. 277	Princípio de exclusão de Pauli, p. 305	Série dos lantanídeos (ou terras raras), p. 312
Diamagnético, p. 306	Metais de transição, p. 312	Princípio da incerteza de Heisenberg, p. 295	
	Nível (ou estado) fundamental, p. 286		

Questões e problemas

Teoria quântica e radiação eletromagnética

Questões de revisão

- 7.1 O que é uma onda? Explique os seguintes termos associados às ondas: comprimento de onda, frequência, amplitude.
- 7.2 Quais são as unidades do comprimento de onda e da frequência de ondas eletromagnéticas? Qual é a velocidade da luz em metros por segundo?
- 7.3 Liste os tipos de radiação eletromagnética, começando na radiação com o maior comprimento de onda e terminando na radiação com o menor comprimento de onda.
- 7.4 Diga quais são os valores de comprimento de onda mais alto e mais baixo que delimitam a região visível do espectro eletromagnético.
- 7.5 Resuma a teoria quântica de Planck e explique o que é um quantum. Quais são as unidades da constante de Planck?
- 7.6 Apresente dois exemplos do dia a dia que ilustrem o conceito de quantização.

Problemas

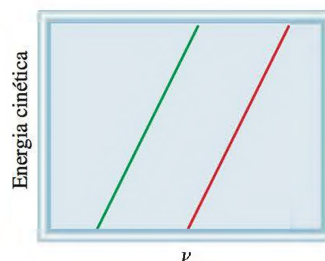
- 7.7 (a) Qual é o comprimento de onda (em nanômetros) da luz com frequência $8,6 \times 10^{13}$ Hz? (b) Qual é a frequência (em Hz) da luz com comprimento de onda 566 nm?
- 7.8 (a) Qual é a frequência da luz com comprimento de onda 456 nm? (b) Qual é o comprimento de onda (em nanômetros) da radiação de frequência $2,45 \times 10^9$ Hz? (Este é o tipo de radiação usado nos fornos de micro-ondas.)
- 7.9 A distância média entre Marte e a Terra é cerca de $2,1 \times 10^8$ km. Quanto tempo as imagens de televisão transmitidas pelo veículo espacial Viking na superfície de Marte levariam para atingir a Terra?

- 7.10 Quantos minutos uma onda de rádio levaria para viajar do planeta Vênus para a Terra? (A distância média entre Vênus e a Terra = 45 milhões de quilômetros.)
- 7.11 A unidade de tempo no SI é o segundo, que é definido como 9 192 631,770 ciclos de radiação associados a um certo processo de emissão de um átomo de césio. Calcule o comprimento de onda desta radiação (com três algarismos significativos). Em que região do espectro eletromagnético está o comprimento de onda calculado?
- 7.12 A unidade de comprimento no SI é o metro, que é definido como o comprimento igual a 1 650 763,73 comprimentos de onda da luz emitida por uma dada transição energética nos átomos de criptônio. Calcule a frequência da luz com três algarismos significativos.

Efeito fotoelétrico

Questões de revisão

- 7.13 O que são fótons? Que papel teve a explicação do efeito fotoelétrico dada por Einstein para o desenvolvimento da interpretação partícula-onda sobre a natureza da radiação eletromagnética?
- 7.14 Considere os gráficos apresentados a seguir do efeito fotoelétrico de dois metais, A (linha cinzenta) e B (linha preta). (a) Que metal tem a maior energia de ligação? (b) O que a inclinação das linhas indica?



Problemas

- 7.15** Um fóton tem um comprimento de onda de 624 nm. Calcule a energia do fóton em joules.
- 7.16** A cor azul do céu resulta do espelhamento da luz solar pelas moléculas do ar. A luz azul tem uma frequência de cerca de $7,5 \times 10^{14}$ Hz. (a) Calcule o comprimento de onda, em nm, associado a esta radiação e (b) calcule a energia, em joules, de um único fóton associado a esta frequência.
- 7.17** Um fóton tem uma frequência de $6,0 \times 10^{14}$ Hz. (a) Converta esta frequência em comprimento de onda (nm). Esta frequência está na região visível? (b) Calcule a energia (em joules) deste fóton. (c) Calcule a energia (em joules) de 1 mol de fótons com esta frequência.
- 7.18** Qual é o comprimento de onda, em nm, da radiação que tem um conteúdo energético de $1,0 \times 10^3$ kJ/mol? Em que região do espectro eletromagnético se encontra esta radiação?
- 7.19** Quando o cobre é bombardeado com elétrons de alta energia, são emitidos raios X. Calcule a energia (em joules) associada aos fótons se o comprimento de onda dos raios X for 0,154 nm.
- 7.20** Uma dada forma de radiação eletromagnética tem uma frequência de $8,11 \times 10^{14}$ Hz. (a) Qual é o seu comprimento de onda em nanômetros? E em metros? (b) A que região do espectro eletromagnético você associaria este comprimento de onda? (c) Qual é a energia (em joules) de um quantum desta radiação?
- 7.21** A energia de ligação do potássio é $3,68 \times 10^{-19}$ J. (a) Qual é a frequência mínima da luz necessária para ejetar elétrons do metal? (b) Calcule a energia cinética dos elétrons ejetados quando é utilizada na irradiação luz com uma frequência igual a $8,62 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.
- 7.22** Quando se projeta luz com uma frequência igual a $2,11 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ sobre a superfície de ouro metálico, a energia cinética dos elétrons ejetados é $5,83 \times 10^{-19}$ J. Qual é a energia de ligação do ouro?

Teoria de Bohr do átomo de hidrogênio**Questões de revisão**

- 7.23** (a) O que é um nível de energia? Explique a diferença entre estado fundamental e estado excitado. (b) O que são espectros de emissão? Em que diferem os espectros de linhas dos espectros contínuos?
- 7.24** (a) Descreva sucintamente a teoria de Bohr do átomo de hidrogênio e como essa teoria explica o aparecimento de um espectro de emissão. Em que a teoria de Bohr difere dos conceitos da física clássica? (b) Explique o significado do sinal negativo na Equação (7.5).

Problemas

- 7.25** Explique por que os elementos produzem cores características quando emitem fótons.
- 7.26** Alguns compostos de cobre emitem luz verde quando são aquecidos em uma chama. Como você determinaria

se a luz é composta de um único comprimento de onda (monocromática) ou se é uma mistura de dois ou mais comprimentos de onda?

- 7.27** É possível que um material fluorescente emita radiação na região do ultravioleta depois de absorver luz visível? Justifique sua resposta.
- 7.28** Explique como os astrônomos conseguem identificar os elementos presentes em estrelas distantes ao analisar a radiação eletromagnética emitida pelas estrelas.
- 7.29** Considere os seguintes níveis de energia de um átomo hipotético:
- E_4 _____ $-1,0 \times 10^{-19} \text{ J}$
 E_3 _____ $-5,0 \times 10^{-19} \text{ J}$
 E_2 _____ $-10 \times 10^{-19} \text{ J}$
 E_1 _____ $-15 \times 10^{-19} \text{ J}$

(a) Qual é o comprimento de onda do fóton necessário para excitar um elétron de E_1 para E_4 ? (b) Qual é a energia (em joules) que um fóton precisa ter para excitar um elétron de E_2 para E_3 ? (c) Quando um elétron passa do nível E_3 para o nível E_1 , diz-se que o átomo emite. Calcule o comprimento de onda do fóton emitido neste processo.

- 7.30** A primeira linha da série de Balmer ocorre a um comprimento de onda de 656,3 nm. Qual é a diferença de energia entre os dois níveis de energia envolvidos na emissão responsável por esta linha espectral?
- 7.31** Calcule o comprimento de onda (em nanômetros) de um fóton emitido por um átomo de hidrogênio quando o seu elétron decai do estado $n = 5$ para o estado $n = 3$.
- 7.32** Calcule a frequência (Hz) e o comprimento de onda (nm) do fóton emitido quando o elétron do átomo de hidrogênio decai do nível $n = 4$ para o nível $n = 2$.
- 7.33** Uma análise espectral cuidadosa mostra que a luz amarela das lâmpadas de sódio (usadas nos postes de rua) é uma mistura de fótons de dois comprimentos de onda, 589,0 nm e 589,6 nm. Qual é a diferença de energia (em joules) entre os fótons com estes comprimentos de onda?
- 7.34** O elétron de um átomo de hidrogênio transita de um estado de energia com número quântico principal n_i para o estado com $n = 2$. Se o fóton emitido tiver um comprimento de onda de 434 nm, qual é o valor de n_i ?

Dualidade partícula-onda**Questões de revisão**

- 7.35** Explique a afirmação: a matéria e a radiação têm uma “natureza dual”.
- 7.36** Como a hipótese de de Broglie explica o fato de as energias do elétron em um átomo de hidrogênio estarem quantizadas?
- 7.37** Por que a Equação (7.8) apenas tem significado para partículas submicroscópicas, como elétrons e átomos, e não para objetos macroscópicos?

- 7.38** (a) Se um átomo de H e um átomo de He estão viajando na mesma velocidade, quais serão os comprimentos de onda relativos dos dois átomos? (b) Se um átomo de H e um átomo de He têm a mesma energia cinética, quais serão os comprimentos de onda relativos dos dois átomos?

Problemas

- 7.39** Os nêutrons térmicos são nêutrons que se movem com velocidades comparáveis com as das moléculas do ar à temperatura ambiente. Estes nêutrons são mais eficazes para iniciar as reações em cadeia entre isótopos de ^{235}U . Calcule o comprimento de onda (em nm) associado a um feixe de nêutrons movendo-se a $7,00 \times 10^2$ m/s. (Massa de um nêutron = $1,675 \times 10^{-27}$ kg.)
- 7.40** Os prótons podem ser acelerados até velocidades próximas da velocidade da luz em aceleradores de partículas. Calcule o comprimento de onda (em nm) de um desses prótons movendo-se a $2,90 \times 10^8$ m/s. (Massa de um próton = $1,673 \times 10^{-27}$ kg.)
- 7.41** Qual é o comprimento de onda de de Broglie, em cm, de um colibri de 12,4 g voando a $1,93 \times 10^2$ km/hora?
- 7.42** Qual é o comprimento de onda de de Broglie (em nm) de uma bola de tênis de mesa (2,5 g) à velocidade de 56,4 km/hora?

Mecânica quântica

Questões de revisão

- 7.43** Quais são as limitações da teoria de Bohr?
- 7.44** O que é o princípio da incerteza de Heisenberg? O que é a equação de Schrödinger?
- 7.45** Qual é o significado físico da função de onda?
- 7.46** Como é usado o conceito de densidade eletrônica para descrever a posição de um elétron no tratamento mecânico-quântico de um átomo?

Orbitais atômicos

Questões de revisão

- 7.47** O que é um orbital atômico? Em que ele difere de uma órbita?
- 7.48** Descreva as formas dos orbitais s , p e d . Como estas formas se relacionam com os números quânticos n , ℓ e m_ℓ ?
- 7.49** Liste os orbitais do hidrogênio em ordem crescente de energia.
- 7.50** Descreva as características de um orbital s , um orbital p e um orbital d . Quais dos seguintes orbitais não existem: $1p$, $2s$, $2d$, $3p$, $3d$, $3f$, $4g$?
- 7.51** Por que é útil um diagrama de superfície limite na representação de um orbital?
- 7.52** Descreva os quatro números quânticos usados para caracterizar um elétron em um átomo.

- 7.53** Que número quântico define uma camada? Que números quânticos definem uma subcamada?

- 7.54** Qual dos quatro números quânticos (n , ℓ , m_ℓ , m_s) determina (a) a energia de um elétron em um átomo de hidrogênio e em um átomo polieletrônico, (b) o tamanho de um orbital, (c) a forma de um orbital, (d) a orientação de um orbital no espaço?

Problemas

- 7.55** Um elétron em um certo átomo está no nível quântico $n = 2$. Indique os valores possíveis de ℓ e de m_ℓ .
- 7.56** Um elétron em um átomo está no nível quântico $n = 3$. Indique os valores possíveis de ℓ e de m_ℓ .
- 7.57** Escreva os valores dos números quânticos associados aos seguintes orbitais: (a) $2p$, (b) $3s$, (c) $5d$.
- 7.58** Escreva os valores dos quatro números quânticos de um elétron nos seguintes orbitais: (a) $3s$, (b) $4p$, (c) $3d$.
- 7.59** Discuta as semelhanças e as diferenças entre os orbitais $1s$ e $2s$.
- 7.60** Qual é a diferença entre os orbitais $2p_x$ e $2p_y$?
- 7.61** Indique todas as subcamadas possíveis e os orbitais associados ao número quântico principal n , se $n = 5$.
- 7.62** Indique todas as subcamadas possíveis e os orbitais associados ao número quântico principal n , se $n = 6$.
- 7.63** Calcule o número total de elétrons que podem ocupar (a) um orbital s , (b) três orbitais p , (c) cinco orbitais d , (d) sete orbitais f .
- 7.64** Qual é o número total de elétrons que pode estar em todos os orbitais que tenham o mesmo número quântico principal n ?
- 7.65** Determine o número máximo de elétrons que pode ser encontrado em cada uma das seguintes subcamadas: $3s$, $3d$, $4p$, $4f$, $5f$.
- 7.66** Indique o número total de (a) elétrons p no N ($Z = 7$); (b) elétrons s no Si ($Z = 14$); e (c) elétrons $3d$ no S ($Z = 16$).
- 7.67** Faça um esquema de todos os orbitais permitidos nos primeiros quatro níveis de energia principais do átomo de hidrogênio. Designe cada orbital pelo tipo (por exemplo, s , p) e indique quantos orbitais de cada tipo existem.
- 7.68** Por que os orbitais $3s$, $3p$ e $3d$ têm a mesma energia no átomo de hidrogênio, mas energias diferentes em um átomo polieletrônico?
- 7.69** Indique, para cada um dos seguintes pares de orbitais do hidrogênio, o que tem maior energia: (a) $1s$, $2s$; (b) $2p$, $3p$; (c) $3d_{xy}$, $3d_{yz}$; (d) $3s$, $3d$; (e) $4f$, $5s$.
- 7.70** Qual dos orbitais, em cada um dos seguintes pares de um átomo polieletrônico, tem a menor energia? (a) $2s$, $2p$; (b) $3p$, $3d$; (c) $3s$, $4s$; (d) $4d$, $5f$.

Configuração eletrônica

Questões de revisão

- 7.71** O que é uma configuração eletrônica? Descreva a importância que o princípio de exclusão de Pauli e a regra de Hund desempenham na escrita das configurações eletrônicas dos elementos.
- 7.72** Explique o significado do símbolo $4d^6$.
- 7.73** Explique o significado de diamagnético e paramagnético. Dê exemplos de um elemento que seja diamagnético e de um que seja paramagnético. O que significa dizer que os elétrons estão emparelhados?
- 7.74** O que significa a expressão “blindagem dos elétrons” em um átomo? Usando o átomo de Li como exemplo, descreva o efeito de blindagem na energia dos elétrons em um átomo.

Problemas

- 7.75** Indique qual dos seguintes conjuntos de números quânticos de um átomo são inaceitáveis e explique por quê: (a) $(1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, (b) $(3, 0, 0, +\frac{1}{2})$, (c) $(2, 2, 1, +\frac{1}{2})$, (d) $(4, 3, -2, +\frac{1}{2})$, (e) $(3, 2, 1, 1)$.
- 7.76** As configurações eletrônicas no estado fundamental, para os elementos listados a seguir, estão incorretas. Explique os erros que foram cometidos em cada uma e escreva as configurações eletrônicas corretas:
- Al:** $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^3$
- B:** $1s^2 2s^2 2p^5$
- F:** $1s^2 2s^2 2p^6$
- 7.77** O número atômico de um elemento é 73. Este elemento é diamagnético ou paramagnético?
- 7.78** Indique o número de elétrons desemparelhados presentes em cada um dos seguintes átomos: B, Ne, P, Sc, Mn, Se, Kr, Fe, Cd, I, Pb.

Princípio do preenchimento (de Aufbau ou da construção)

Questões de revisão

- 7.79** Enuncie o princípio do preenchimento e explique o seu papel na classificação dos elementos na Tabela Periódica.
- 7.80** Descreva as características dos seguintes grupos de elementos: metais de transição, lantanídeos, actinídeos.
- 7.81** O que é o cerne de gás nobre? Como ele simplifica a escrita das configurações eletrônicas?
- 7.82** Em que grupo e período se insere o elemento ósmio?
- 7.83** Defina os seguintes termos e dê um exemplo de cada um: metais de transição, lantanídeos, actinídeos.
- 7.84** Explique por que as configurações eletrônicas nos estados fundamentais do Cr e Cu são diferentes do que seria de se esperar.
- 7.85** Explique o significado de cerne de gás nobre. Escreva a configuração eletrônica do cerne do xenônio.

- 7.86** Comente sobre a pertinência da seguinte afirmação: a probabilidade de encontrar dois elétrons com os mesmos quatro números quânticos é zero.

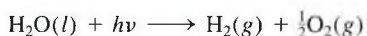
Problemas

- 7.87** Utilize o princípio do preenchimento para obter a configuração eletrônica do estado fundamental do selênio.
- 7.88** Utilize o princípio do preenchimento para obter a configuração eletrônica do estado fundamental do tecnécio.
- 7.89** Escreva as configurações eletrônicas do estado fundamental dos seguintes elementos: B, V, Ni, As, I, Au.
- 7.90** Escreva as configurações eletrônicas do estado fundamental dos seguintes elementos: Ge, Fe, Zn, Ni, W, Tl.
- 7.91** A configuração eletrônica de um átomo neutro é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Escreva o conjunto completo de números quânticos para cada um dos elétrons. Identifique o elemento.
- 7.92** Qual das seguintes espécies tem o maior número de elétrons desemparelhados? S^+ , S ou S^- . Justifique a sua resposta.

Problemas adicionais

- 7.93** Uma amostra é constituída por átomos de hidrogênio no seu estado fundamental. Um estudante iluminou os átomos com luz monocromática, ou seja, luz com um único comprimento de onda. Se forem observadas apenas duas linhas de emissão espectral na região do visível, qual é o comprimento de onda (ou comprimentos de onda) da radiação incidente?
- 7.94** Um laser produz um feixe de luz com um comprimento de onda de 532 nm. Se a potência de saída é 25,0 mW, quantos fótons o laser emite por segundo? ($1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$.)
- 7.95** Quando um composto contendo íons de cério é aquecido na chama de um bico de Bunsen, são emitidos fótons de energia de $4,30 \times 10^{-19} \text{ J}$. Qual é a cor da chama de cério?
- 7.96** Discuta a opinião atual sobre a pertinência das seguintes afirmações. (a) O elétron em um átomo de hidrogênio está em uma órbita que nunca o aproxima do núcleo mais do que 100 pm. (b) Os espectros de absorção atômica resultam das transições de elétrons de níveis de energia mais baixos para níveis de energia mais altos. (c) Um átomo polieletrônico comporta-se de uma maneira que se assemelha a um sistema solar que tem diversos planetas.
- 7.97** Qual é a base para a suposição de os átomos terem uma forma esférica apesar de os orbitais atômicos p , d , ..., terem distintamente formas não esféricas?
- 7.98** Qual é o número máximo de elétrons em um átomo que pode ter os seguintes números quânticos? Especifique os orbitais nos quais os elétrons seriam encontrados. (a) $n = 2$, $m_s = +\frac{1}{2}$; (b) $n = 4$, $m_\ell = +1$; (c) $n = 3$, $\ell = 2$; (d) $n = 2$, $\ell = 0$, $m_s = -\frac{1}{2}$; (e) $n = 4$, $\ell = 3$, $m_\ell = -2$.

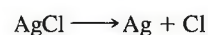
- 7.99** Identifique as contribuições dos seguintes cientistas para o desenvolvimento da teoria quântica: Bohr, de Broglie, Einstein, Planck, Heisenberg, Schrödinger.
- 7.100** Que propriedades dos elétrons são usadas na operação de um microscópio eletrônico?
- 7.101** Em uma experiência fotoelétrica, um estudante usa uma fonte de luz cuja frequência é maior do que a necessária para ejetar elétrons de um certo metal. No entanto, depois de continuamente focar a luz na mesma área do metal por um longo período de tempo, o estudante nota que a energia cinética máxima dos elétrons ejetados começa a diminuir, mesmo que a frequência da luz se mantenha constante. Como você explicaria este comportamento?
- 7.102** Uma bola de beisebol é lançada à velocidade de 160,9 km/hora. (a) Calcule o comprimento de onda (em nm) da bola de beisebol de 0,141 kg nessa velocidade. (b) Qual é o comprimento de onda de um átomo de hidrogênio à mesma velocidade?
- 7.103** Um estudante realizou uma experiência fotoelétrica projetando luz visível sobre um pedaço limpo de metal de cério. O quadro seguinte mostra as energias cinéticas (EC) dos elétrons ejetados como função dos comprimentos de onda (λ). Determine graficamente a energia de ligação e a constante de Planck.
- | λ (nm) | 405 | 435,8 | 480 | 520 | 577,7 |
|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| EC (J) | $2,360 \times 10^{-19}$ | $2,029 \times 10^{-19}$ | $1,643 \times 10^{-19}$ | $1,417 \times 10^{-19}$ | $1,067 \times 10^{-19}$ |
- 7.104** (a) Qual é o valor mais baixo possível do número quântico principal (n) quando o número quântico de momento angular (ℓ) é 1? (b) Quais são os valores possíveis do número quântico de momento angular (ℓ) quando o número quântico magnético (m_ℓ) é 0, dado que $n \leq 4$?
- 7.105** Considerando apenas a configuração eletrônica no estado fundamental, há mais elementos diamagnéticos ou paramagnéticos? Explique.
- 7.106** Um laser de rubi produz radiação de comprimento de onda 633 nm em pulsos cuja duração é $1,00 \times 10^{-9}$ s. (a) Se o laser produz 0,376 J de energia por pulso, quantos fótons são produzidos em cada pulso? (b) Calcule a potência (em watts) produzida por pulso do laser ($1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$).
- 7.107** Uma amostra de 368 g de água absorve radiação infravermelha de $1,06 \times 10^4$ nm, produzida por um laser de dióxido de carbono. Suponha que toda a radiação absorvida é convertida em calor. Calcule o número de fótons desse comprimento de onda necessários para elevar a temperatura da água em $5,00^\circ\text{C}$.
- 7.108** A fotodissociação da água



foi sugerida como uma fonte de hidrogênio. A $\Delta H_{\text{reac}}^\circ$ da reação, calculada a partir de resultados termoquímicos, é 285,8 kJ por mol de água decomposta. Calcule o comprimento de onda máximo (em nm) que forneceria

a energia necessária. Em princípio, é viável usar a luz solar como uma fonte para este processo?

- 7.109** As linhas espectrais das séries de Lyman e Balmer não se sobrepõem. Verifique esta afirmação calculando o comprimento de onda mais longo associado à série de Lyman e o comprimento de onda mais curto associado à série de Balmer (em nm).
- 7.110** Um átomo movendo-se à sua velocidade quadrática média a 20°C tem um comprimento de onda de $3,28 \times 10^{-11}$ m. Identifique o átomo.
- 7.111** Alguns óculos de sol têm pequenos cristais de cloreto de prata (AgCl) incorporados nas lentes. Quando expostos a uma luz de comprimento de onda apropriado, ocorre a seguinte reação:



Os átomos de Ag produzem uma cor cinzenta uniforme que reduz a luminosidade. Se ΔH para a reação anterior é 248 kJ/mol, calcule o comprimento de onda máximo da luz que pode induzir este processo.

- 7.112** O íon He^+ contém apenas um elétron, logo, é um íon do tipo hidrogênio. Calcule os comprimentos de onda, em ordem crescente, das primeiras quatro transições do íon He^+ na série de Balmer. Compare estes comprimentos de onda com as mesmas transições em um átomo de H. Comente as diferenças. (A constante de Rydberg para He^+ é $8,72 \times 10^{-18} \text{ J}$.)
- 7.113** O ozônio (O_3) na estratosfera absorve a radiação nociva do Sol de acordo com o processo de decomposição: $\text{O}_3 \longrightarrow \text{O} + \text{O}_2$. (a) Com base na Tabela 6.4, calcule ΔH° para este processo. (b) Calcule o comprimento de onda máximo (em nm) dos fótons que possuem a energia necessária para causar a decomposição fotoquímica do ozônio.
- 7.114** A retina do olho humano pode detectar luz quando a energia radiante incidente for de, pelo menos, $4,0 \times 10^{-17} \text{ J}$. Para a luz de comprimento de onda 600 nm, a quantos fótons isso corresponde?
- 7.115** Um átomo de hélio e um átomo de xenônio têm a mesma energia cinética. Calcule a razão entre o comprimento de onda de de Broglie do átomo de hélio e do átomo de xenônio.
- 7.116** No tratamento do descolamento da retina usa-se um laser. O comprimento de onda do seu feixe é 514 nm e a potência é 1,6 W. Se o laser for ligado por 0,060 s durante a cirurgia, calcule o número de fótons emitido pelo laser. ($1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$.)
- 7.117** Um elétron em um estado excitado em um átomo de hidrogênio pode decair para o estado fundamental por dois processos: (a) via uma transição direta em que é emitido um fóton de comprimento de onda λ_1 e (b) via um estado excitado intermediário alcançado pela emissão de um fóton de comprimento de onda λ_2 . Este estado excitado intermediário decai, então, para o estado fundamental emitindo outro fóton de comprimento de onda λ_3 . Derive uma equação que relacione λ_1 com λ_2 e λ_3 .

7.118 Realizou-se uma experiência fotoelétrica ao incidir separadamente um laser a 450 nm (luz azul) e um laser a 560 nm (luz amarela) sobre uma superfície metálica limpa; foram medidos o número e a energia cinética dos elétrons ejetados. Qual das luzes geraria mais elétrons? Qual das luzes ejetaria elétrons com maior energia cinética? Suponha que a mesma quantidade de energia é fornecida à superfície metálica pelos dois lasers e que as frequências das luzes laser ultrapassam a frequência limite.

7.119 Desenhe as formas (superfícies limite) dos seguintes orbitais: (a) $2p_x$; (b) $3d_{z^2}$; (c) $3d_{x^2-y^2}$. (Mostre os eixos coordenados.)

7.120 Todas as configurações eletrônicas descritas neste capítulo referem-se a átomos gasosos nos seus estados fundamentais. Um átomo pode absorver um quantum de energia e promover um dos seus elétrons a um nível de energia superior. Quando isso acontece, diz-se que o átomo está em um estado excitado. São dadas as configurações eletrônicas de alguns átomos excitados. Identifique estes átomos e escreva as suas configurações no estado fundamental:

- (a) $1s^1 2s^1$
- (b) $1s^2 2s^2 2p^2 3d^1$
- (c) $1s^2 2s^2 2p^6 4s^1$
- (d) $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10} 4p^4$
- (e) $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4 3d^1$

7.121 Desenhe os diagramas de orbitais para os átomos com as seguintes configurações eletrônicas:

- (a) $1s^2 2s^2 2p^5$
- (b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
- (c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

7.122 Se Rutherford e os seus colaboradores tivessem usado elétrons em vez de partículas alfa para explorar a estrutura do núcleo (conforme descrito na Seção 2.2), o que eles poderiam ter descoberto?

7.123 Os cientistas descobriram hidrogênio interestelar com número quântico n da ordem das centenas. Calcule o comprimento de onda da luz emitida quando um átomo de hidrogênio sofre uma transição de $n = 236$ para $n = 235$. Em que região do espectro eletromagnético se situa este comprimento de onda?

7.124 Calcule o comprimento de onda de um átomo de hélio cuja velocidade é igual à velocidade quadrática média a 20°C .

7.125 A energia de ionização é a energia mínima necessária para remover um elétron de um átomo. É comumente expressa em kJ/mol, isto é, a energia em kilojoules requerida para remover um mol de elétrons de um mol de átomos. (a) Calcule a energia de ionização do átomo de hidrogênio no estado fundamental. (b) Repita o cálculo, supondo que os elétrons são removidos do estado $n = 2$.

7.126 Um elétron em um átomo de hidrogênio é excitado do estado fundamental até o estado $n = 4$. Comente a pertinência das seguintes afirmações (verdadeiro ou falso).

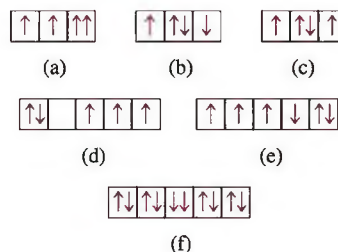
- (a) $n = 4$ é o primeiro estado excitado.
- (b) É necessária mais energia para ionizar (remover) o elétron do estado $n = 4$ do que do estado fundamental.
- (c) O elétron está mais afastado do núcleo (em média) no estado $n = 4$ do que no estado fundamental.
- (d) O comprimento de onda da luz emitida quando o elétron decai do estado $n = 4$ para $n = 1$ é mais longo do que no decaimento do estado $n = 4$ para $n = 2$.
- (e) O comprimento de onda da radiação absorvida pelo átomo quando ele passa do estado $n = 1$ para $n = 4$ é o mesmo do da radiação emitida quando o átomo decai do estado $n = 4$ para $n = 1$.

7.127 A energia de ionização de um certo elemento é 412 kJ/mol (ver Problema 7.125). No entanto, quando os átomos deste elemento estão no primeiro estado excitado, a energia de ionização é somente 126 kJ/mol. Com base nesta informação, calcule o comprimento de onda da luz emitida na transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental.

7.128 Os alvéolos são pequeníssimos sacos de ar nos pulmões (ver Problema 5.136) cujo diâmetro médio é $5,0 \times 10^{-5}$ m. Considere uma molécula de oxigênio ($5,3 \times 10^{-26}$ kg) no interior de um alvéolo. Calcule a incerteza na velocidade da molécula de oxigênio. (Sugestão: a incerteza máxima na posição da molécula é igual ao diâmetro do alvéolo.)

7.129 Quantos fótons de comprimento de onda de 660 nm têm de ser absorvidos para fundir $5,0 \times 10^2$ g de gelo? Em média, quantas moléculas de H_2O são convertidas de gelo para água por um fóton? (Sugestão: são necessários 334 J para fundir 1 g de gelo a 0°C .)

7.130 A seguir são mostradas partes de diagramas de orbitais representando os estados fundamentais de certos elementos. Quais deles violam o princípio de exclusão de Pauli? E a regra de Hund?

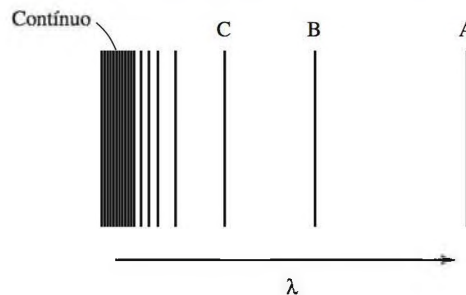


7.131 A luz ultravioleta (UV), que é responsável pelo bronzeamento da pele, está na região de 320 a 400 nm. Calcule a energia total (em joules) absorvida por uma pessoa exposta durante duas horas a esta radiação, sabendo que $2,0 \times 10^{16}$ fótons por centímetro quadrado por segundo, em um intervalo de 80 nm (320 nm a 400 nm), bombardeiam a superfície da Terra e que a área exposta do corpo é $0,45 \text{ m}^2$. Suponha que apenas metade da radiação é absorvida e que a outra metade é refletida pelo

corpo. (Sugestão: use um comprimento de onda médio de 360 nm para calcular a energia de um fóton.)

- 7.132** O Sol está rodeado por um círculo branco de material gasoso denominado corona, que se torna visível durante um eclipse total do sol. A temperatura da corona é da ordem dos milhões de graus Celsius, que é suficientemente elevada para cindir moléculas e remover alguns ou todos os elétrons dos átomos. Os astrônomos têm conseguido estimar a temperatura da corona pelo estudo dos espectros de emissão de linhas de certos elementos. Por exemplo, o espectro de emissão dos íons Fe^{14+} tem sido registrado e analisado. Sabendo que é necessária uma energia de $3,5 \times 10^4$ kJ/mol para converter Fe^{13+} em Fe^{14+} , estime a temperatura da corona do sol. (Sugestão: a energia cinética média de um mol de gás é $\frac{3}{2}RT$.)
- 7.133** Em 1996, os físicos criaram um antiátomo de hidrogênio. Neste tipo de átomo, que é a antimatéria de um átomo comum, as cargas elétricas de todas as partículas componentes estão invertidas. Assim, o núcleo de um antiátomo é constituído por um antipróton, que tem a mesma massa de um próton, mas possui uma carga negativa, enquanto o elétron é substituído por um antieletron (também chamado pósitron) com a mesma massa do elétron, mas possuindo uma carga positiva. Você esperaria que os níveis de energia, espectros de emissão e orbitais atômicos de um átomo de anti-hidrogênio fossem diferentes dos de um átomo de hidrogênio? O que sucederia se um antiátomo de hidrogênio colidisse com um átomo de hidrogênio?
- 7.134** Use a Equação (5.16) para calcular o comprimento de onda de de Broglie de uma molécula de N_2 a 300 K.
- 7.135** Quando um elétron transita entre níveis de energia de um átomo de hidrogênio, não há restrições dos valores inicial e final do número quântico principal n . No entanto, existe uma regra mecânico-quântica que restringe os valores inicial e final do número quântico de momento angular ℓ . Esta *regra de seleção* estabelece que $\Delta\ell = \pm 1$, isto é, em uma transição, o valor de ℓ apenas pode aumentar ou diminuir em 1. De acordo com esta regra, quais das seguintes transições são permitidas: (a) $2s \rightarrow 1s$; (b) $3p \rightarrow 1s$; (c) $3d \rightarrow 4f$; (d) $4d \rightarrow 3s$? Tendo em vista esta regra de seleção, explique por que é possível observar as diferentes séries de emissão mostradas na Figura 7.11.
- 7.136** Em um microscópio eletrônico, os elétrons são acelerados por meio de uma diferença de potencial. A energia cinética adquirida deste modo pelos elétrons é igual à diferença de potencial multiplicada pela carga do elétron. Assim, uma diferença de potencial de 1 V dá uma energia cinética de $1,602 \times 10^{-19}$ C $\times$ V ou $1,602 \times 10^{-19}$ J. Calcule o comprimento de onda associado aos elétrons que sejam acelerados por $5,00 \times 10^3$ V.
- 7.137** Um forno de micro-ondas operando a $1,22 \times 10^8$ nm é usado para aquecer 150 mL de água (aproximadamente o volume de uma xícara de chá) de 20°C a 100°C . Calcule o número de fótons necessário se 92,0% da energia das micro-ondas forem convertidos em energia térmica da água.

- 7.138** O isótopo radioativo Co-60 é utilizado em medicina nuclear para tratar certos tipos de câncer. Calcule o comprimento de onda e a frequência de uma partícula gama emitida com energia de $1,29 \times 10^{11}$ J/mol.
- 7.139** (a) Um elétron em um estado excitado do átomo de hidrogênio move-se a uma velocidade média de 5×10^6 m/s. Se a velocidade é conhecida por uma incerteza de 1%, qual é a incerteza sobre a sua posição? Dado que o raio do átomo de hidrogênio no estado fundamental é $5,29 \times 10^{-11}$ m, comente o seu resultado. A massa de um elétron é $9,1094 \times 10^{-31}$ kg. (b) Uma bola de pingue-pongue com 3,2 g move-se a 50 mph e tem um momento de $0,073$ kg $\times$ m/s. Se a incerteza da medição do momento é $1,0 \times 10^{-7}$ do momento, calcule a incerteza na posição da bola.
- 7.140** Um comprimento de onda no espectro de emissão do hidrogênio é 1280 nm. Quais são os estados inicial e final da transição responsável por esta emissão?
- 7.141** As corujas têm uma boa visão noturna porque os seus olhos conseguem detectar a luz com intensidades tão baixas quanto $5,0 \times 10^{-13}$ W/m². Calcule o número de fótons por segundo que os olhos das corujas conseguem detectar se as pupilas têm um diâmetro de 9,0 mm e a luz tem um comprimento de onda de 500 nm. (1 W = 1 J/s.)
- 7.142** Para íons, isto é, íons contendo um único elétron, a Equação (7.5) é modificada do seguinte modo: $E_n = -R_H Z^2 (1/n^2)$, em que Z é o número atômico do átomo original. A figura a seguir representa o espectro de emissão de um íon do tipo de hidrogênio gasoso. Todas as linhas resultam de transições eletrônicas de estados excitados para o estado $n = 2$. (a) Que transições eletrônicas correspondem às linhas B e C? (b) Se o comprimento de onda da raia C for 27,1 nm, calcule os comprimentos de onda das linhas A e B. (c) Calcule a energia necessária para remover o elétron do íon no estado $n = 4$. (d) Qual é o significado físico do contínuo?



- 7.143** Quando dois átomos colidem, parte da sua energia cinética pode ser convertida em energia eletrônica em um ou em ambos os átomos. Se a energia cinética média for aproximadamente igual à energia para algumas transições eletrônicas permitidas, um número apreciável de átomos conseguirá absorver energia suficiente por meio de uma colisão inelástica para serem elevados até um estado eletrônico excitado. (a) Calcule a energia cinética média por átomo de uma amostra de gás

a 298 K. (b) Calcule a diferença de energia entre os níveis $n = 1$ e $n = 2$ do hidrogênio. (c) A que temperatura é possível excitar um átomo de hidrogênio a partir do nível $n = 1$ até o nível $n = 2$ por colisão? [A energia cinética média de 1 mol de um gás ideal é $(\frac{3}{2})RT$.]

7.144 Calcule as energias necessárias para remover um elétron do estado $n = 1$ e do estado $n = 5$ no íon Li^{2+} . Qual é o comprimento de onda (em nm) do fóton emitido em uma transição de $n = 5$ para $n = 1$? A constante de Rydberg dos íons do tipo do hidrogênio é $(2,18 \times 10^{-18} \text{ J})Z^2$, onde Z é o número atômico.

7.145 O comprimento de onda de de Broglie de um próton em aceleração no Grande Colisor de Hádrons é $2,5 \times 10^{-14} \text{ m}$. Qual é a energia cinética (em joules) do próton?

7.146 A incerteza mínima da posição de uma dada partícula em movimento é igual ao seu comprimento de onda de de Broglie. Se a velocidade da partícula for $1,2 \times 10^5 \text{ m/s}$, qual é a mínima incerteza na sua velocidade?

7.147 De acordo com a teoria da relatividade de Einstein, a massa de uma partícula em movimento, $m_{\text{movimento}}$, está relacionada com a sua massa em repouso, m_{rep} , pela seguinte equação

$$m_{\text{movimento}} = \frac{m_{\text{rep}}}{\sqrt{1 - \left(\frac{u}{c}\right)^2}}$$

onde u e c representam as velocidades da partícula e da luz, respectivamente. (a) Nos aceleradores de partículas, os prótons, os elétrons e as outras partículas com carga elétrica são muitas vezes aceleradas até a velocidades próximas da velocidade da luz. Calcule o comprimento de onda (em nm) de um próton que se desloca a 50% da velocidade da luz. A massa de um próton é $1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$. (b) Calcule a massa de uma bola de tênis com $6,0 \times 10^{-2} \text{ kg}$ que se desloca a 63 m/s. Comente os seus resultados.

7.148 A equação matemática para o estudo do efeito fotoelétrico é

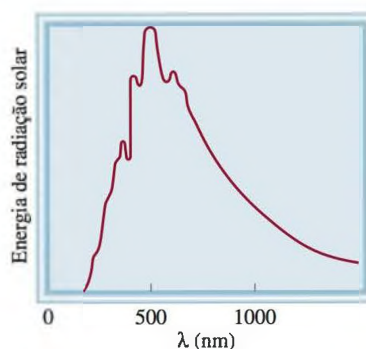
$$h\nu = \text{EL} + \frac{1}{2}m_e u^2$$

onde n é a frequência de luz que incide sobre o metal, EL é a energia de ligação e m_e e u são a massa e a velocidade do elétron ejetado. Em uma experiência, um aluno descobriu que é necessário um comprimento de onda máximo de 351 nm para ejetar apenas elétrons da superfície de zinco metálico. Calcule a velocidade (em m/s) de um elétron ejetado quando o aluno utiliza luz com comprimento de onda 313 nm.

7.149 No início do século xx, alguns cientistas acreditavam que um núcleo podia conter tanto os prótons como os elétrons. Utilize o princípio da incerteza de Heisenberg para mostrar que um elétron não pode estar confinado em um núcleo. Repita o cálculo para um próton. Comente os seus resultados. Pressuponha que o raio de um núcleo é $1,0 \times 10^{-15} \text{ m}$. As massas de um elétron e de um próton são $9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ e $1,673 \times$

10^{-27} kg , respectivamente. (Nota: considere o diâmetro do núcleo como a incerteza na posição.)

7.150 Radiação de corpo negro é o termo usado para descrever a dependência da energia de radiação emitida por um objeto do comprimento de onda a uma determinada temperatura. Planck invocou a teoria quântica para explicar essa dependência. Na figura seguinte está representada a energia de radiação emitida pelo nosso Sol em função do comprimento de onda. Esta curva é característica da temperatura na superfície do Sol. A uma temperatura superior, a curva tem forma semelhante, mas o máximo se deslocará para um comprimento de onda menor. O que esta curva revela sobre duas consequências de grande significado biológico na Terra?



7.151 Todas as moléculas apresentam movimentos vibracionais. A mecânica quântica mostra que a energia vibracional, E_{vib} , de uma molécula diatômica, como o HCl, é dada por

$$E_{\text{vib}} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

onde n representa um número quântico dado por $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ e ν é a frequência fundamental de vibração. (a) Esboce os primeiros três níveis de energia de vibração do HCl. (b) Calcule a energia necessária para excitar uma molécula de HCl a partir do nível fundamental para o primeiro nível excitado. A frequência fundamental da vibração do HCl é $8,66 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. (c) O fato de a menor energia vibracional no nível fundamental não ser zero, mas igual a $\frac{1}{2}h\nu$ significa que as moléculas vibrarão em todas as temperaturas, incluindo o zero absoluto. Use o princípio da incerteza de Heisenberg para justificar esta previsão. (Sugestão: Considere uma molécula que não vibra e preveja a incerteza no momento e, portanto, a incerteza na posição.)

7.152 A função de onda do orbital 2s no átomo de hidrogênio é

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2}$$

em que a_0 representa o raio da primeira órbita de Bohr, igual a 0,529 nm, ρ é $Z(r/a_0)$ e r é a distância em relação ao núcleo em metros. Calcule a localização do nó da função de onda 2s em relação ao núcleo.

Interpretação, modelagem e estimativa

- 7.153** Os átomos de um elemento têm apenas dois estados excitados acessíveis. Em uma experiência de emissão, no entanto, foram observadas três linhas espectrais. Explique. Escreva uma equação que relacione o menor comprimento de onda com os outros dois comprimentos de onda.
- 7.154** De acordo com a lei de Wien, o comprimento de onda de intensidade máxima na radiação de corpo negro, $\lambda_{\max}$, é dada por

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T}$$

onde b representa uma constante ($2,898 \times 10^6 \text{ nm} \times \text{K}$) e T é a temperatura do corpo negro em kelvins. (a) Estime a temperatura na superfície do Sol. (b) Como os astrônomos conseguem determinar a temperatura das estrelas? (Ver Problema 7.150 para a definição de radiação de corpo negro.)

- 7.155** Apenas uma fração da energia elétrica fornecida a uma lâmpada incandescente de tungstênio é convertida em luz visível. O resto da energia apresenta-se como radiação infravermelha (ou seja, calor). Uma lâmpada de 60 W converte cerca de 15,0% da energia que lhe é fornecida em luz visível. Qual é o número aproximado

de fótons emitidos pela lâmpada por segundo? ($1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$.)

- 7.156** A fotossíntese utiliza os fótons da luz visível para realizar transformações químicas. Explique por que a energia térmica na forma de fótons no infravermelho é ineficaz para a fotossíntese. (*Sugestão:* geralmente as energias de ligação química são 200 kJ/mol ou mais.)
- 7.157** Um ponteiro laser vermelho comum tem uma potência de 5 mW. Quanto tempo seria necessário para um ponteiro de laser vermelho emitir o mesmo número de fótons emitidos por um laser azul de 1 W em 1 s? ($1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$.)
- 7.158** Em relação ao texto *Química em ação* na página 314, estime o comprimento de onda da luz que seria emitida por um ponto quântico de seleneto de cádmio (CdSe) que possui um diâmetro de 10 nm. A luz emitida seria visível a olho nu? O diâmetro e o comprimento de onda de emissão de vários pontos quânticos são apresentados na tabela a seguir.

Diâmetro (nm)	2,2	2,5	3,3	4,2	4,9	6,3
Comprimento de onda (nm)	462	503	528	560	583	626

Respostas dos exercícios

7.1 8,24 m. **7.2** $3,39 \times 10^3 \text{ nm}$. **7.3** $9,65 \times 10^{-19} \text{ J}$. **7.4** $2,63 \times 10^3 \text{ nm}$. **7.5** 56,6 nm. **7.6** 0,2 m/s. **7.7** $n = 3$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, 1$. **7.8** 16. **7.9** $(4, 2, -2, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, -1, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 0, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 1, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 2, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, -2, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, -1, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 0, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 1, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 2, -\frac{1}{2})$. **7.10**

32. **7.11** $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$, $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$, $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$, $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$, $(2, 1, -1, -\frac{1}{2})$. Existem outros cinco modos possíveis para escrever os números quânticos do último elétron (no orbital 2p). **7.12** $[\text{Ne}]3s^23p^3$.

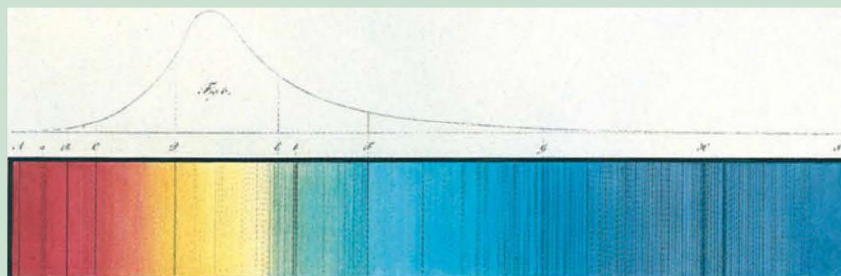
A descoberta do hélio e o nascimento e a morte do coronium

Os cientistas sabem que o Sol e outras estrelas contêm certos elementos. Como estas informações foram obtidas?

No início do século XIX, o físico alemão Josef Fraunhofer estudou o espectro de emissão do Sol e notou certas linhas escuras com comprimentos de onda específicos. Explicamos o aparecimento dessas linhas supondo que, originalmente, o Sol emitiu uma gama contínua de cores e que, como essa luz se moveu para o seu exterior, alguma radiação foi reabsorvida naqueles comprimentos de onda por átomos existentes no espaço. Logo, estas linhas escuras são linhas de absorção. A emissão e a absorção da luz pelos átomos ocorrem nos mesmos comprimentos de onda, mas diferem no aspecto – linhas coloridas para a emissão e linhas escuras para a absorção. Sobrepondo as linhas de absorção dos espectros de emissão de estrelas distantes com os espectros de emissão de elementos conhecidos, os cientistas conseguiram deduzir os tipos de elementos que estão presentes nessas estrelas.

Outra forma de estudar o sol espectroscopicamente é durante os seus eclipses. Em 1868, o físico francês Pierre Janssen detectou uma linha amarela brilhante (ver Figura 7.8) no espectro de emissão da coroa solar durante todo o eclipse. (A coroa é a parte de luz branca perolada visível e que circunda o sol em um eclipse total.) Essa linha não correspondia às linhas de emissão de elementos conhecidos, mas apenas a uma das linhas escuras no espectro elaborado por Fraunhofer. O elemento responsável pela linha de absorção foi denominado hélio (que é o deus sol na mitologia grega). O hélio foi descoberto na Terra 27 anos depois pelo químico britânico William Ramsay em um mineral de urânio. A única fonte de hélio na Terra são os processos de decaimento radioativo – as partículas α emitidas durante decaimentos radioativos convertem-se em átomos de hélio.

O desenho original de Fraunhofer, de 1814, mostrando as linhas escuras de absorção no espectro de emissão do Sol. A parte de cima da figura mostra o brilho do Sol em diferentes cores.



A busca de novos elementos originários do sol não terminou com o hélio. Na época do trabalho de Janssen, os cientistas também detectaram uma linha verde brilhante no espectro da coroa solar. Eles desconheciam a identidade do elemento responsável pela linha, e chamaram-no de coronium porque só foi encontrado na coroa solar. Nos anos seguintes, mais linhas misteriosas foram encontradas na coroa solar. O problema do coronium revelou-se muito mais difícil de resolver do que o caso do hélio porque não foram encontradas semelhanças com as linhas de emissão dos elementos conhecidos. Foi apenas no fim da década de 1930 que o físico sueco Bengt Edlén identificou essas linhas como provenientes de átomos parcialmente ionizados de ferro, níquel e cálcio. A temperaturas muito elevadas (mais de um milhão de graus Celsius), muitos átomos tornam-se ionizados ao perder um ou mais elétrons. Portanto, as linhas misteriosas de emissão provêm dos íons resultantes dos metais e não de um novo elemento. Assim, depois de cerca de 80 anos, o problema do coronium foi finalmente resolvido. Afinal, não existe um elemento coronium!



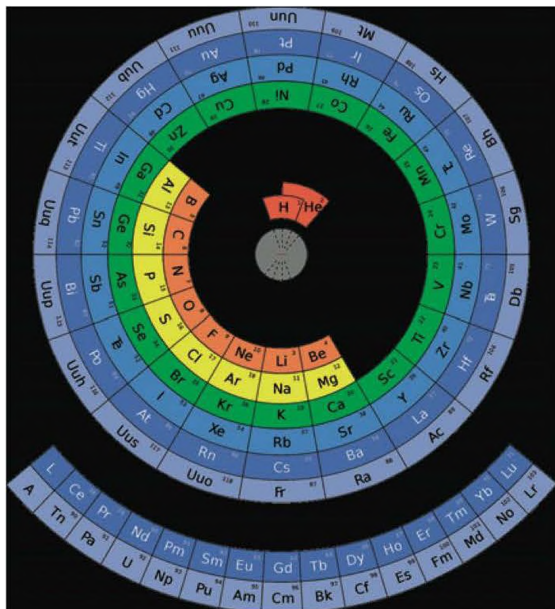
Durante os eclipses totais do sol, que duram apenas alguns minutos, a coroa solar é visível.

Pistas químicas

1. Esboce um sistema com dois níveis de energia (E_1 e E_2) para ilustrar os processos de absorção e de emissão.
2. Explique por que o espectro solar fornece apenas linhas de absorção (as linhas escuras), enquanto o espectro da coroa solar fornece apenas linhas de emissão.
3. Por que é difícil detectar hélio na Terra?
4. Como os cientistas conseguem determinar a abundância dos elementos nas estrelas?
5. Conhecendo a identidade de um íon de um elemento que dê origem a uma linha de emissão da coroa solar, descreva, em termos qualitativos, como você poderia estimar a temperatura da coroa solar.

8

Relações periódicas entre os elementos



A Tabela Periódica tem-se apresentado de diversas formas desde os dias de Mendeleev. Nesta versão circular, à medida que nos deslocamos em direção ao centro, o tamanho atômico diminui.

- 8.1 Desenvolvimento da Tabela Periódica
- 8.2 Classificação periódica dos elementos
- 8.3 Variação periódica das propriedades físicas
- 8.4 Energia de ionização
- 8.5 Afinidade eletrônica
- 8.6 Variação das propriedades químicas dos elementos representativos

Neste capítulo

- Começamos pelo desenvolvimento da Tabela Periódica e pelas contribuições feitas pelos cientistas do século XIX, particularmente por Mendeleev. (8.1)
- Vemos que a configuração eletrônica é a forma lógica de construir a Tabela Periódica, o que explica algumas das anomalias precoces. Também vamos aprender as regras para escrever as configurações eletrônicas dos cátions e dos ânions. (8.2)
- Depois vamos examinar as tendências periódicas nas propriedades físicas, como o tamanho dos átomos e dos íons em função da carga nuclear efetiva. (8.3)
- Continuamos o nosso estudo das tendências periódicas examinando as propriedades químicas, como a energia de ionização e a afinidade eletrônica. (8.4 e 8.5)
- A seguir aplicamos os conhecimentos adquiridos no capítulo para estudar sistematicamente as propriedades dos elementos representativos como grupos individuais e também em um determinado período. (8.6)

Muitas das propriedades químicas dos elementos podem ser compreendidas em termos das suas configurações eletrônicas. Como os elétrons preenchem os orbitais atômicos de uma forma bastante regular, não é de surpreender que os elementos com configurações eletrônicas semelhantes, como o sódio e o potássio, se comportem de modo semelhante em muitos aspectos e que, em geral, as propriedades dos elementos apresentem tendências observáveis. Os químicos do século XIX reconheceram as tendências periódicas nas propriedades físicas e químicas dos elementos muito antes do aparecimento da teoria quântica. Embora eles não tivessem conhecimento da existência dos elétrons e dos prótons, os seus esforços para sistematizar a química dos elementos foram excepcionalmente bem-sucedidos. As suas principais fontes de informação eram as massas atômicas dos elementos e outras propriedades físicas e químicas conhecidas.

8.1 Desenvolvimento da Tabela Periódica

No século XIX, quando os químicos tinham apenas uma vaga ideia sobre os átomos e as moléculas e não sabiam da existência dos elétrons e dos prótons, eles criaram a Tabela Periódica usando o conhecimento das massas atômicas. Medições rigorosas das massas atômicas de muitos elementos já tinham sido feitas. Ordenar os elementos de acordo com as suas massas atômicas em uma Tabela Periódica parecia-lhes lógico, já que eles achavam que o comportamento químico devia estar relacionado de qualquer maneira com a massa atômica.

Em 1864, o químico inglês John Newlands¹ reparou que, quando os elementos eram colocados em ordem das massas atômicas, cada elemento tinha propriedades semelhantes com o oitavo elemento seguinte. Newlands referiu-se a esta estranha relação como a *lei das oitavas*. Contudo, esta “lei” tornou-se inadequada para os elementos a partir do cálcio, e o trabalho de Newlands não foi aceito pela comunidade científica.

Em 1869, o químico russo Dmitri Mendeleev² e o químico alemão Lothar Meyer³ apresentaram, de forma independente, uma tabulação muito mais extensa dos elementos baseada no reaparecimento regular das propriedades. O sistema de classificação de Mendeleev foi um grande avanço em relação ao de Newlands por duas razões. Primeiro, ele agrupava os elementos de uma forma mais rigorosa, de acordo com as suas propriedades. Igualmente importante, ele permitiu prever as propriedades de vários elementos que ainda não tinham sido descobertos. Por exemplo, Mendeleev propôs a existência de um elemento desconhecido, ao qual chamou eka-alumínio, e previu várias das suas propriedades. (*Eka* é uma palavra do sânscrito que significa “primeiro”; assim, o eka-alumínio seria o primeiro elemento abaixo do alumínio no mesmo grupo.) Quatro anos mais tarde, quando o gálio foi descoberto, as suas propriedades estavam de acordo com as propriedades previstas para o eka-alumínio:

	Eka-alumínio (Ea)	Gálio (Ga)
Massa atômica	68 u	69,9 u
Ponto de fusão	Baixo	29,78°C
Densidade	5,9 g/cm ³	5,94 g/cm ³
Fórmula do óxido	Ea ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃



O gálio funde-se na mão de uma pessoa (a temperatura corporal é de cerca de 37°C).

¹ John Alexander Reina Newlands (1838-1898). Químico inglês. O trabalho de Newlands foi um passo na direção certa na classificação dos elementos. Infelizmente, devido às suas falhas, Newlands foi muito criticado e até ridicularizado. Em uma reunião perguntaram-lhe se ele tinha examinado os elementos por ordem das suas iniciais! Apesar de tudo, em 1887, Newlands foi honrado pela Sociedade Real de Londres pela sua contribuição.

² Dmitri Ivanovich Mendeleev (1836-1907). Químico russo. O seu trabalho na classificação periódica dos elementos é considerado por muitos como o avanço mais significativo da química no século XIX.

³ Julius Lothar Meyer (1830-1895). Químico alemão. Além da sua contribuição para a Tabela Periódica, Meyer descobriu a afinidade da hemoglobina por oxigênio.

eletrônicas dos elementos também são dadas na Tabela 7.3). Começando com o hidrogênio, vemos que as subcamadas são preenchidas pela ordem indicada na Figura 7.24. Conforme o tipo de subcamada preenchida, os elementos podem ser divididos em categorias – os elementos representativos, os gases nobres, os elementos de transição (ou metais de transição), os lantanídeos e os actinídeos. Os **elementos representativos** (também chamados de *elementos do grupo principal*) são os elementos dos Grupos 1, 2 e 13 a 17, em que todos têm subcamadas *s* ou *p* com o número quântico principal mais alto parcialmente preenchidas. Com exceção do hélio, os gases nobres (os elementos do Grupo 18) têm todos a subcamada *p* totalmente preenchida. (As configurações eletrônicas são $1s^2$ para o hélio e $ns^2 np^6$ para os outros gases nobres, onde *n* é o número quântico principal da camada mais exterior.)

Os metais de transição são os elementos dos Grupos 3 a 12, que têm subcamadas *d* parcialmente preenchidas ou que facilmente produzem cátions com subcamadas *d* parcialmente preenchidas. (Estes metais são por vezes referidos como elementos de transição do bloco *d*.) A numeração dos elementos de transição na Tabela Periódica mostra a correspondência entre a configuração dos elétrons exteriores destes elementos e a dos elementos representativos. Por exemplo, o escândio e o gálio têm ambos três elétrons externos. Contudo, como estão em tipos de orbitais atômicos diferentes, estão em grupos diferentes (3 e 13). Os metais ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni) não se encaixam nesta classificação e são colocados nos Grupos 8, 9 e 10, respectivamente. Os elementos do Grupo 12, Zn, Cd e Hg, não são nem elementos representativos, nem metais de transição. Não há um nome especial para este grupo de metais. Note que a designação de Grupos A e B não é universal. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) recomenda a numeração sequencial de 1 a 18 (ver Figura 8.2).

Os lantanídeos e os actinídeos são, por vezes, chamados elementos de transição do bloco *f* pois têm subcamadas *f* parcialmente preenchidas. A Figura 8.3 distingue os grupos de elementos aqui discutidos.

A reatividade química dos elementos é, em grande parte, determinada pelos **elétrons de valência**, que são os *elétrons mais periféricos*. Para os elementos representativos, os elétrons de valência são os da camada *n* ocupada mais alta. *Todos os elétrons de um átomo que não são os de valência são referidos como elétrons do núcleo*. Olhando novamente para as configurações eletrônicas dos elementos representativos, surge um padrão claro: todos os elementos de um determinado grupo têm o mesmo número e tipo de elétrons de valência. A semelhança de configuração dos elétrons de valência é o que faz os elementos do mesmo grupo se assemelharem uns aos outros no seu comportamento químico. Por exemplo, os metais alcalinos (os elementos do Grupo 1) têm a configuração para os elétrons de valência ns^1 (Tabela 8.1) e todos tendem a perder um elétron para formar os cátions monopositivos. Da mesma forma, os metais alcalino-terrosos (elementos do Grupo 2) têm a configuração do elétron de valência ns^2 , e todos tendem a perder dois elétrons para formar cátions bipoisitivos. Devemos ter cuidado, no entanto, na previsão das propriedades dos elementos se nos basearmos apenas no fato de eles fazerem “parte do clube”. Por exemplo, os elementos do Grupo 14 têm todos a mesma configuração para os elétrons de valência $ns^2 np^2$, mas há uma variação notável nas propriedades químicas dos elementos: o carbono é um não metal, o silício e o germânio são semimetais, e o estanho e o chumbo são metais.

Considerados como um grupo, os gases nobres comportam-se de modo muito semelhante. O hélio e o neônio são quimicamente inertes e há poucos exemplos de compostos formados por outros gases nobres. Esta falta de reatividade química deve-se ao preenchimento completo das subcamadas *ns* e *np*, condição que está geralmente correlacionada com uma grande estabilidade. Embora a configuração eletrônica das camadas exteriores dos elementos de transição não seja sempre a mesma dentro do grupo e não haja um padrão regular na varia-

Para os elementos representativos, os elétrons de valência são simplesmente os elétrons no nível principal *n* de energia mais alta.

Tabela 8.1 Configuração eletrônica dos elementos do Grupo 1 e do Grupo 2

Grupo 1	Grupo 2
Li [He] $2s^1$	Be [He] $1s^2$
Na [Ne] $3s^1$	Mg [Ne] $3s^2$
K [Ar] $4s^1$	Ca [Ar] $4s^2$
Rb [Kr] $5s^1$	Sr [Kr] $5s^2$
Cs [Xe] $6s^1$	Ba [Xe] $6s^2$
Fr [Rn] $7s^1$	Ra [Rn] $7s^2$

1																		18
1 H	2																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116	117	118	

Elementos representativos

Gases nobres

Metais de transição

Zinco
Cádmio
Mercúrio

Lantanídeos

Actinídeos

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Figura 8.3 A classificação dos elementos. Repare que os elementos do Grupo 12 são muitas vezes classificados como metais de transição, embora não apresentem as características dos metais de transição.

ção da configuração eletrônica de um metal para o seguinte no mesmo período, todos os metais de transição compartilham muitas características que os distinguem dos outros elementos. A razão é que estes metais têm uma subcamada *d* parcialmente preenchida. Do mesmo modo, os lantanídeos (e os actinídeos) assemelham-se uns aos outros porque têm subcamadas *f* parcialmente preenchidas.

Exemplo 8.1

Um átomo de um certo elemento tem 15 elétrons. Sem consultar a Tabela Periódica, responda as seguintes questões: (a) Qual é a configuração eletrônica no estado fundamental deste elemento? (b) Como este elemento deverá ser classificado? (c) O elemento é diamagnético ou paramagnético?

Estratégia (a) Retomamos o princípio do preenchimento discutido na Seção 7.9 e começamos a escrever a configuração eletrônica com o número quântico principal $n = 1$ e continuamos aumentando até que todos os elétrons estejam distribuídos. (b) Quais são as características da configuração eletrônica dos elementos representativos? Dos elementos de transição? Dos gases nobres? (c) Examine o esquema de emparelhamento dos elétrons da camada mais externa. O que determina se um elemento é diamagnético ou paramagnético?

Resolução (a) Sabemos que para $n = 1$ temos um orbital $1s$ (2 elétrons); para $n = 2$ temos um orbital $2s$ (2 elétrons) e três orbitais $2p$ (6 elétrons); para $n = 3$ temos um orbital $3s$ (2 elétrons). O número de elétrons que falta é $15 - 12 = 3$ e estes três elétrons são colocados nos orbitais $3p$. A configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

(Continua)

(Continuação)

- (b) Como a subcamada $3p$ não está completamente preenchida, este é um elemento representativo. Com base nas informações dadas, não é possível dizer se é um metal, um não metal ou um semimetal.
- (c) De acordo com a regra de Hund, os três elétrons nos orbitais $3p$ têm spins paralelos (três elétrons desemparelhados). Portanto, o elemento é paramagnético.

Verificação Para (b), repare que um metal de transição tem uma subcamada d parcialmente preenchida e um gás nobre tem a camada externa completamente preenchida. Para (c), lembre-se de que se o átomo contém um número ímpar de elétrons, então o elemento tem de ser paramagnético.

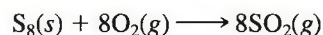
Exercício Um átomo de um certo elemento tem 20 elétrons. (a) Escreva a configuração eletrônica no estado fundamental do elemento, (b) classifique o elemento, (c) determine se o elemento é diamagnético ou paramagnético.

Problema semelhante: 8.20.

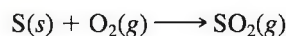
Representando os elementos livres nas equações químicas

Tendo classificado os elementos de acordo com a sua configuração eletrônica no estado fundamental, agora podemos ver como os químicos representam os metais, os semimetais e os não metais como elementos livres em equações químicas. Visto que os metais não existem como unidades moleculares discretas, nas equações químicas usamos sempre as suas fórmulas empíricas. As fórmulas empíricas são iguais aos símbolos que representam os elementos. Por exemplo, a fórmula empírica do ferro é Fe, o mesmo que o símbolo do elemento.

Para os não metais, não há uma regra única. O carbono, por exemplo, existe como uma extensa rede tridimensional de átomos e, por isso, usamos a sua fórmula empírica (C) para representar o carbono elementar nas equações químicas. Mas o hidrogênio, o nitrogênio, o oxigênio e os halogênios existem como moléculas diatômicas e, portanto, usamos as suas fórmulas moleculares (H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) nas equações. A forma estável do fósforo é molecular (P_4) e, por isso, usamos P_4 . Para o enxofre, os químicos usam muitas vezes a fórmula empírica (S) nas equações químicas, em vez de S_8 , que é a forma estável. Assim, em vez de escrever a equação de combustão do enxofre como



normalmente escrevemos



Todos os gases nobres são espécies monoatômicas; assim, usamos os seus símbolos: He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn. Os semimetais, tal como os metais, têm redes tridimensionais complexas e também os representamos com as suas fórmulas empíricas, isto é, os seus símbolos: B, Si, Ge e assim por diante.

Configurações eletrônicas dos cátions e dos ânions

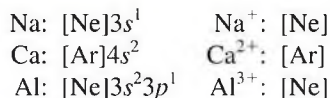
Como muitos compostos iônicos são constituídos por ânions e cátions monoatômicos, é útil saber como escrever as configurações eletrônicas destas espécies iônicas. Tal como para os átomos neutros, usamos o princípio de exclusão de Pauli e a regra de Hund para escrever as configurações eletrônicas nos estados fundamentais dos cátions e dos ânions. Para a discussão, agruparemos os íons em duas categorias.

Íons derivados dos elementos representativos

Os íons formados a partir dos átomos da maior parte dos elementos representativos têm a configuração eletrônica de gás nobre ns^2np^6 na camada exterior. Na formação de um cátion a partir do átomo de um elemento representativo, um ou

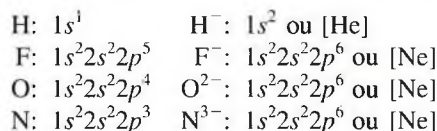
Repare que estas duas equações para a combustão do enxofre têm estequiometrias idênticas. Esta correspondência não deve nos surpreender, pois ambas as equações descrevem o mesmo sistema químico. Em ambos os casos, um certo número de átomos de enxofre reage com o dobro desse número de átomos de oxigênio.

mais elétrons são removidos da camada n mais alta ocupada. As configurações eletrônicas de alguns átomos e dos seus cátions correspondentes são as seguintes:



Repare que cada íon tem uma configuração estável de gás nobre.

Na formação de um ânion, são acrescentados um ou mais elétrons à camada n mais alta parcialmente preenchida. Considere os seguintes exemplos:



Todos estes ânions também têm a configuração estável de gás nobre. Repare que F^- , Na^+ e Ne (e Al^{3+} , O^{2-} e N^{3-}) têm todos a mesma configuração eletrônica. Diz-se que eles são **isoeletrônicos** porque *têm o mesmo número de elétrons e, por isso, a mesma configuração eletrônica no estado fundamental*. Assim, o H^- e o He também são isoeletrônicos.

Cátions derivados de metais de transição

Na Seção 7.9 vimos que nos metais de transição da primeira fila (Sc a Cu), o orbital $4s$ é sempre preenchido antes dos orbitais $3d$. Considere o manganês, cuja configuração eletrônica é $[\text{Ar}]4s^23d^5$. Quando se forma o íon Mn^{2+} , podemos esperar que os dois elétrons removidos são dos orbitais $3d$ para dar $[\text{Ar}]4s^23d^3$. Na realidade, a configuração eletrônica do Mn^{2+} é $[\text{Ar}] 3d^5$! A razão disso é que as interações elétron-elétron e elétron-núcleo em um átomo neutro podem ser bastante diferentes das do seu íon. Assim, enquanto o orbital $4s$ é sempre preenchido antes do orbital $3d$ no Mn, os elétrons são removidos do orbital $4s$ para formar o íon Mn^{2+} porque nos íons dos metais de transição os orbitais $3d$ são mais estáveis do que o orbital $4s$. Por isso, quando se forma um cátion a partir de um átomo de um metal de transição, os elétrons são sempre removidos primeiro do orbital ns e depois dos orbitais $(n - 1)d$.

Lembre-se de que a maior parte dos metais de transição pode formar mais de um cátion e frequentemente estes cátions não são isoeletrônicos com o gás nobre precedente.

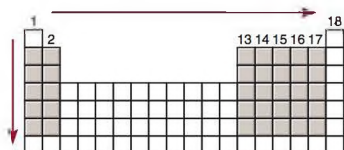
Note que a ordem de preenchimento dos elétrons não determina ou prevê a ordem de remoção dos elétrons nos metais de transição. Para estes metais, os elétrons ns são removidos antes dos elétrons $(n - 1)d$.

Revisão de conceitos

Identifique os elementos que correspondem às seguintes descrições: (a) um íon de metal alcalino-terroso que é isoeletrônico com Kr. (b) Um ânion com uma carga de -3 que é isoeletrônico com K^+ . (c) Um íon com uma carga $+2$ que é isoeletrônico com Co^{3+} .

8.3 Variação periódica das propriedades físicas

Como vimos, as configurações eletrônicas dos elementos apresentam uma variação periódica à medida que aumenta o número atômico. Consequentemente, há também variações periódicas no comportamento físico e químico. Nesta seção e nas duas seguintes, examinaremos algumas propriedades físicas dos elementos que estão no mesmo grupo ou período e outras propriedades que influenciam o comportamento químico dos elementos. Primeiro, olhamos para o conceito de carga nuclear efetiva, que tem um efeito direto em muitas propriedades atômicas.



O aumento da carga nuclear efetiva da esquerda para a direita ao longo de um período e de cima para baixo em um grupo para os elementos representativos.

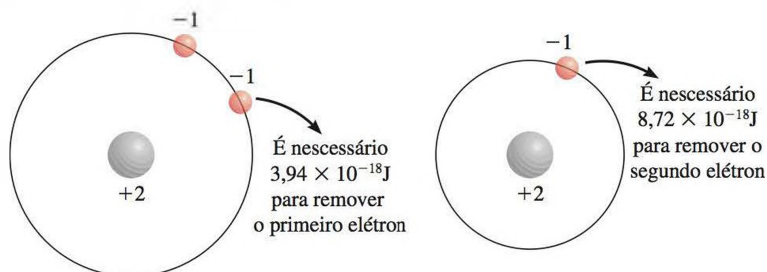
Carga nuclear efetiva

No Capítulo 7 discutimos o efeito de blindagem que os elétrons próximos do núcleo exercem nos elétrons das camadas exteriores em átomos com muitos elétrons. A presença de outros elétrons em um átomo reduz a atração eletrostática entre um dado elétron e os prótons com carga positiva dos núcleos. A **carga nuclear efetiva (Z_{ef})** é a carga nuclear sentida por um elétron quando a carga nuclear real (Z) e os efeitos repulsivos (blindagem) dos outros elétrons são levados em conta. Genericamente, Z_{ef} é dada por

$$Z_{ef} = Z - \sigma \quad (8.2)$$

onde σ (sigma) é chamada a *constante de blindagem*. A constante de blindagem é maior do que zero, mas menor do que Z .

Uma maneira de ilustrar a blindagem dos elétrons é considerar a quantidade de energia necessária para remover os dois elétrons do átomo de hélio. As medições mostram que são necessários $3,94 \times 10^{-18}$ J de energia para remover o primeiro elétron e $8,72 \times 10^{-18}$ J para remover o segundo elétron. Não há blindagem depois de o primeiro elétron ser removido, assim, o segundo elétron sente todo o efeito da carga nuclear $+2$.



Como os elétrons internos estão, em média, mais perto do núcleo do que os elétrons de valência, os elétrons próximos do núcleo têm um efeito de blindagem muito maior do que o efeito de blindagem que os elétrons de valência têm uns sobre os outros. Considere os elementos do segundo período, desde o Li ao Ne. Deslocando-nos da esquerda para a direita, vemos que o número de elétrons do núcleo ($1s^2$) permanece constante enquanto a carga nuclear aumenta. No entanto, como o elétron adicionado é um elétron de valência e o efeito de blindagem não se faz sentir entre os elétrons de valência, o resultado da deslocação ao longo de todo o período é uma maior carga nuclear efetiva sentida pelos elétrons de valência, conforme mostrado a seguir.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
Z_{ef}	1,28	1,91	2,42	3,14	3,83	4,45	5,10	5,76

A carga nuclear efetiva também aumenta à medida que nos deslocamos para baixo em um determinado grupo da Tabela Periódica. No entanto, como os elétrons de valência são agora adicionados a camadas crescentes à medida que n aumenta, a atração eletrostática entre o núcleo e os elétrons de valência na verdade diminui.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Z	3	11	19	37	55
Z_{ef}	1,28	2,51	3,50	4,98	6,36

Consulte a Figura 7.27 para os gráficos da probabilidade radial dos orbitais $1s$ e $2s$.

A força de atração entre o núcleo e um determinado elétron é diretamente proporcional à carga nuclear efetiva e inversamente proporcional ao quadrado da distância de separação.

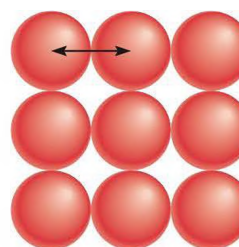
Raio atômico

Algumas propriedades físicas, incluindo densidade, ponto de fusão e ponto de ebulição, estão relacionadas com o tamanho dos átomos, mas é difícil definir o tamanho do átomo. Como vimos no Capítulo 7, a densidade eletrônica estende-se além do núcleo, mas normalmente consideramos como tamanho do átomo o volume que contém cerca de 90% do total de densidade eletrônica em torno do núcleo. Quando temos de ser mais específicos, definimos o tamanho do átomo em termos do **raio atômico**, que é *metade da distância entre os dois núcleos em dois átomos de metal adjacentes ou em uma molécula diatômica*.

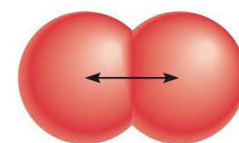
Para átomos ligados de modo a formar uma rede tridimensional estendida, o raio atômico é simplesmente metade da distância entre os núcleos de dois átomos vizinhos [Figura 8.4(a)]. Para os elementos que existem como moléculas diatômicas simples, o raio atômico é metade da distância entre os núcleos dos dois átomos em uma dada molécula [Figura 8.4(b)].

A Figura 8.5 mostra os raios atômicos de vários elementos de acordo com as suas posições na Tabela Periódica e a Figura 8.6 representa a variação dos raios atômicos destes elementos em função dos seus números atômicos. As tendências periódicas são evidentes. Considere os elementos do segundo período. Como a carga nuclear efetiva aumenta da esquerda para a direita, o elétron de valência acrescentado a cada passo é atraído mais fortemente pelo núcleo do que

➡ Animação
Raio atômico e iônico



(a)



(b)

Figura 8.4 (a) Em metais como o polônio, o raio atômico é definido como metade da distância entre os núcleos de dois átomos adjacentes. (b) Para os elementos que existem como moléculas diatômicas, como o iodo, o raio do átomo é definido como metade da distância entre os centros dos átomos da molécula.

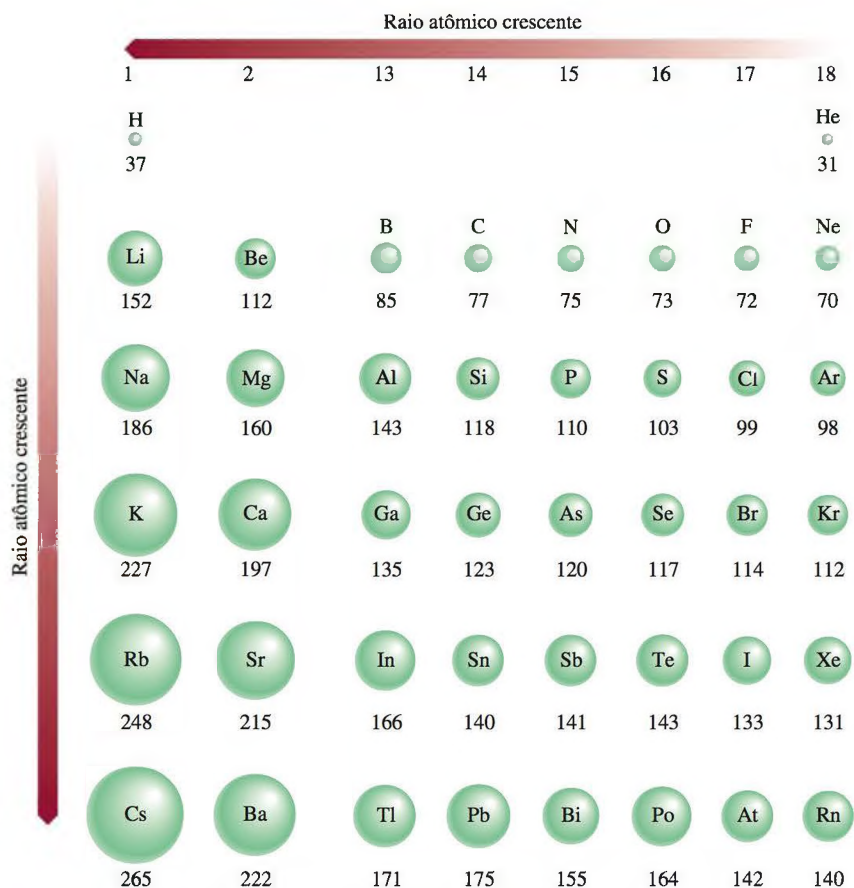


Figura 8.5 Os raios atômicos (em picômetros) dos elementos representativos de acordo com a sua posição na Tabela Periódica. Repare que não há qualquer concordância geral sobre o tamanho dos raios atômicos. Interessam-nos apenas as tendências dos raios atômicos, não os seus valores precisos.

Revisão de conceitos

Compare a dimensão dos seguintes pares de átomos: (a) Be, Ba; (b) Al, S; (c) ^{12}C , ^{13}C .

Raio iônico

Raio iônico é o raio de um cátion ou de um ânion, e pode ser medido por difração de raios X (ver Capítulo 11). O raio iônico afeta as propriedades físicas e químicas de um composto iônico. Por exemplo, a estrutura tridimensional de um composto iônico depende das dimensões relativas dos seus cátions e ânions.

Quando um átomo neutro se converte em um íon, espera-se uma mudança no tamanho. Se o átomo forma um ânion, o seu tamanho (ou raio) aumenta, pois a carga nuclear mantém-se, mas a repulsão resultante do ou dos elétrons adicionais aumenta o domínio da nuvem eletrônica. Por outro lado, a remoção de um ou mais elétrons de um átomo reduz a repulsão elétron-elétron, mas a carga nuclear mantém-se, logo, a nuvem eletrônica diminui e o cátion é menor do que o átomo. A Figura 8.7 mostra as variações de tamanho que resultam quando os metais alcalinos são convertidos em cátions e os halogênios são convertidos em ânions; a Figura 8.8 mostra as mudanças de tamanho que ocorrem quando o átomo de lítio reage com um átomo de flúor para formar uma unidade de LiF.

A Figura 8.9 mostra os raios dos íons derivados de elementos da mesma família ordenados de acordo com a posição dos elementos na Tabela Periódica.

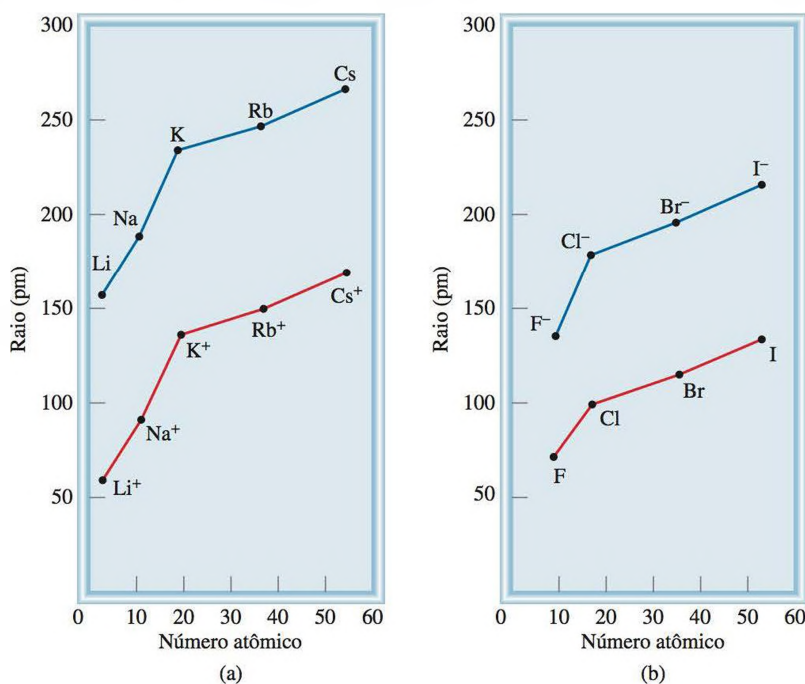


Figura 8.7 Comparação dos raios atômicos com os raios iônicos. (a) Metais alcalinos e cátions de metais alcalinos. (b) Halogênios e os íons haleto.

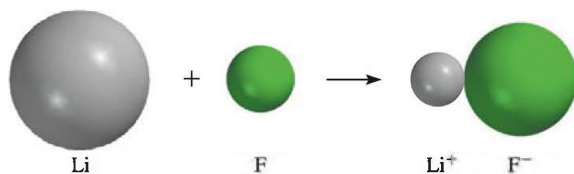


Figura 8.8 Mudanças de tamanho do Li e do F quando reagem para formar LiF.

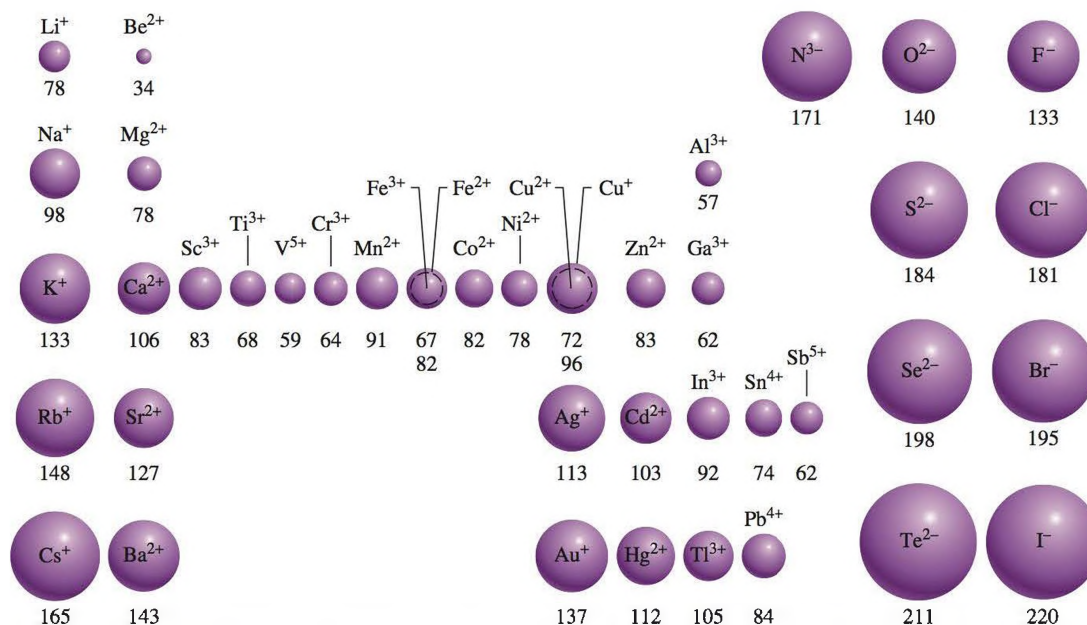


Figura 8.9 Raios iônicos (em picômetros) de elementos da mesma família ordenados de acordo com a posição dos elementos na Tabela Periódica.

Nos íons isoeletrônicos, a dimensão do íon baseia-se na dimensão da nuvem eletrônica e não no número de prótons do núcleo.

Podemos ver tendências paralelas entre os raios atômicos e os raios iônicos. Por exemplo, o raio atômico e o raio iônico aumentam de cima para baixo em um grupo. Para íons derivados de átomos de grupos diferentes, uma comparação de tamanhos só tem sentido se os íons forem isoeletrônicos. Se examinarmos íons isoeletrônicos, veremos que os cátions são menores do que os ânions. Por exemplo, o Na^+ é menor do que o F^- . Ambos os íons têm o mesmo número de elétrons, mas Na ($Z = 11$) tem mais prótons do que F ($Z = 9$). A carga nuclear efetiva do Na^+ resulta em um raio menor.

Em relação aos cátions isoeletrônicos, vemos que o raio dos íons tripósitivos (íons que têm três cargas positivas) é menor do que o dos íons bipósitivos (íons que têm duas cargas positivas), que, por sua vez, são menores do que os íons monopósitivos (íons que têm uma carga positiva). Esta tendência é claramente ilustrada pelos tamanhos de três íons isoeletrônicos do terceiro período: Al^{3+} , Mg^{2+} e Na^+ (ver Figura 8.9). O íon Al^{3+} tem o mesmo número de elétrons que o Mg^{2+} , mas tem um próton a mais. Assim, a nuvem eletrônica no Al^{3+} é mais retraída do que no Mg^{2+} . O raio menor do Mg^{2+} do que o do Na^+ tem uma explicação semelhante. Em relação aos ânions isoeletrônicos, vemos que o raio aumenta quando vamos do íon com carga negativa (-) para os de carga (2-) e assim por diante. Assim, o íon óxido é maior do que o íon fluoreto porque o oxigênio tem um próton a menos do que o flúor; a nuvem eletrônica está mais espalhada no O^{2-} .

Exemplo 8.3

Para cada um dos seguintes pares, indique qual das duas espécies é maior: (a) N^{3-} ou F^- ; (b) Mg^{2+} ou Ca^{2+} ; (c) Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

Estratégia Ao comparar raios iônicos, é útil classificar os íons em três categorias: (1) íons isoeletrônicos, (2) íons que têm a mesma carga e são gerados a partir de átomos do mesmo grupo e (3) íons com cargas diferentes mas gerados a partir do mesmo átomo. No caso (1), os íons com maior carga negativa são sempre maiores; no

caso (2), os íons de átomos de maior número atômico são sempre maiores; no caso (3), os íons com menor carga positiva são sempre maiores.

- Resolução** (a) N^{3-} e F^- são isoeletrônicos, ambos contendo 10 elétrons. Como N^{3-} tem apenas 7 prótons e F^- tem nove, a menor atração exercida pelo núcleo sobre os elétrons resulta em um íon N^{3-} maior.
- (b) O Mg e o Ca pertencem ao Grupo 2 (os metais alcalino-terrosos). Assim, o íon Ca^{2+} é maior do que o íon Mg^{2+} porque os elétrons de valência do Ca estão em uma camada maior ($n = 4$) do que os do Mg ($n = 3$).
- (c) Ambos os íons têm a mesma carga nuclear, mas o Fe^{2+} tem um elétron a mais (24 elétrons comparados com 23 elétrons do Fe^{3+}), daí uma maior repulsão elétron-elétron. O raio do Fe^{2+} é maior.

Exercício Selecione o íon menor em cada um dos seguintes pares: (a) K^+ , Li^+ ; (b) Au^+ , Au^{3+} ; (c) P^{3-} , N^{3-} .

Problema semelhante: 8.43, 8.45.

Revisão de conceitos

Relacione as esferas apresentadas com cada um dos seguintes íons: S^{2-} , Mg^{2+} , F^- , Na^+ .



Variação das propriedades físicas ao longo de um período e em um grupo

Da esquerda para a direita ao longo de um período, há uma transição de metais para semimetais e para não metais. Considere os elementos do terceiro período, do sódio para o argônio (Figura 8.10). O sódio, o primeiro elemento do terceiro período, é um metal muito reativo, enquanto o cloro, o penúltimo elemento desse período, é um não metal muito reativo. No meio, os elementos apresentam uma transição gradual de propriedades metálicas para propriedades não metálicas. O sódio, o magnésio e o alumínio têm todos redes atômicas tridimensionais estendidas, que se mantêm ligadas por forças características do estado metálico. O silício, um semimetal, tem uma estrutura tridimensional gigante na qual os átomos de Si estão fortemente ligados. A partir do fósforo, os elementos existem em unidades moleculares simples (P_4 , S_8 , Cl_2 e Ar), que têm pontos de fusão e de ebulição baixos.

Dentro de um grupo da Tabela Periódica, as propriedades físicas variam de uma forma mais previsível, especialmente se os elementos estiverem no mesmo estado físico. Por exemplo, os pontos de fusão do argônio e do xenônio são $-189,2^\circ\text{C}$ e $-111,9^\circ\text{C}$, respectivamente. Podemos estimar o ponto de fusão do elemento intermediário criptônio fazendo a média destes dois valores como segue:

$$\text{temperatura de fusão do Kr} = \frac{[(-189,2^\circ\text{C}) + (-111,9^\circ\text{C})]}{2} = -150,6^\circ\text{C}$$

Este valor está próximo do valor real do ponto de fusão do criptônio, que é $-156,6^\circ\text{C}$.

Figura 8.10 Elementos do terceiro período. A fotografia do argônio, que é um gás incolor e inodoro, mostra a cor emitida pelo gás em um tubo de descarga.



Sódio (Na)



Magnésio (Mg)



Alumínio (Al)



Silício (Si)

Fósforo (P_4)Enxofre (S_8)Cloro (Cl_2)

Argônio (Ar)

O texto *Química em ação* na página 343 ilustra uma aplicação interessante das propriedades dos grupos periódicos.

8.4 Energia de ionização

Existe uma correlação não só entre a configuração eletrônica e as propriedades físicas, mas também entre a configuração eletrônica (uma propriedade microscópica) e o comportamento químico (uma propriedade macroscópica). Como veremos ao longo deste livro, as propriedades químicas de qualquer átomo são determinadas pela configuração dos elétrons de valência do átomo. A estabilidade destes elétrons mais externos é diretamente refletida nas energias de ionização do átomo. **Energia de ionização** é a energia mínima necessária (em kJ/mol) para remover um elétron de um átomo no estado gasoso e no seu estado fundamental. Em outras palavras, a energia de ionização é a quantidade de energia (em quilojoules) necessária para retirar um mol de elétrons de um mol de

O terceiro elemento líquido?

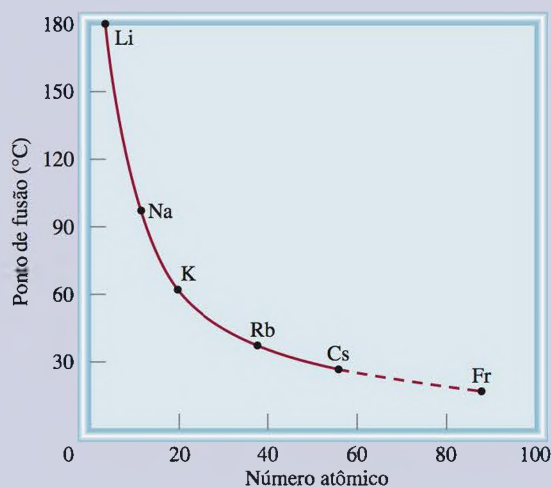
Dos 118 elementos conhecidos, 11 são gasosos em condições atmosféricas. Seis deles são elementos do Grupo 18 (os gases nobres He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn) e os outros cinco são o hidrogênio (H_2), o nitrogênio (N_2), o oxigênio (O_2), o flúor (F_2) e o cloro (Cl_2). Curiosamente, apenas dois elementos são líquidos a 25°C: o mercúrio (Hg) e o bromo (Br_2).

Não sabemos as propriedades de todos os elementos conhecidos porque alguns deles nunca foram preparados em quantidades suficientes para investigação. Nestes casos, temos de confiar nas tendências periódicas para prever as suas propriedades. Quais são as possibilidades, então, de descobrir um terceiro elemento líquido?

Consideremos o frâncio (Fr), o último membro do Grupo 1, para ver se ele pode ser líquido a 25°C. Todos os isótopos do frâncio são radioativos. O isótopo mais estável é o frâncio-223, que tem uma meia-vida de 21 minutos. (*Meia-vida* é o tempo que leva para que metade dos núcleos em uma dada quantidade de uma substância radioativa se desintegre.) Esta meia-vida curta significa que há apenas pequenos traços de frâncio na Terra. Embora seja possível preparar o frâncio em laboratório, não foi preparada ou isolada uma quantidade mensurável do elemento. Assim, sabemos muito pouco sobre as propriedades físicas e químicas do frâncio. No entanto, podemos usar as tendências periódicas do grupo para prever algumas dessas propriedades.

Consideremos como exemplo o ponto de fusão do frâncio. O gráfico mostra como os pontos de fusão dos metais alcalinos variam com o número atômico. Do lítio para o

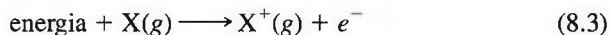
sódio, a temperatura de fusão diminui 81,4°C; do sódio para o potássio, 34,6°C; do potássio para o rubídio, 24°C; do rubídio para o célio, 11°C. Com base nesta tendência, podemos prever que a variação do célio para o frâncio seja de cerca de 5°C. Se assim for, o ponto de fusão do frâncio seria de cerca de 23°C, o que o tornaria um líquido em condições atmosféricas.



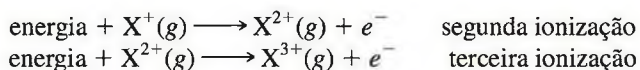
Pontos de fusão dos metais alcalinos em função dos seus números atômicos. Por extrapolação, o ponto de fusão do Fr seria 23°C.

átomos gasosos. Nesta definição, especificam-se os átomos gasosos porque um átomo na fase gasosa não é influenciado pelos seus vizinhos e, portanto, não há forças intermoleculares (isto é, forças entre as moléculas) a serem consideradas ao medir a energia de ionização.

A magnitude da energia de ionização é a medida do quão “fortemente” o elétron se encontra ligado ao átomo. Quanto maior a energia de ionização, mais difícil é a remoção do elétron. Para um átomo de muitos elétrons, a quantidade de energia necessária para remover o primeiro elétron de um átomo no seu estado fundamental,



é chamada de *primeira energia de ionização* (I_1). Na Equação (8.3), X representa um átomo de qualquer elemento e e^- é um elétron. A segunda energia de ionização (I_2) e a terceira energia de ionização (I_3) estão ilustradas nas equações seguintes:

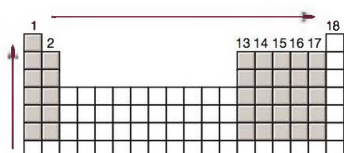


O padrão continua para a remoção dos elétrons subsequentes.

Repare que, enquanto os elétrons de valência são relativamente fáceis de remover do átomo, os mais próximos do núcleo são muito mais difíceis de remover. Assim, há um salto grande de energia de ionização entre o último elétron de valência e o elétron mais próximo do núcleo.

Tabela 8.2 As energias de ionização dos primeiros 20 elementos (kJ/mol)

Z	Elemento	Primeira	Segunda	Terceira	Quarta	Quinta	Sexta
1	H	1312					
2	He	2373	5251				
3	Li	520	7300	11 815			
4	Be	899	1757	14 850	21 005		
5	B	801	2430	3 660	25 000	32 820	
6	C	1086	2350	4 620	6 220	38 000	47 261
7	N	1400	2860	4 580	7 500	9 400	53 000
8	O	1314	3390	5 300	7 470	11 000	13 000
9	F	1680	3370	6 050	8 400	11 000	15 200
10	Ne	2080	3950	6 120	9 370	12 200	15 000
11	Na	495,9	4560	6 900	9 540	13 400	16 600
12	Mg	738,1	1450	7 730	10 500	13 600	18 000
13	Al	577,9	1820	2 750	11 600	14 800	18 400
14	Si	786,3	1580	3 230	4 360	16 000	20 000
15	P	1012	1904	2 910	4 960	6 240	21 000
16	S	999,5	2250	3 360	4 660	6 990	8 500
17	Cl	1251	2297	3 820	5 160	6 540	9 300
18	Ar	1521	2666	3 900	5 770	7 240	8 800
19	K	418,7	3052	4 410	5 900	8 000	9 600
20	Ca	589,5	1145	4 900	6 500	8 100	11 000



O aumento da primeira energia de ionização da esquerda para a direita ao longo de um período e de baixo para cima em um grupo de elementos representativos.

Quando um elétron é removido de um átomo, a repulsão entre os elétrons restantes diminui. Como a carga nuclear se mantém constante, é necessária mais energia para remover outro elétron do íon com carga positiva. Assim, as energias de ionização crescem sempre na seguinte ordem:

$$I_1 < I_2 < I_3 < \dots$$

A Tabela 8.2 apresenta as energias de ionização dos primeiros 20 elementos. A ionização é sempre um processo endotérmico. Por convenção, a energia absorvida por átomos (ou íons) em um processo de ionização tem um valor positivo. Assim, as energias de ionização são todas quantidades positivas. A Figura 8.11 mostra a variação da primeira energia de ionização com o número atômico. O gráfico apresenta claramente a periodicidade na estabilidade dos elétrons menos ligados. Repare que, exceto por pequenas irregularidades, a primeira energia de ionização dos elementos de um período aumenta com o aumento do número atômico. Esta tendência deve-se ao aumento da carga nuclear efetiva da esquerda para a direita (como no caso da variação dos raios atômicos). Uma carga nuclear efetiva maior significa que o elétron exterior está mais fortemente ligado, daí uma primeira energia de ionização maior. Um aspecto notável da Figura 8.11 são os picos, que correspondem aos gases nobres. Temos a tendência de associar a configuração completa para os elétrons de valência com um grau inerente de estabilidade química. As energias de ionização elevadas dos gases nobres, decorrentes da sua grande carga nuclear efetiva, constituem uma das razões para esta estabilidade. De fato, o hélio ($1s^2$) possui a primeira energia de ionização mais alta entre todos os elementos.

Na parte inferior do gráfico da Figura 8.11 estão os elementos do Grupo 1 (os metais alcalinos) que têm as primeiras energias de ionização mais baixas. Cada um desses metais possui um elétron de valência (a configuração do elétron

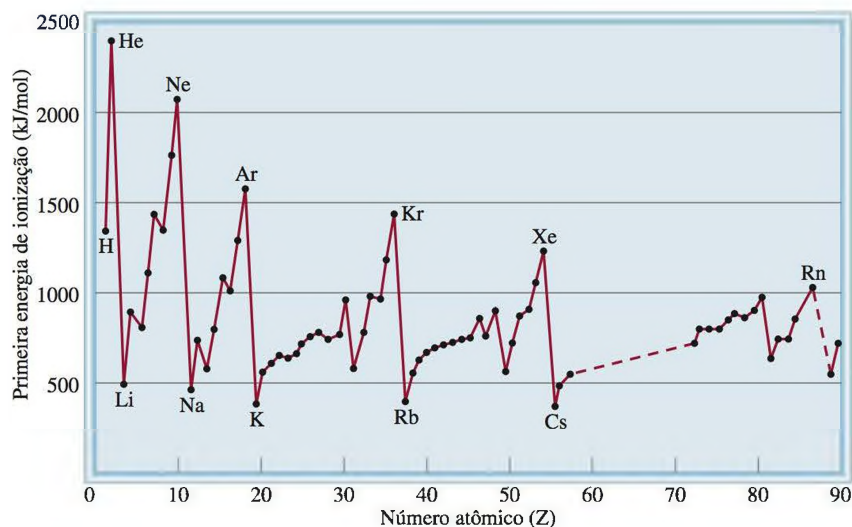


Figura 8.11 Variação da primeira energia de ionização com o número atômico. Repare que os gases nobres têm energias de ionização elevadas, enquanto os metais alcalinos e alcalino-terrosos têm energias de ionização baixas.

mais externo é ns^1), que é efetivamente blindado pelas camadas interiores totalmente preenchidas. Assim, é energeticamente fácil remover um elétron de um átomo de um metal alcalino para formar um íon monovalente (Li^+ , Na^+ , K^+ , ...). Por alguma razão as configurações eletrônicas destes cátions são isoeletrônicas com os gases nobres que os precedem na Tabela Periódica.

Os elementos do Grupo 2 (os metais alcalino-terrosos) têm os valores das primeiras energias de ionização maiores do que os metais alcalinos. Os metais alcalino-terrosos têm dois elétrons de valência (a configuração dos elétrons mais externos é ns^2). Como estes dois elétrons s não se blindam bem um ao outro, a carga nuclear efetiva para um átomo de um metal alcalino-terroso é maior do que a do metal alcalino precedente. A maior parte dos compostos de metais alcalino-terrosos contém íons divalentes (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). O íon Be^{2+} é isoeletrônico com Li^+ e com He, Mg^{2+} é isoeletrônico com Na^+ e com Ne, e assim por diante.

Conforme a Figura 8.11, os metais têm energias de ionização relativamente baixas em comparação com os não metais. As energias de ionização dos semi-metais situam-se em geral entre as dos metais e as dos não metais. A diferença nas energias de ionização nos ajuda a entender por que os metais formam cátions e os não metais formam ânions em compostos iônicos. (O único cátion não metálico importante é o íon amônio, NH_4^+). Para um dado grupo, a energia de ionização diminui com o aumento do número atômico (isto é, à medida que descemos no grupo). Os elementos no mesmo grupo têm configurações eletrônicas dos elétrons mais externos semelhantes. Contudo, à medida que o número quântico principal n aumenta, também aumenta a distância média entre um elétron de valência e o núcleo. Uma maior separação entre o elétron e o núcleo implica uma atração mais fraca, de modo que se torna mais fácil remover o primeiro elétron à medida que vamos de um elemento para o seguinte ao longo do grupo, apesar de a carga nuclear efetiva também aumentar na mesma direção. Assim, o caráter metálico dos elementos dentro de um grupo aumenta de cima para baixo. Esta tendência é particularmente notável nos elementos dos Grupos 13 a 17. Por exemplo, no Grupo 14, o carbono é um não metal, o silício e o germânio são semimetais e o estanho e o chumbo são metais.

Embora a tendência geral na Tabela Periódica seja de as primeiras energias de ionização aumentarem da esquerda para a direita, há algumas irregularidades. A primeira exceção ocorre entre os elementos dos Grupos 2 e 13 no mesmo período (por exemplo, entre o Be e o B e entre o Mg e o Al). Os elementos do Grupo 13 têm as primeiras energias de ionização mais baixas do que os elementos do Grupo 2 porque têm um único elétron na subcamada p mais externa (ns^2np^1), que está bem protegido pelos elétrons interiores e pelos elétrons ns^2 . Por isso, é necessário menos energia para remover o único elétron p do que para remover um elétron s do mesmo nível de energia principal. A segunda irregularidade ocorre entre os Grupos 15 e 16 (por exemplo, entre o N e o O e entre o P e o S). Nos elementos do Grupo 15 (ns^2np^3), os elétrons p estão em três orbitais separados de acordo com a regra de Hund. No Grupo 16 (ns^2np^4), o elétron adicional tem de emparelhar com um dos três elétrons p . A proximidade de dois elétrons no mesmo orbital resulta em uma repulsão eletrostática maior, que facilita a ionização de um átomo de um elemento do Grupo 16, embora a carga nuclear tenha aumentado uma unidade. Assim, as energias de ionização dos elementos do Grupo 16 são mais baixas do que as dos elementos do Grupo 15 do mesmo período.

O Exemplo 8.4 compara as energias de ionização de alguns elementos.

1 2 13 14 15 16 17 18

Li Be O S

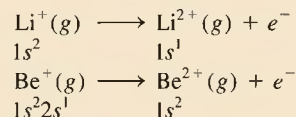
Exemplo 8.4

(a) Qual dos átomos deverá ter uma primeira energia de ionização mais baixa: o oxigênio ou o enxofre? (b) Qual dos átomos deverá ter a maior segunda energia de ionização: o lítio ou o berílio?

Estratégia (a) A primeira energia de ionização diminui à medida que descemos em um grupo porque o elétron mais externo está mais longe do núcleo e sente menos atração. (b) A remoção do elétron mais externo requer menos energia se ele estiver blindado por uma camada interior completa.

Resolução (a) O oxigênio e o enxofre são elementos do Grupo 16. Eles têm a mesma configuração para os elétrons de valência ($ns^2 np^4$), mas o elétron $3p$ do enxofre está mais longe do núcleo e sente uma menor atração nuclear do que o elétron $2p$ do oxigênio. Assim, prevemos que o enxofre deverá ter uma primeira energia de ionização menor.

(b) As configurações eletrônicas do Li e do Be são $1s^2 2s^1$ e $1s^2 2s^2$, respectivamente. A segunda energia de ionização é a energia mínima necessária para remover um elétron de um íon monovalente gasoso no seu estado fundamental. Para o processo da segunda energia de ionização, escrevemos



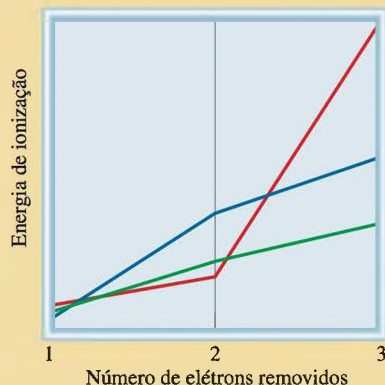
Como os elétrons $1s$ protegem os elétrons $2s$ de forma muito mais eficiente do que eles se protegem um ao outro, prevemos que será mais fácil remover um elétron $2s$ do Be^+ do que remover um elétron $1s$ do Li^+ .

Verificação Compare o seu resultado com os dados da Tabela 8.2. Em (a), a sua previsão é consistente com o fato de o caráter metálico dos elementos aumentar à medida que descemos em um grupo periódico? Em (b), a sua previsão justifica o fato de os metais alcalinos formarem íons $+1$ enquanto os metais alcalino-terrosos formam íons $+2$?

Exercício (a) Qual dos átomos seguintes terá maior primeira energia de ionização: N ou P? (b) Qual dos átomos seguintes deverá ter uma segunda energia de ionização menor: Na ou Mg?

Revisão de conceitos

Identifique as linhas apresentadas para a primeira, segunda e terceira energias de ionização do Mg, Al e K.



8.5 Afinidade eletrônica

Outra propriedade que tem uma grande influência no comportamento químico dos átomos é a sua capacidade de receber um ou mais elétrons. Esta propriedade é chamada **afinidade eletrônica (AE)**, que é o negativo da variação de energia que ocorre quando um elétron é aceito por um átomo no estado gasoso para originar um ânion.



Considere o processo em que o flúor gasoso recebe um elétron:



A afinidade eletrônica do flúor tem, portanto, o valor +328 kJ/mol. Quanto mais positiva for a afinidade eletrônica de um elemento, maior é a afinidade de um átomo desse elemento para aceitar um elétron. Outra maneira de ver a afinidade eletrônica é pensar nela como a energia que tem de ser fornecida ao ânion para lhe retirar um elétron. Para o flúor, escrevemos



Assim, uma afinidade eletrônica grande e positiva significa que o ânion é muito estável (isto é, o átomo tem uma grande tendência para aceitar um elétron), tal como uma energia de ionização elevada de um átomo significa que o elétron no átomo é muito estável.

Experimentalmente, a afinidade eletrônica é determinada pela remoção do elétron adicional de um ânion. Ao contrário das energias de ionização, as afinidades eletrônicas são difíceis de medir porque os ânions de muitos elementos são instáveis. A Tabela 8.3 mostra as afinidades eletrônicas de alguns elementos representativos e dos gases nobres e a Figura 8.12 representa as afinidades eletrônicas dos primeiros 56 elementos em função do número atômico. A característica geral é um aumento da tendência para aceitar elétrons (os valores da afinidade eletrônica tornam-se mais positivos) da esquerda para a direita ao longo de um período. As afinidades eletrônicas dos metais são muito menores do que as dos não metais. Os valores variam pouco dentro de um dado grupo. Os halogênios (Grupo 17) têm os maiores valores de afinidades eletrônicas.

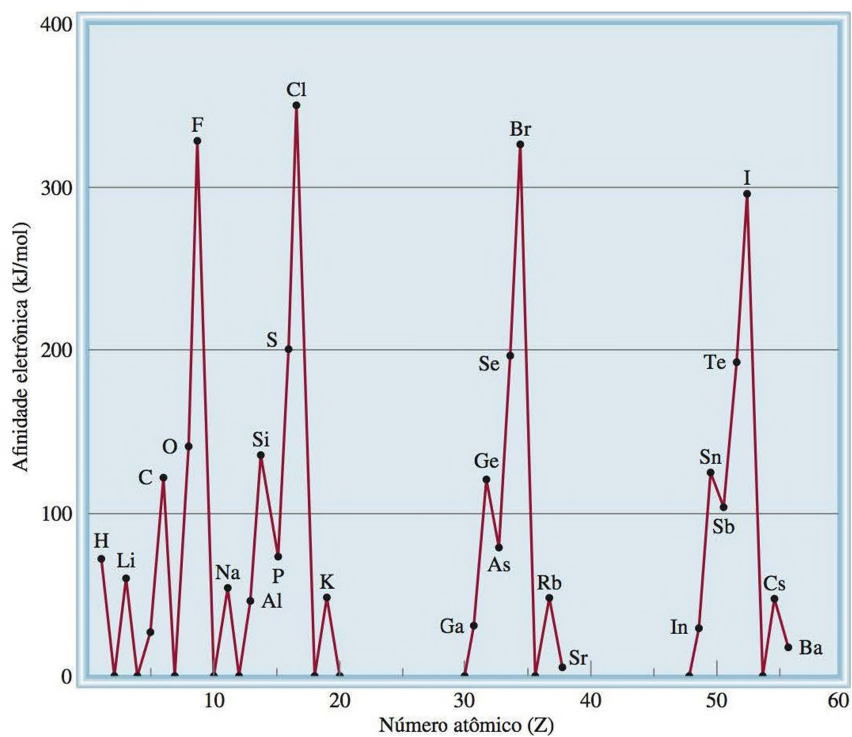
A afinidade eletrônica é positiva se a reação for exotérmica, e negativa se a reação for endotérmica. Esta convenção é utilizada em livros de química inorgânica e de físico-química.

Tabela 8.3 Afinidades eletrônicas de alguns elementos representativos e dos gases nobres* (kJ/mol)

1	2	13	14	15	16	17	18
H							He
73							< 0
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
60	≤ 0	27	122	0	141	328	< 0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	≤ 0	44	134	72	200	349	< 0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48	2,4	29	118	77	195	325	< 0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
47	4,7	29	121	101	190	295	< 0
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
45	14	30	110	110	?	?	< 0

* As afinidades eletrônicas dos gases nobres, do Be e do Mg não foram determinadas experimentalmente, mas acredita-se que sejam próximas de zero ou negativas.

Há uma correlação geral entre a afinidade eletrônica e a carga nuclear efetiva, que também aumenta da esquerda para a direita em um determinado período (ver p. 336). No entanto, como no caso das energias de ionização, há algumas irregularidades. Por exemplo, a afinidade eletrônica de um elemento do Grupo 2 é menor do que a do elemento correspondente do Grupo 13, e a afinidade eletrônica de um elemento do Grupo 15 é menor do que a do elemento correspondente do Grupo 16. Essas exceções se devem à configuração dos elétrons de valência dos elementos envolvidos. Um elétron adicionado a um

Figura 8.12 Afinidade eletrônica em função do número atômico do hidrogênio até o bário.

elemento do Grupo 2 deve alojar-se em um orbital np com um nível superior de energia, onde fica blindado pelos elétrons ns^2 e, portanto, sofre uma atração mais fraca do núcleo. Logo, ele tem uma afinidade eletrônica inferior à do elemento correspondente do Grupo 1. Da mesma forma, é mais difícil adicionar um elétron a um elemento do Grupo 15 (ns^2np^3) do que ao elemento correspondente do Grupo 14 (ns^2np^2), pois o elétron adicionado ao elemento do Grupo 15 deve ser inserido em um orbital np que já contém um elétron e, por isso, ele sofrerá uma maior repulsão eletrostática. Finalmente, apesar de os gases nobres terem uma carga nuclear efetiva elevada, eles apresentam uma afinidade eletrônica extremamente reduzida (valor igual a zero ou negativo). A razão para isso é que um elétron adicionado a um átomo com uma configuração ns^2np^6 tem de ser introduzido em um orbital $(n + 1)s$, onde ele é bem blindado pelos elétrons mais internos e apenas será fracamente atraído pelo núcleo. Esta análise também explica por que as espécies com camadas de valência completas tendem a ser quimicamente estáveis.

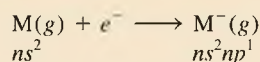
O Exemplo 8.5 mostra por que razão os metais alcalino-terrosos não têm uma grande tendência para aceitar elétrons.

Exemplo 8.5

Por que as afinidades eletrônicas dos metais alcalino-terrosos, apresentados na Tabela 8.3, são negativas ou têm valores positivos pequenos?

Estratégia Quais são as configurações eletrônicas dos metais alcalino-terrosos? O elétron adicionado a tal átomo estará fortemente ligado ao núcleo?

Resolução A configuração dos elétrons de valência dos metais alcalino-terrosos é ns^2 , onde n é o número quântico principal mais alto. Para o processo



onde M representa um membro da família do Grupo 2, o elétron extra entra na subcamada np , que é efetivamente blindada pelos dois elétrons ns (os elétrons ns são mais penetrantes do que os elétrons np) e pelos elétrons internos. Consequentemente, os metais alcalino-terrosos têm pouca tendência a receber mais um elétron.

Exercício É provável que o Ar forme o ânion Ar^- ?

A variação da afinidade eletrônica é pequena quando se considera elementos de cima para baixo no mesmo grupo (ver Tabela 8.3).

1	2																	18
	Be																	
	Mg																	
	Ca																	
	Sr																	
	Ba																	

Problema semelhante: 8.63.

Revisão de conceitos

Por que é possível medir as energias de ionização sucessivas de um átomo até que todos os elétrons sejam removidos, mas torna-se cada vez mais difícil, e muitas vezes impossível, medir a afinidade eletrônica de um átomo para além da primeira etapa?

8.6 Variação das propriedades químicas dos elementos representativos

A energia de ionização e a afinidade eletrônica ajudam os químicos a compreender os tipos de reações que os elementos sofrem e a natureza dos compostos dos elementos. No nível conceitual, estas duas medidas estão relacionadas de

uma maneira simples: a energia de ionização mede a atração de um átomo pelos seus próprios elétrons, enquanto a afinidade eletrônica exprime a atração de um átomo por um elétron adicional de outra fonte. Juntas elas proporcionam uma visão da atração geral de um átomo pelos elétrons. Com estes conceitos, podemos analisar o comportamento químico dos elementos de forma sistemática, dando particular atenção à relação entre as suas propriedades químicas e a sua configuração eletrônica.

Vimos que o caráter metálico dos elementos *diminui* da esquerda para a direita ao longo de um período e *aumenta* de cima para baixo em um grupo. Com base nestas tendências e no conhecimento de que os metais têm energias de ionização baixas enquanto os não metais têm afinidades eletrônicas elevadas, frequentemente conseguimos prever o resultado de uma reação que envolve alguns destes elementos.

Tendência geral nas propriedades químicas

Antes de estudar os elementos em grupos individuais, consideraremos algumas tendências gerais. Dissemos que os elementos do mesmo grupo possuem comportamento químico similar porque têm configurações semelhantes para os elétrons de valência. Esta afirmação, embora correta no sentido geral, deve ser aplicada com precaução. Os químicos há muito sabem que o primeiro elemento de cada grupo (o elemento do segundo período desde o lítio até o flúor) difere dos demais membros do mesmo grupo. O lítio, por exemplo, exibe muitas, mas não todas, das propriedades características dos metais alcalinos. De modo semelhante, o berílio é um membro atípico do Grupo 2, e assim por diante. A diferença pode ser atribuída ao tamanho demasiado pequeno do primeiro elemento de cada grupo (ver Figura 8.5).

Outra tendência no comportamento químico dos elementos representativos é a relação diagonal. As **relações diagonais** são *semelhanças entre pares de elementos em grupos e períodos diferentes da Tabela Periódica*. Especificamente, os primeiros três membros do segundo período (Li, Be e B) exibem muitas semelhanças aos elementos colocados diagonalmente abaixo deles na Tabela Periódica (Figura 8.13). A razão para este fenômeno é a proximidade das densidades de carga dos seus cátions. (*Densidade de carga* é a carga de um íon dividida pelo seu volume.) Os cátions com densidades de carga comparáveis reagem de modo semelhante com os ânions e, portanto, formam o mesmo tipo de compostos. Assim, a química do lítio assemelha-se à do magnésio (em alguns aspectos); o mesmo é válido para o berílio e o alumínio e para o boro e o silício. Diz-se que cada um destes pares exibe uma relação diagonal. Veremos vários exemplos desta relação mais adiante.

Lembre-se de que uma comparação entre as propriedades de elementos do mesmo grupo é muito válida se estivermos lidando com elementos do mesmo tipo em relação ao seu caráter metálico. Esta orientação aplica-se aos elementos dos Grupos 1 e 2, que são todos metais, e aos elementos dos Grupos 17 e 18, que são todos não metais. Nos Grupos 13 a 16, onde os elementos passam de não metais a metais ou de não metais a semimetais, é natural esperar uma maior variação nas propriedades químicas, embora os membros do mesmo grupo tenham configurações semelhantes para os elétrons mais externos.

Agora analisamos as propriedades químicas dos elementos representativos e dos gases nobres. (Consideraremos a química dos metais de transição no Capítulo 23.)

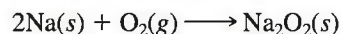
1	2	13	14
Li	Be	B	C
Na	Mg	Al	Si

Figura 8.13 Relações diagonais na Tabela Periódica.

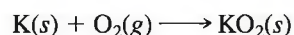
Hidrogênio (1s¹)

Não há uma posição totalmente adequada para o hidrogênio na Tabela Periódica. Tradicionalmente, o hidrogênio está no Grupo 1, mas na realidade poderia ser

Os outros metais alcalinos formam todos óxidos e *peróxidos* (contendo o íon O_2^{2-}). Por exemplo,



O potássio, o rubídio e o céσιο também formam *superóxidos* (contendo o íon O_2^-):

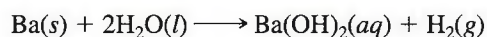


Ao reagirem com o oxigênio, os metais alcalinos formam tipos diferentes de óxidos, o que tem a ver com a estabilidade dos óxidos no estado sólido. Como estes óxidos são todos compostos iônicos, a sua estabilidade depende da intensidade da força de atração entre os cátions e os ânions. O lítio tende a formar predominantemente o óxido de lítio porque este composto é mais estável do que o peróxido de lítio. A formação dos outros óxidos de metais alcalinos pode ser explicada de modo semelhante.

Elementos do Grupo 2 (ns^2 , $n \geq 2$)

A Figura 8.15 mostra os elementos do Grupo 2. Como um grupo, os metais alcalino-terrosos são um pouco menos reativos do que os metais alcalinos. A primeira e a segunda energias de ionização diminuem do berílio para o bário. Assim, a tendência é formar íons M^{2+} (onde M representa um átomo de um metal alcalino-terroso) e, portanto, o caráter metálico aumenta de cima para baixo. A maior parte dos compostos de berílio (BeH_2 e os halogenetos de berílio, como o $BeCl_2$) e alguns compostos de magnésio (MgH_2 , por exemplo) são de natureza molecular e não iônica.

As reatividades dos metais alcalino-terrosos com a água variam de forma bastante marcada. O berílio não reage com a água; o magnésio reage lentamente com vapor de água quente; o cálcio, o estrôncio e o bário são suficientemente reativos para atacar a água fria:



Berílio (Be)



Magnésio (Mg)



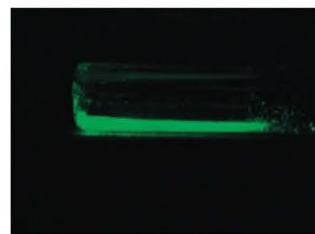
Cálcio (Ca)



Estrôncio (Sr)



Bárió (Ba)



Rádio (Ra)

Figura 8.15 Elementos do Grupo 2: os metais alcalino-terrosos.

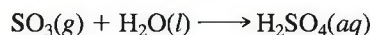


Figura 8.19 Elementos do Grupo 16: enxofre, selênio e telúrio. O oxigênio molecular é um gás incolor e inodoro. O polônio (não representado) é radioativo.

A simplified periodic table grid with columns numbered 1 through 18. The elements Oxygen (O), Sulfur (S), Selenium (Se), Tellurium (Te), and Polonium (Po) are placed in the rightmost column (column 18) in the 2nd, 3rd, 4th, 5th, and 6th rows respectively.

Elementos do Grupo 16 (ns^2np^4 , $n \geq 2$)

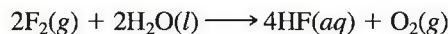
Os primeiros três elementos do Grupo 16 (o oxigênio, o enxofre e o selênio) são não metais, e os dois últimos (o telúrio e o polônio) são semimetais (Figura 8.19). O oxigênio é um gás diatômico; o enxofre elementar e o selênio têm fórmulas moleculares S_8 e Se_8 , respectivamente; o telúrio e o polônio têm estruturas tridimensionais estendidas. (O polônio, o último membro, é um elemento radioativo difícil de estudar em laboratório.) O oxigênio tem tendência em aceitar dois elétrons para formar o íon óxido O^{2-} em muitos compostos iônicos. O enxofre, o selênio e o telúrio também formam ânions divalentes (S^{2-} , Se^{2-} e Te^{2-}). Os elementos deste grupo (especialmente o oxigênio) formam inúmeros compostos moleculares com não metais. Os compostos importantes do enxofre são SO_2 , SO_3 e H_2S . O composto comercial mais importante é o ácido sulfúrico, que se forma quando o trióxido de enxofre reage com a água:



A blank periodic table grid. The elements Fluorine (F), Chlorine (Cl), Bromine (Br), Iodine (I), and Astatine (At) are placed in the halogen column (Group 17). The grid shows the standard layout of the periodic table with empty boxes for other elements.

Elementos do Grupo 17 (ns^2np^5 , $n \geq 2$)

Todos os halogênios são não metais com a fórmula geral X_2 , onde X representa um elemento halogênio (Figura 8.20). Devido à sua grande reatividade, os halogênios nunca se encontram na natureza na forma elementar. (O último membro do Grupo 17, o astato, é um elemento radioativo e pouco se sabe sobre as suas propriedades.) O flúor é tão reativo que ataca a água para gerar oxigênio:

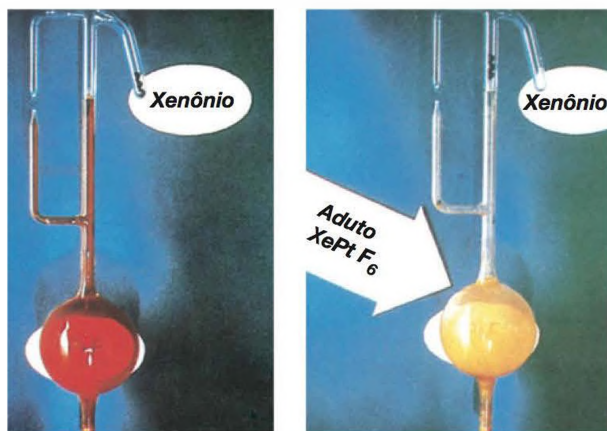


Na realidade, a reação do flúor molecular com a água é bastante complexa; os produtos formados dependem das condições da reação. A reação representada é uma das várias transformações possíveis.



Figura 8.20 Elementos do Grupo 17: cloro, bromo e iodo. O flúor é um gás verde-amarelado que ataca os recipientes de vidro comum. O astato é radioativo.

Figura 8.22 (a) Xenônio gasoso (in-color) e PtF_6 (gás vermelho) separados um do outro. (b) Quando os dois gases se misturam, forma-se um composto amarelo-alaranjado. Repare que ao produto foi erradamente atribuída a fórmula XePtF_6 .



Em 2000, os químicos prepararam um composto contendo argônio (HArF), que é estável apenas a temperaturas muito baixas.

Desde então, têm sido preparados vários compostos de xenônio (XeF_4 , XeO_3 , XeO_4 , XeOF_4) e alguns compostos de criptônio (KrF_2 , por exemplo) (Figura 8.23). Apesar do grande interesse na química dos gases nobres, os seus compostos não têm grande aplicação comercial e não estão envolvidos em processos biológicos naturais. Não se conhece nenhum composto de hélio e de neônio.

Comparação dos elementos do Grupo 1 e do Grupo 11

Quando comparamos os elementos do Grupo 1 (os metais alcalinos) e os elementos do Grupo 11 (o cobre, a prata e o ouro), chegamos a uma conclusão interessante. Embora os metais desses dois grupos tenham configurações eletrônicas das camadas externas semelhantes, com um elétron no orbital s mais externo, as suas propriedades químicas são bastante diferentes.

As primeiras energias de ionização do Cu, Ag e Au são 745 kJ/mol, 731 kJ/mol e 890 kJ/mol, respectivamente. Como estes valores são bastante superiores aos dos metais alcalinos (ver Tabela 8.2), os elementos do Grupo 11 são muito menos reativos. As energias de ionização mais altas dos elementos do Grupo 11 resultam de uma blindagem incompleta do núcleo pelos elétrons *d* internos (em comparação com a blindagem mais efetiva dos cerne de gás nobre totalmente preenchidos). Como consequência, os elétrons *s* externos destes elementos são mais fortemente atraídos pelo núcleo. De fato, o cobre, a prata e o ouro são tão pouco reativos que são geralmente encontrados na natureza no seu estado não combinado. A inércia e a raridade destes metais os tornam valiosos na manufatura de moedas e na ourivesaria. Por isso, estes metais também são chamados de “metais de cunhagem”. A diferença nas propriedades químicas entre os elementos do Grupo 2 (os metais alcalino-terrosos) e os metais do Grupo 12 (o zinco, o cádmio e o mercúrio) pode ser explicada de modo semelhante.

Propriedades dos óxidos ao longo de um período

Uma maneira de comparar as propriedades dos elementos representativos ao longo de um período é examinar as propriedades de uma série de compostos semelhantes. Como o oxigênio se combina com quase todos os elementos, vamos comparar as propriedades de óxidos dos elementos do terceiro período para ver como os metais diferem dos semimetais e dos não metais. Alguns elementos do terceiro período (P, S e Cl) formam vários tipos de óxidos, mas, para simplificar, vamos considerar apenas os óxidos em que os elementos têm o número de oxidação mais alto. A Tabela 8.4 lista algumas características gerais destes óxidos. Observamos anteriormente que o oxigênio tem tendência em formar o íon óxido. Esta tendência é favorecida quando o oxigênio se combina com metais que têm energias de ionização baixas, ou seja, os dos Grupos 1 e 2 e o alumínio. Assim,

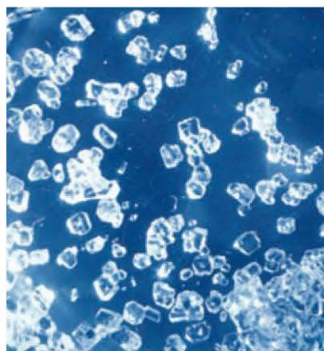
[illegible]

Figura 8.23 Cristais de tetrafluoreto de xenônio (XeF_4).

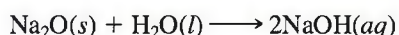
[illegible]

Tabela 8.4 Algumas propriedades dos óxidos dos elementos do terceiro período

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
Tipo de composto	Iônico			Molecular			
Estrutura	Tridimensional estendida			Unidades moleculares discretas			
Ponto de fusão (°C)	1275	2800	2045	1610	580	16,8	-91,5
Ponto de ebulição (°C)	?	3600	2980	2230	?	44,8	82
Natureza ácido-base	Básico	Básico	Anfótero	Ácido			

Na₂O, MgO e Al₂O₃ são compostos iônicos, como indicado pelos seus pontos de fusão e de ebulição elevados. Eles têm estruturas tridimensionais estendidas nas quais cada cátion está rodeado de um número específico de ânions e vice-versa. À medida que as energias de ionização dos elementos aumentam da esquerda para a direita, o mesmo acontece com a natureza molecular dos óxidos que se formam. O silício é um semimetal; o seu óxido (SiO₂) também tem uma rede tridimensional estendida, embora não haja íons. Os óxidos de fósforo, enxofre e cloro são compostos moleculares constituídos por unidades pequenas e discretas. A fraca atração entre estas moléculas resulta em pontos de fusão e de ebulição relativamente baixos.

A maior parte dos óxidos pode ser classificada em ácidos ou básicos, dependendo se produzem ácidos ou bases quando dissolvidos em água ou se reagem como ácidos ou bases em certos processos. Alguns óxidos são *anfóteros*, isto é, *apresentam propriedades ácidas e básicas*. Os primeiros dois óxidos do terceiro período, Na₂O e MgO, são óxidos básicos. Por exemplo, Na₂O reage com a água para formar a base hidróxido de sódio:

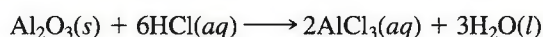


O óxido de magnésio é praticamente insolúvel; ele não reage com a água de modo perceptível. Contudo, ele reage com os ácidos de uma maneira que se assemelha a uma reação ácido-base:



Repare que os produtos desta reação são um sal (MgCl₂) e água, os produtos normais de uma neutralização ácido-base.

O óxido de alumínio é ainda menos solúvel do que o óxido de magnésio; ele também não reage com a água. Contudo, ele mostra propriedades básicas ao reagir com ácidos:



Também exibe propriedades ácidas ao reagir com bases:



Assim, o Al₂O₃ é classificado como um óxido anfótero porque tem propriedades ácidas e básicas. Outros óxidos anfóteros são o ZnO, o BeO e o Bi₂O₃.

O óxido de silício é insolúvel e não reage com a água. Contudo, ele tem propriedades ácidas, pois reage com bases muito concentradas:

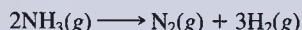


Por isso, as soluções aquosas concentradas de bases como NaOH (aq) não devem ser guardadas em recipientes de vidro Pyrex, que é feito de SiO₂.

Repare que esta neutralização ácido-base produz um sal, mas não água.

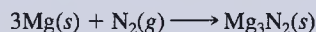
A descoberta dos gases nobres

No final do século XIX, John William Strutt, Terceiro Barão de Rayleigh, que era professor de física no Laboratório Cavendish, em Cambridge, Inglaterra, determinou de forma precisa as massas atômicas de vários elementos, mas obteve um resultado intrigante para o nitrogênio. Um dos seus métodos de preparação do nitrogênio era pela decomposição térmica da amônia:



Outro método era começar com ar e remover dele oxigênio, dióxido de carbono e vapor de água. Invariavelmente, o nitrogênio do ar era ligeiramente mais denso (cerca de 0,5%) do que o nitrogênio da amônia.

O trabalho de Lord Rayleigh chamou a atenção de Sir William Ramsay, professor de química no University College em Londres. Em 1898, Ramsay passou nitrogênio, que obtivera pelo procedimento de Rayleigh com ar, sobre magnésio ao rubro para o converter em nitreto de magnésio:



Depois de todo o nitrogênio ter reagido com o magnésio, Ramsay ficou com um gás que não se combinava com nada.

Com a ajuda de Sir William Crookes, o inventor da ampola de descarga, Ramsay e Lord Rayleigh descobriram que o espectro de emissão do gás não coincidia com o de nenhum dos elementos conhecidos. O gás era um elemento novo! Determinaram a sua massa atômica como 39,95 u e deram-lhe o nome de argônio, que significa “o preguiçoso” em grego.

Uma vez descoberto o argônio, rapidamente outros gases nobres foram identificados. Também em 1898, Ramsay isolou o hélio de minérios de urânio (ver texto *Química em Ação* na página 272). A partir das massas atômicas do hélio e do argônio, da sua falta de reatividade química e daquilo que se sabia então sobre a Tabela Periódica, Ramsay estava convencido de que havia outros gases não reativos e que eles eram todos membros de um mesmo grupo da Tabela Periódica. Ele e o seu aluno Morris Travers começaram a procurar os gases desconhecidos. Eles usaram uma máquina refrigeradora para produzir ar líquido. Aplicando a técnica chamada *destilação fracionada*, deixaram aquecer o ar lentamente e recolheram os componentes que entravam em ebulição a diferentes temperaturas. Deste modo, analisaram e identificaram três elementos novos – o neônio, o criptônio e o xenônio – em apenas três meses. Três elementos novos em apenas três meses é um recorde que talvez nunca será batido.

A descoberta dos gases nobres ajudou a completar a Tabela Periódica. As suas massas atômicas sugeriam que estes elementos deveriam ser colocados à direita dos halogênios. A discrepância na posição do argônio foi resolvida por Moseley, como discutimos ao longo deste capítulo.

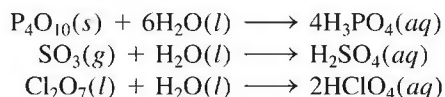
Finalmente, o último membro dos gases nobres, o radônio, foi descoberto pelo químico alemão Frederick Dorn em 1900. Um elemento radioativo e o gás mais pesado que se conhece, a descoberta do radônio não só completou os elementos do Grupo 18, mas também permitiu avançar na nossa compreensão da natureza da desintegração radioativa e da transmutação dos elementos.

Lord Rayleigh e Ramsay ganharam ambos o Prêmio Nobel em 1904 pela descoberta do argônio. Lord Rayleigh recebeu o prêmio em física, e Ramsay, em química.



Sir William Ramsay (1852-1916).

Os demais óxidos do terceiro período são ácidos. Eles reagem com a água para formar o ácido fosfórico (H_3PO_4), o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido perclórico (HClO_4):



Alguns óxidos, como o CO e o NO, são neutros; isto é, eles não reagem com a água para produzir uma solução ácida nem básica. Em geral, os óxidos que contêm elementos não metálicos não são básicos.

Este breve estudo dos óxidos dos elementos do terceiro período mostra que, à medida que o caráter metálico dos elementos diminui da esquerda para a direita ao longo de um período, os seus óxidos variam de básicos para anfóteros e finalmente para ácidos. Os óxidos metálicos são em geral básicos e a maioria dos óxidos de não metais são ácidos. As propriedades intermediárias dos óxidos (como as mostradas pelos óxidos anfóteros) são apresentadas pelos elementos cujas posições no período são intermediárias. Repare também que, como o caráter metálico dos elementos aumenta de cima para baixo dentro de um grupo de elementos representativos, é de se esperar que os óxidos dos elementos com o maior número atômico sejam mais básicos do que os dos elementos mais leves. Isso acontece de fato.

Exemplo 8.6

Classifique os seguintes óxidos como ácidos, básicos ou anfóteros: (a) Rb_2O , (b) BeO , (c) As_2O_5 .

Estratégia Que tipo de elementos os óxidos ácidos formam? E os óxidos básicos? E os óxidos anfóteros?

Resolução (a) Como o rubídio é um metal alcalino, é de se esperar que Rb_2O seja um óxido básico.

(b) O berílio é um metal alcalino-terroso. Contudo, como ele é o primeiro membro do Grupo 2, é de se esperar que possa ser um pouco diferente dos outros membros do grupo. No texto vimos que o Al_2O_3 é anfótero. Como o berílio e o alumínio exibem uma relação diagonal, o BeO pode assemelhar-se ao Al_2O_3 nas suas propriedades. Verifica-se que o BeO também é um óxido anfótero.

(c) Como o arsênio é um não metal, é de se esperar que o As_2O_5 seja um óxido ácido.

Exercício Classifique os seguintes óxidos como ácidos, básicos ou anfóteros: (a) ZnO , (b) P_4O_{10} , (c) CaO .

Problema semelhante: 8.72.

Equações-chave

$$Z_{\text{ef}} = Z - \sigma \quad (8.2) \quad \text{Definição de carga nuclear efetiva.}$$

Resumo de fatos e conceitos

1. Os químicos do século XIX desenvolveram a Tabela Periódica arranjando os elementos em ordem crescente das suas massas atômicas. As discrepâncias nas primeiras versões da Tabela Periódica foram resolvidas arranjando os elementos pela ordem dos seus números atômicos.
2. A configuração eletrônica determina as propriedades de um elemento. A Tabela Periódica moderna classifica os elementos de acordo com os seus números atômicos e também pelas suas configurações eletrônicas. A configuração dos elétrons de valência afeta diretamente as propriedades dos átomos dos elementos representativos.

3. As variações periódicas das propriedades físicas dos elementos refletem as diferenças na estrutura atômica. O caráter metálico dos elementos diminui ao longo de um período, de metais passando para semimetais e não metais, e aumenta de cima para baixo dentro de um dado grupo de elementos representativos.
4. O raio atômico varia periodicamente com o arranjo dos elementos na Tabela Periódica. Ele diminui da esquerda para a direita e aumenta de cima para baixo.
5. A energia de ionização é uma medida da tendência de um átomo de resistir à perda de um elétron. Quanto maior a energia de ionização, mais forte é a atração entre o núcleo e o elétron. A afinidade eletrônica é uma medida da tendên-

cia de um átomo em ganhar um elétron. Quanto mais positiva a afinidade eletrônica, maior é a tendência do átomo em ganhar um elétron. Os metais têm energias de ionização baixas e os não metais têm geralmente afinidades eletrônicas elevadas.

6. Os gases nobres são muito estáveis porque as suas subcamadas *ns* e *np* externas estão completamente preenchidas. Os metais entre os elementos representativos (nos Grupos 1, 2 e 13) tendem a perder elétrons até que os seus cátions se tornem isoeletrônicos com os gases nobres que os precedem na Tabela Periódica. Os não metais dos Grupos 15, 16 e 17 tendem a aceitar elétrons até que os seus ânions se tornem isoeletrônicos com os gases nobres que os seguem na Tabela Periódica.

Palavras-chave

Afinidade eletrônica (*AE*),
p. 347

Carga nuclear efetiva (*Z_{ef}*),
p. 336

Elétrons de valência, p. 332
Elétrons próximos do núcleo,
p. 332

Elementos representativos,
p. 332

Energia de ionização (*I*), p. 342
Isoeletrônico, p. 335

Óxido anfótero, p. 359
Raio atômico, p. 337
Raio iônico, p. 339
Relação diagonal, p. 350

Questões e problemas

Desenvolvimento da Tabela Periódica

Questões de revisão

- 8.1 Descreva sucintamente a importância da Tabela Periódica de Mendeleev.
- 8.2 Qual é a contribuição de Moseley para a Tabela Periódica moderna?
- 8.3 Descreva o esquema geral da Tabela Periódica moderna.
- 8.4 Qual é a relação mais importante entre os elementos do mesmo grupo da Tabela Periódica?

Classificação periódica dos elementos

Questões de revisão

- 8.5 Quais dos seguintes elementos são metais, não metais ou semimetais? As, Xe, Fe, Li, B, Cl, Ba, P, I, Si.
- 8.6 Compare as propriedades físicas e químicas dos metais e dos não metais.
- 8.7 Faça um esboço (não são necessários detalhes) da Tabela Periódica. Indique as regiões onde se encontram os metais, os não metais e os semimetais.
- 8.8 O que é um elemento representativo? Indique os nomes e os símbolos de quatro elementos representativos.
- 8.9 Sem recorrer à Tabela Periódica, escreva o nome e o símbolo de um elemento em cada um dos seguintes grupos: 1, 2, 13, 14, 15, 16, 17, 18, metais de transição.
- 8.10 Indique se os seguintes elementos existem como espécies atômicas, espécies moleculares ou estruturas tridimensionais estendidas na sua forma mais estável a

25°C e 1 atm. Escreva a fórmula molecular ou empírica para cada um: fósforo, iodo, magnésio, neônio, carbono, enxofre, cério e oxigênio.

- 8.11 Considere um sólido escuro e brilhante e determine se é iodo ou um elemento metálico. Sugira um teste não destrutivo para chegar à resposta correta.
- 8.12 O que são elétrons de valência? Para os elementos representativos, o número de elétrons de valência de um elemento é igual ao dígito das unidades do número do seu grupo. Mostre que isso é verdadeiro para os seguintes elementos: Al, Sr, K, Br, P, S, C.
- 8.13 Escreva a configuração eletrônica das camadas externas para (a) os metais alcalinos, (b) os metais alcalino-terrosos, (c) os halogênios, (d) os gases nobres.
- 8.14 Use os metais de transição da primeira linha (do Sc ao Cu) para ilustrar as características das configurações eletrônicas dos metais de transição.
- 8.15 As configurações eletrônicas dos íons derivados de elementos representativos têm um padrão comum. Qual é esse padrão e como ele se relaciona com a estabilidade desses íons?
- 8.16 O que queremos dizer quando afirmamos que dois íons ou um átomo e um íon são isoeletrônicos?
- 8.17 O que está errado na afirmação: “Os átomos do elemento X são isoeletrônicos com os átomos do elemento Y”?
- 8.18 Dê três exemplos de íons de metais de transição da primeira linha (Sc a Cu) cujas configurações eletrônicas são representadas por um cerne de argônio.

Problemas

- 8.19** Na Tabela Periódica, o elemento hidrogênio é por vezes agrupado com os metais alcalinos (como neste livro) e por vezes com os halogênios. Explique por que o hidrogênio pode se assemelhar aos elementos do Grupo 1 e aos do Grupo 17.
- 8.20** Um átomo neutro de um dado elemento tem 17 elétrons. Sem consultar a Tabela Periódica, (a) escreva a configuração eletrônica no estado fundamental do elemento, (b) classifique o elemento, (c) determine se este elemento é diamagnético ou paramagnético.
- 8.21** Agrupe as seguintes configurações eletrônicas em pares que representariam propriedades químicas semelhantes dos seus átomos:
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
 - $1s^2 2s^2 2p^3$
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$
 - $1s^2 2s^2$
 - $1s^2 2s^2 2p^6$
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
- 8.22** Agrupe as seguintes configurações eletrônicas em pares que representariam propriedades químicas semelhantes dos seus átomos:
- $1s^2 2s^2 2p^5$
 - $1s^2 2s^1$
 - $1s^2 2s^2 2p^6$
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$
- 8.23** Sem recorrer à Tabela Periódica, escreva as configurações eletrônicas dos elementos com os números atômicos a seguir: (a) 9, (b) 20, (c) 26, (d) 33. Classifique os elementos.
- 8.24** Especifique o grupo da Tabela Periódica no qual se encontra cada um dos elementos a seguir: (a) $[\text{Ne}]3s^1$, (b) $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$, (c) $[\text{Ne}]3s^2 3p^6$, (d) $[\text{Ar}]4s^2 3d^8$.
- 8.25** Um íon M^{2+} derivado de um metal da primeira série de metais de transição tem quatro elétrons na subcamada 3d. Qual será o elemento M?
- 8.26** Um íon metálico com a carga +3 tem cinco elétrons na subcamada 3d. Identifique o metal.
- 8.27** Escreva as configurações eletrônicas dos seguintes íons: (a) Li^+ , (b) H^- , (c) N^{3-} , (d) F^- , (e) S^{2-} , (f) Al^{3+} , (g) Se^{2-} , (h) Br^- , (i) Rb^+ , (j) Sr^{2+} , (k) Sn^{2+} , (l) Te^{2-} , (m) Ba^{2+} , (n) Pb^{2+} , (o) In^{3+} , (p) Tl^+ , (q) Tl^{3+} .
- 8.28** Escreva as configurações eletrônicas dos seguintes íons, que têm um papel importante em processos bioquímicos nos nossos corpos: (a) Na^+ , (b) Mg^{2+} , (c) Cl^- , (d) K^+ , (e) Ca^{2+} , (f) Fe^{2+} , (g) Cu^{2+} , (h) Zn^{2+} .
- 8.29** Escreva as configurações eletrônicas nos estados fundamentais dos seguintes íons de metais de transição: (a)

Sc^{3+} , (b) Ti^{4+} , (c) V^{5+} , (d) Cr^{3+} , (e) Mn^{2+} , (f) Fe^{2+} , (g) Fe^{3+} , (h) Co^{2+} , (i) Ni^{2+} , (j) Cu^+ , (k) Cu^{2+} , (l) Ag^+ , (m) Au^+ , (n) Au^{3+} , (o) Pt^{2+} .

- 8.30** Diga quais são os íons com carga +3 que têm as seguintes configurações eletrônicas: (a) $[\text{Ar}]3d^3$, (b) $[\text{Ar}]$, (c) $[\text{Kr}]4d^6$, (d) $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^6$.
- 8.31** Quais das espécies seguintes são isoeletrônicas umas com as outras? C , Cl^- , Mn^{2+} , B^- , Ar , Zn , Fe^{3+} , Ge^{2+} .
- 8.32** Agrupe as espécies isoeletrônicas: Be^{2+} , F^- , Fe^{2+} , N^{3-} , He , S^{2-} , Co^{3+} , Ar .

Variação periódica das propriedades físicas

Questões de revisão

- 8.33** Defina raio atômico. O tamanho de um átomo tem um significado preciso?
- 8.34** Como o raio atômico varia (a) da esquerda para a direita ao longo de um período e (b) de cima para baixo em um grupo?
- 8.35** Defina raio iônico. Como o tamanho de um átomo varia quando ele é convertido (a) em um ânion e (b) em um cátion?
- 8.36** Explique por que, para íons isoeletrônicos, os ânions são maiores do que os cátions.

Problemas

- 8.37** Com base nas suas posições na Tabela Periódica, selecione o átomo com maior raio atômico em cada um dos seguintes pares: (a) Na, Cs; (b) Be, Ba; (c) N, Sb; (d) F, Br; (e) Ne, Xe.
- 8.38** Coloque os seguintes átomos em ordem decrescente de raio atômico: Na, Al, P, Cl, Mg.
- 8.39** Qual é o maior átomo no Grupo 14?
- 8.40** Qual é o menor átomo no Grupo 17?
- 8.41** Por que o raio do átomo de lítio é consideravelmente maior do que o do átomo de hidrogênio?
- 8.42** Use o segundo período da Tabela Periódica para mostrar que o tamanho dos átomos diminui à medida que vamos da esquerda para a direita. Explique a tendência.
- 8.43** Indique qual das espécies em cada um dos pares a seguir é menor: (a) Cl ou Cl^- ; (b) Na ou Na^+ ; (c) O^{2-} ou S^{2-} ; (d) Mg^{2+} ou Al^{3+} ; (e) Au^+ ou Au^{3+} .
- 8.44** Coloque os seguintes íons em ordem crescente de raio iônico: N^{3-} , Na^+ , F^- , Mg^{2+} , O^{2-} .
- 8.45** Diga qual dos íons a seguir é o maior e justifique: Cu^+ ou Cu^{2+} .
- 8.46** Diga qual dos íons a seguir é o maior e justifique: Se^{2-} ou Te^{2-} .
- 8.47** Indique os estados físicos (gasoso, líquido ou sólido) dos elementos representativos do quarto período (K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br) a 1 atm e 25°C.
- 8.48** Tanto o H^- como o He contêm dois elétrons 1s. Qual é a maior espécie? Justifique a sua escolha.

Energia de ionização

Questões de revisão

- 8.49** Defina energia de ionização. As medidas de energias de ionização são geralmente feitas quando os átomos estão na fase gasosa. Por quê? Por que a segunda energia de ionização é sempre maior do que a primeira para qualquer elemento?
- 8.50** Esboce a estrutura da Tabela Periódica e mostre as tendências dos grupos e dos períodos relativos à primeira energia de ionização. Que tipos de elementos têm as maiores energias de ionização e que tipos têm as menores energias de ionização?

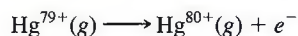
Problemas

- 8.51** Coloque os seguintes elementos em ordem crescente de primeira energia de ionização: Na, Cl, Al, S e Cs.
- 8.52** Coloque os seguintes elementos em ordem crescente de primeira energia de ionização: F, K, P, Ca e Ne.
- 8.53** Use o terceiro período da Tabela Periódica para ilustrar a variação das primeiras energias de ionização dos elementos quando nos deslocamos da esquerda para a direita. Explique a tendência.
- 8.54** Em geral, a energia de ionização aumenta da esquerda para a direita ao longo de um dado período. O alumínio, contudo, tem uma energia de ionização menor do que a do magnésio. Explique.
- 8.55** A primeira e a segunda energias de ionização do K são 419 kJ/mol e 3052 kJ/mol e as do Ca são 590 kJ/mol e 1145 kJ/mol, respectivamente. Compare os valores e comente as diferenças.
- 8.56** Dois átomos têm configurações eletrônicas $1s^2 2s^2 2p^6$ e $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. A primeira energia de ionização de um é 2080 kJ/mol, e a do outro é 496 kJ/mol. Relacione cada energia de ionização a uma das configurações eletrônicas dadas. Justifique a sua escolha.
- 8.57** Um íon do tipo do hidrogênio é um íon que contém apenas um elétron. As energias de um elétron em um íon do tipo do hidrogênio são dadas por

$$E_n = -(2,18 \times 10^{-18} \text{ J}) Z^2 \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

onde n é o número quântico principal e Z é o número atômico do elemento. Calcule a energia de ionização (em kJ/mol) do íon He^+ .

- 8.58** O plasma é um estado da matéria que consiste em íons positivos no estado gasoso e elétrons. No estado plasma, um átomo de mercúrio pode ficar sem os seus 80 elétrons e, portanto, existiria como Hg^{80+} . Use a equação do Problema 8.57 para calcular a energia necessária para o último passo da ionização, isto é,



Afinidade eletrônica

Questões de revisão

- 8.59** (a) Defina afinidade eletrônica. (b) As medidas de afinidade eletrônica são feitas com átomos no estado gasoso. Por quê? (c) A energia de ionização é sempre uma quantidade positiva, enquanto a afinidade eletrônica pode ser positiva ou negativa. Explique.
- 8.60** Explique as tendências da afinidade eletrônica desde o alumínio ao cloro (ver Tabela 8.3).

Problemas

- 8.61** Coloque os elementos em cada um dos seguintes grupos em ordem crescente de afinidade eletrônica: (a) Li, Na, K; (b) F, Cl, Br, I; (c) O, Si, P, Ca, Ba.
- 8.62** Especifique qual dos elementos a seguir você esperaria que tivesse a maior afinidade eletrônica e qual teria a menor: He, K, Co, S, Cl.
- 8.63** Considerando as suas afinidades eletrônicas, você acha possível que os metais alcalinos formem um ânion como M^- , onde M representa um metal alcalino?
- 8.64** Explique por que os metais alcalinos têm maior afinidade para elétrons do que os metais alcalino-terrosos.

Variação das propriedades dos elementos representativos

Questões de revisão

- 8.65** O que significa relação diagonal? Indique dois pares de elementos que apresentam esta relação.
- 8.66** Quais elementos são mais propensos a formar óxidos ácidos? E óxidos básicos? E óxidos anfóteros?

Problemas

- 8.67** Use os metais alcalinos e os metais alcalino-terrosos para mostrar como prever as propriedades químicas dos elementos apenas a partir das suas configurações eletrônicas.
- 8.68** Com base no seu conhecimento da química dos metais alcalinos, preveja algumas propriedades do frâncio, o último membro do grupo.
- 8.69** Como um grupo, os gases nobres são muito estáveis quimicamente (são conhecidos apenas compostos do Kr e do Xe). Utilize os conceitos de blindagem e de carga nuclear efetiva para explicar por que os gases nobres tendem a não ceder nem aceitar elétrons adicionais.
- 8.70** Por que os elementos do Grupo 11 são mais estáveis do que os do Grupo 1, embora pareçam ter a mesma configuração eletrônica externa ns^1 , onde n é o número quântico principal da camada exterior?
- 8.71** Como as propriedades químicas dos óxidos variam da esquerda para a direita ao longo de um período? E de cima para baixo dentro de um dado grupo?

8.72 Escreva as equações balanceadas para as reações entre cada um dos óxidos a seguir e a água: (a) Li_2O , (b) CaO , (c) SO_3 .

8.73 Escreva as fórmulas e o nome dos compostos binários de hidrogênio dos elementos do segundo período (Li a F). Descreva como as propriedades físicas e químicas destes compostos variam da esquerda para a direita ao longo do período.

8.74 Qual é o óxido mais básico, MgO ou BaO ? Por quê?

Problemas adicionais

8.75 Diga se cada uma das propriedades dos elementos representativos aumenta ou diminui geralmente (a) da esquerda para a direita ao longo do período e (b) de cima para baixo dentro de um dado grupo: caráter metálico, tamanho atômico, energia de ionização, acidez dos óxidos.

8.76 Recorrendo à Tabela Periódica, dê o nome de (a) um elemento halogênio do quarto período, (b) um elemento semelhante ao fósforo em propriedades químicas, (c) o metal mais reativo do quinto período, (d) um elemento que tem o número atômico menor do que 20 e é semelhante ao estrôncio.

8.77 Escreva as equações que representam os seguintes processos:

- (a) A afinidade eletrônica do S^- .
- (b) A terceira energia de ionização do titânio.
- (c) A afinidade eletrônica do Mg^{2+} .
- (d) A energia de ionização do O^{2-} .

8.78 Liste todos os íons comuns dos elementos representativos e dos metais de transição que são isoeletrônicos com o Ar.

8.79 Escreva as fórmulas empíricas (ou moleculares) dos compostos que os elementos do terceiro período (do sódio ao cloro) devem formar com (a) oxigênio molecular e (b) cloro molecular. Em cada caso diga se o composto deve ter caráter iônico ou molecular.

8.80 O elemento M é um metal brilhante e muito reativo (ponto de fusão 63°C) e o elemento X é um não metal muito reativo (ponto de fusão $-7,2^\circ\text{C}$). Eles reagem para formar um composto com a fórmula empírica MX, um sólido branco, quebradiço e que funde a 734°C . Quando dissolvida em água ou quando no estado fundido, a substância conduz eletricidade. Ao borbulhar cloro através de uma solução aquosa contendo MX, aparece um líquido vermelho acastanhado e formam-se íons Cl^- . A partir destas observações, identifique M e X. (Talvez seja necessário consultar um livro de tabelas de química para ver os pontos de fusão.)

8.81 Relacione cada elemento da direita com a sua descrição à esquerda:

- (a) Um líquido vermelho escuro Cálcio (Ca)
- (b) Um gás incolor que entra em combustão com o oxigênio Ouro (Au)
- (c) Um metal reativo que ataca a água Argônio (Ar)
- (d) Um metal brilhante usado em ourivesaria Bromo (Br_2)
- (e) Um gás inerte

8.82 Agrupe as espécies seguintes em pares isoeletrônicos: O^+ , Ar, S^{2-} , Ne, Zn, Cs^+ , N^{3-} , As^{3+} , N, Xe.

8.83 Em qual dos seguintes grupos as espécies estão escritas em ordem decrescente de raio? (a) Be, Mg, Ba, (b) N^{3-} , O^{2-} , F^- , (c) Ti^{3+} , Ti^{2+} , Ti^+ .

8.84 Qual das propriedades a seguir apresenta uma variação periódica clara? (a) primeira energia de ionização, (b) massa molar dos elementos, (c) número de isótopos de um elemento, (d) raio atômico.

8.85 Quando se borbulha dióxido de carbono em uma solução límpida de hidróxido de cálcio, a solução torna-se leitosa. Escreva a equação da reação e explique como ela ilustra que o CO_2 é um óxido ácido.

8.86 São dadas quatro substâncias: um líquido vermelho fumegante, um sólido escuro de aspecto metálico, um gás amarelo-claro e um gás amarelo-esverdeado que ataca o vidro. Tem-se a informação de que estas substâncias são os quatro primeiros membros do Grupo 17, os halogênios. Diga o nome de cada um deles.

8.87 Calcule a variação de energia dos seguintes processos:

- (a) $\text{Na(g)} + \text{Cl(g)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$
- (b) $\text{Ca(g)} + 2\text{Br(g)} \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + 2\text{Br}^-(\text{g})$

8.88 Calcule a variação de energia dos seguintes processos:

- (a) $\text{Mg(g)} + 2\text{F(g)} \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + 2\text{F}^-(\text{g})$
- (b) $2\text{Al(g)} + 3\text{O(g)} \longrightarrow 2\text{Al}^{3+}(\text{g}) + 3\text{O}^{2-}(\text{g})$

A afinidade eletrônica do O^- é -844 kJ/mol .

8.89 Para cada par listado de elementos, indique três propriedades que mostram a sua semelhança química: (a) sódio e potássio e (b) cloro e bromo.

8.90 Indique o nome do elemento que forma compostos, em condições apropriadas, com todos os outros elementos da Tabela Periódica, exceto He, Ne e Ar.

8.91 Explique por que a primeira afinidade eletrônica do enxofre é 200 kJ/mol mas a segunda é -649 kJ/mol .

8.92 O íon H^- e o átomo de He têm dois elétrons 1s cada. Qual das duas espécies é maior? Justifique.

8.93 Preveja os produtos dos óxidos a seguir com água: Na_2O , BaO , CO_2 , N_2O_5 , P_4O_{10} , SO_3 . Escreva uma equação para cada uma das reações. Especifique se os óxidos são ácidos, básicos ou anfóteros.

8.94 Escreva as fórmulas e os nomes dos óxidos dos elementos do segundo período (Li a N). Identifique os óxidos como ácidos, básicos ou anfóteros.

8.95 Diga se cada um dos elementos a seguir é um gás, um líquido ou um sólido nas condições atmosféricas. Diga também se eles existem na forma elementar como átomos, como moléculas ou como uma rede tridimensional: Mg, Cl, Si, Kr, O, I, Hg, Br.

8.96 Quais são os fatores que justificam a natureza única do hidrogênio?

8.97 O ar em uma nave ou em um submarino precisa ser purificado do dióxido de carbono exalado. Escreva as equações para as reações entre o dióxido de carbono e (a) óxido de lítio (Li_2O), (b) peróxido de sódio (Na_2O_2) e (c) superóxido de potássio (KO_2).

8.98 A fórmula para calcular as energias de um elétron em um íon do tipo hidrogênio é dada no Problema 8.57. Esta equação não pode ser aplicada a átomos com muitos elétrons. Uma forma de modificá-la para átomos mais complexos é substituir Z por $(Z - \sigma)$, onde Z é o número atômico e σ é uma quantidade adimensional positiva chamada constante de blindagem. Considere o átomo de hélio como exemplo. O significado físico de σ é que ele representa a medida da blindagem que os dois elétrons $1s$ exercem um sobre o outro. Assim, a quantidade $(Z - \sigma)$ é apropriadamente chamada “carga nuclear efetiva”. Calcule o valor de σ se a primeira energia de ionização do hélio for $3,94 \times 10^{-18}$ J por átomo. (Nos seus cálculos, ignore o sinal menos na equação dada.)

8.99 Por que os gases nobres têm afinidades eletrônicas negativas?

8.100 O raio atômico do K é 227 pm e o do K^+ é 133 pm. Calcule a porcentagem de diminuição de volume que ocorre quando $\text{K}(g)$ é convertido a $\text{K}^+(g)$. [O volume de uma esfera é $(\frac{4}{3})\pi r^3$, onde r é o raio da esfera.]

8.101 O raio atômico do F é 72 pm e o do F^- é 133 pm. Calcule a porcentagem de aumento de volume que ocorre quando $\text{F}(g)$ é convertido em $\text{F}^-(g)$. (Ver Problema 8.100 para o volume de uma esfera.)

8.102 A técnica chamada de espectroscopia fotoeletrônica é usada para medir as energias de ionização dos átomos. Uma amostra é irradiada com luz ultravioleta e os elétrons são ejetados da camada de valência. São medidas as energias cinéticas dos elétrons ejetados. Como a energia do fóton UV e a energia cinética do elétron são conhecidas, podemos escrever

$$h\nu = EI + \frac{1}{2}mu^2$$

onde ν é a frequência da luz UV, e m e u são a massa e a velocidade do elétron, respectivamente. Em uma experiência, verificou-se que a energia cinética do elétron ejetado do potássio era $5,34 \times 10^{-19}$ J usando uma fonte UV de comprimento de onda 162 nm. Calcule a energia de ionização do potássio. Como é possível ter certeza de que esta energia de ionização corresponde à do elétron na camada de valência (isto é, à do elétron mais fracamente ligado)?

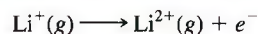
8.103 Recorrendo ao texto *Química em Ação* na página 360, responda as seguintes questões. (a) Por que demorou

tanto tempo para se descobrir o primeiro gás nobre (argônio) na Terra? (b) Uma vez descoberto o argônio, por que demorou relativamente pouco tempo para se descobrir os demais gases nobres? (c) Por que o hélio não foi isolado pela destilação fracionada do ar líquido?

8.104 A energia necessária para o processo a seguir é $1,96 \times 10^4$ kJ/mol:



Se a primeira energia de ionização do lítio for 520 kJ/mol, calcule a segunda energia de ionização do lítio, isto é, a energia necessária para o processo

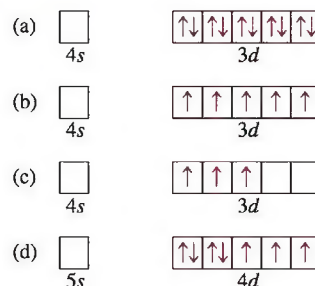


(Sugestão: é necessária a equação do Problema 8.57.)

8.105 Um elemento X reage com o hidrogênio a 200°C para formar um composto Y. Quando Y é aquecido a uma temperatura superior, decompõe-se no elemento X e em hidrogênio na razão de 559 mL de H_2 (medidos em condições CPTP) para 1,00 g de X reagido. X também se combina com o cloro para formar um composto Z que contém 63,89% em massa de cloro. Deduza a identidade de X.

8.106 Dá-se a um aluno amostras de três elementos, X, Y e Z, que poderiam ser um metal alcalino, um membro do Grupo 14 e um membro do Grupo 15. Ele faz as observações a seguir: o elemento X tem um brilho metálico, conduz eletricidade e reage lentamente com o ácido clorídrico para produzir hidrogênio gasoso. O elemento Y é um sólido amarelo-claro que não conduz eletricidade. O elemento Z tem um brilho metálico, conduz eletricidade e, quando exposto ao ar, forma lentamente um pó branco. Uma solução do pó branco em água é básica. Destas observações, o que você pode concluir acerca dos elementos?

8.107 Identifique os íons cujos diagramas dos orbitais dos elétrons de valência são apresentados a seguir. As cargas dos íons são: (a) 1+, (b) 3+, (c) 4+, (d) 2+.



8.108 Qual é a afinidade eletrônica do íon Na^+ ?

8.109 As energias de ionização do sódio (em kJ/mol), começando pela primeira e acabando na décima primeira, são 495,9, 4560, 6900, 9540, 13 400, 16 600, 20 120, 25 490, 28 930, 141 360, 170 000. Faça um gráfico do logaritmo das energias de ionização (eixo y) em fun-

ção do número de ionização (eixo x); por exemplo, $\log 495,5$ é representado contra 1 (designado por El_1 , a primeira energia de ionização), $\log 4560$ é representado contra 2 (designado por El_2 , a segunda energia de ionização) e assim por diante. (a) Designe El_1 até El_{11} com os elétrons em orbitais como $1s$, $2s$, $2p$ e $3s$. (b) O que você pode deduzir acerca das camadas eletrônicas a partir das quebras na curva?

- 8.110** Experimentalmente, é possível determinar a afinidade eletrônica de um elemento usando luz laser para ionizar um ânion do elemento na fase gasosa:



Recorrendo a Tabela 8.3, calcule o comprimento de onda do fóton (em nanômetros) correspondente à afinidade eletrônica do cloro. Em que região do espectro se situa este comprimento de onda?

- 8.111** Explique, em termos de configuração eletrônica, por que o Fe^{2+} é mais facilmente oxidado a Fe^{3+} do que o Mn^{2+} a Mn^{3+} .
- 8.112** A entalpia de atomização padrão de um elemento é a energia necessária para converter um mol de um elemento na sua forma mais estável a $25^\circ C$ a um mol de gás monoatômico. Sabendo que a entalpia de atomização padrão do sódio é $108,4 \text{ kJ/mol}$, calcule a energia em quilojoules necessária para converter um mol de sódio metálico a $25^\circ C$ a um mol de íons Na^+ gasosos.
- 8.113** Escreva as fórmulas e os nomes dos hidretos dos seguintes elementos do segundo período: Li, C, N, O, F. Preveja as suas reações com a água.
- 8.114** Com base no conhecimento da configuração eletrônica do titânio, diga qual dos seguintes compostos de titânio tem menor possibilidade de existir: K_3TiF_6 , $K_2Ti_2O_5$, $TiCl_3$, K_2TiO_4 , K_2TiF_6 .
- 8.115** Indique o nome de um elemento do Grupo 1 ou do Grupo 2 que é um constituinte importante das substâncias a seguir: (a) remédio para a indigestão ácida, (b) refrigerante em reatores nucleares, (c) sal de Epsom, (d) fermento, (e) pólvora, (f) liga leve, (g) fertilizante que também neutraliza a chuva ácida, (h) cimento e (i) granulado para estradas congeladas. Talvez você tenha de pedir mais informações sobre alguns desses itens ao seu professor.
- 8.116** Nas reações de deslocamento de halogênios, um elemento halogênio pode ser gerado pela oxidação dos seus ânions por um halogênio que esteja acima dele na Tabela Periódica. Isto significa que não há uma forma de preparar flúor elementar, pois ele é o primeiro membro do Grupo 17. De fato, durante muitos anos, a única maneira de produzir flúor elementar era oxidar os íons F^- por via eletrolítica. Então, em 1986, um químico anunciou que, ao reagir o hexafluoromanganato (IV) de potássio (K_2MnF_6) com o pentafluoreto de antimônio (SbF_5) a $150^\circ C$, ele tinha gerado flúor elementar. Faça o balanceamento a seguinte equação que representa a reação:
- $$K_2MnF_6 + SbF_5 \longrightarrow KSbF_6 + MnF_3 + F_2$$
- 8.117** Escreva a equação para a preparação de (a) oxigênio molecular, (b) amônia, (c) dióxido de carbono, (d) hidrogênio molecular, (e) óxido de cálcio. Indique os estados físicos dos reagentes e dos produtos em cada equação.
- 8.118** Escreva as fórmulas químicas dos óxidos de nitrogênio com os números de oxidação a seguir: +1, +2, +3, +4, +5. (*Sugestão:* há dois óxidos de nitrogênio com número de oxidação +4.)
- 8.119** A maior parte dos íons dos metais de transição são coloridos. Por exemplo, uma solução de $CuSO_4$ é azul. Como você pode mostrar que a cor azul se deve aos íons Cu^{2+} e não aos íons SO_4^{2-} ?
- 8.120** Em geral, o raio atômico e a energia de ionização têm tendências periódicas opostas. Por quê?
- 8.121** Explique por que a afinidade eletrônica do nitrogênio é aproximadamente zero, enquanto os elementos de ambos os lados, o carbono e o oxigênio, têm afinidades eletrônicas apreciáveis e positivas.
- 8.122** Considere os halogênios cloro, bromo e iodo. Os pontos de fusão e de ebulição do cloro são $-101,0^\circ C$ e $-34,6^\circ C$, enquanto os do iodo são $113,5^\circ C$ e $184,4^\circ C$, respectivamente. Assim, o cloro é um gás e o iodo é um sólido nas condições atmosféricas normais. Faça uma estimativa para o ponto de fusão e de ebulição do bromo. Compare os seus valores com os tabelados.
- 8.123** Escreva a equação balanceada que descreve a reação do rubídio (Rb) com (a) $H_2O(l)$, (b) $Cl_2(g)$, (c) $H_2(g)$.
- 8.124** As energias de ionização (El) dos primeiros quatro elétrons de um elemento representativo são $738,1 \text{ kJ/mol}$, 1450 kJ/mol , 7730 kJ/mol e $10\,500 \text{ kJ/mol}$. Caracterize o elemento de acordo com o grupo da Tabela Periódica.
- 8.125** Pouco se sabe da química do astato, o último membro do Grupo 17. Descreva as características físicas que você espera que este halogênio tenha. Preveja os produtos da reação entre o astato de sódio ($NaAt$) e o ácido sulfúrico. (*Sugestão:* o ácido sulfúrico é um agente oxidante.)
- 8.126** Tal como discutido neste capítulo, a massa atômica do argônio é maior do que a do potássio. Esta observação criou problemas no princípio do desenvolvimento da Tabela Periódica porque significava que o argônio deveria ser colocado depois do potássio. (a) Como esta dificuldade foi resolvida? (b) A partir dos seguintes dados, calcule as massas atômicas médias do argônio e do potássio: Ar-36 ($35,9675 \text{ u}$; $0,337\%$), Ar-38 ($37,9627 \text{ u}$; $0,063\%$), Ar-40 ($39,9624 \text{ u}$; $99,6\%$); K-39 ($38,9637 \text{ u}$; $93,258\%$), K-40 ($39,9640 \text{ u}$; $0,0117\%$), K-41 ($40,9618 \text{ u}$; $6,730\%$).
- 8.127** Calcule o comprimento de onda máximo da luz (em nanômetros) necessário para ionizar um único átomo de sódio.
- 8.128** Preveja o número atômico e a configuração eletrônica do estado fundamental do membro seguinte dos metais alcalinos depois do frâncio.
- 8.129** Por que os elementos com energias de ionização elevadas também têm afinidades eletrônicas mais positivas?

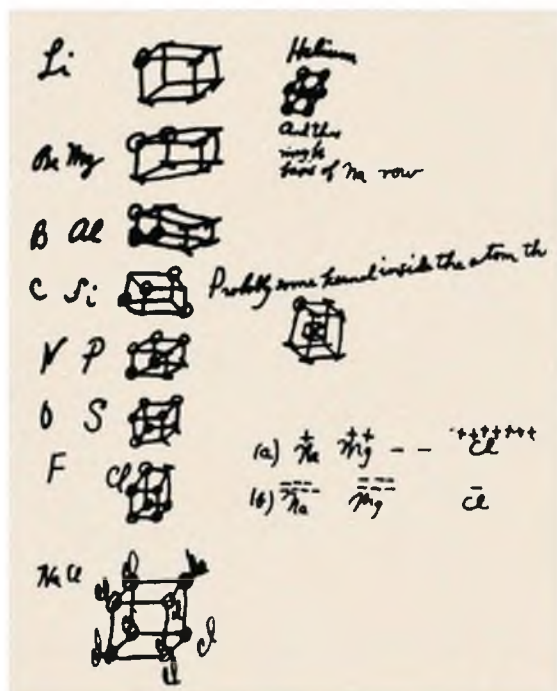
Que grupo de elementos seria uma exceção a esta generalização?

- 8.130** As primeiras quatro energias de ionização de um elemento são aproximadamente 579 kJ/mol, 1980 kJ/mol, 2963 kJ/mol e 6180 kJ/mol. A que grupo da Tabela Periódica pertence este elemento?
- 8.131** Alguns químicos pensam que o hélio deveria ser chamado “hélion”. Por quê?
- 8.132** (a) A fórmula do hidrocarboneto mais simples é CH_4 (metano). Preveja as fórmulas dos compostos mais simples formados entre o hidrogênio e os elementos a seguir: silício, germânio, estanho e chumbo. (b) O hidreto de sódio (NaH) é um composto iônico. Você acha que o hidreto de rubídio (RbH) seria mais ou menos iônico do que o NaH ? (c) Preveja a reação entre o rádio (Ra) e a água. (d) Quando exposto ao ar, o alumínio forma uma camada de óxido (Al_2O_3) que protege o metal da corrosão. Que metal do Grupo 2 você esperaria que manifestasse uma propriedade semelhante? Por quê?
- 8.133** Escreva equações que demonstrem que o hidrogênio molecular pode ser simultaneamente um agente redutor e oxidante.
- 8.134** O Mg^{2+} e o Ca^{2+} são ambos íons biológicos importantes. Uma das suas funções é a de se ligar com os grupos fosfato das moléculas de ATP ou com os aminoácidos das proteínas. A tendência que os metais do Grupo 2 têm de se ligar aos ânions aumenta na seguinte ordem $\text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$. Explique a tendência.
- 8.135** Relacione cada elemento da direita com a sua descrição à esquerda:
- | | |
|--|---|
| (a) Um gás amarelo pálido que reage com a água. | Nitrogênio (N_2)
Boro (B) |
| (b) Um metal macio que reage com a água para produzir hidrogênio | Alumínio (Al)
Flúor (F_2) |
| (c) Um semimetal duro que tem um ponto de fusão elevado. | Sódio (Na) |
| (d) Um gás incolor e inodoro. | |
| (e) Um metal que é mais reativo do que o ferro, mas não se corrói no ar. | |
- 8.136** Discorra sobre a importância da Tabela Periódica. Dê particular atenção ao significado da posição de um elemento na tabela e o modo como a posição se relaciona com as propriedades físicas e químicas do elemento.
- 8.137** Em um gráfico, represente a carga nuclear efetiva (ver p. 336) e o raio atômico (ver Figura 8.5) em função do número atômico para os elementos do segundo período: Li a Ne. Comente as tendências.
- 8.138** Uma forma alotrópica de um elemento X é um sólido cristalino incolor. A reação de X com excesso de oxigênio produz um gás incolor. Este gás dissolve-se em água para dar uma solução ácida. Escolha um dos elementos que corresponde a X: (a) enxofre, (b) fósforo, (c) carbono, (d) boro e (e) silício.

- 8.139** Quando o metal magnésio entra em combustão com o ar, ele forma dois produtos, A e B. A reage com a água formando uma solução básica; B reage com a água formando uma solução semelhante à de A e um gás de cheiro penetrante. Identifique A e B e escreva as equações para as reações. (*Sugestão*: ver texto *Química em ação* na página 360.)
- 8.140** A energia de ionização de um certo elemento é 412 kJ/mol. No entanto, quando os átomos deste elemento estão no primeiro estado excitado, a energia de ionização é somente 126 kJ/mol. Com base nesta informação, calcule o comprimento de onda da luz emitida na transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental.
- 8.141** Utilize os seus conhecimentos de termoquímica para calcular ΔH dos seguintes processos: (a) $\text{Cl}^-(g) \longrightarrow \text{Cl}^+(g) + 2e^-$ e (b) $\text{K}^+(g) + 2e^- \longrightarrow \text{K}^-(g)$.
- 8.142** Refira-se a Tabela 8.2 para explicar por que razão a primeira energia de ionização do hélio é menor do que o dobro da energia de ionização do hidrogênio, mas a segunda energia de ionização do hélio é maior do que o dobro da energia de ionização do hidrogênio. [*Sugestão*: de acordo com a lei de Coulomb, a energia entre duas cargas Q_1 e Q_2 separadas pela distância r é proporcional a (Q_1Q_2/r) .]
- 8.143** Conforme mencionado no Capítulo 3 (p. 105), o nitrato de amônio (NH_4NO_3) é o fertilizante mais utilizado mundialmente que contém o maior teor de nitrogênio. Descreva como você prepararia este composto se lhe dessem apenas o ar e a água como materiais de partida. Nesta tarefa você terá à sua disposição quaisquer dispositivos necessários.
- 8.144** Uma das formas de estimar a carga efetiva (Z_{ef}) de um átomo com muitos elétrons é pela equação $EI_1 = (1312 \text{ kJ/mol})(Z_{\text{ef}}^2/n^2)$ onde EI_1 é a primeira energia de ionização e n é o número quântico principal da camada onde está o elétron. Utilize esta equação para calcular as cargas efetivas do Li, Na e K. Calcule também Z_{ef}/n de cada metal. Comente os seus resultados.
- 8.145** Para impedir a formação de óxidos, peróxidos e superóxidos, os metais alcalinos são por vezes armazenados em atmosfera inerte. Qual dos seguintes gases não deve ser usado para o lítio: Ne, Ar, N_2 ou Kr? Justifique. (*Sugestão*: conforme mencionado neste capítulo, o Li e o Mg têm uma relação diagonal. Compare os compostos comuns destes dois elementos.)
- 8.146** Descreva a função biológica no corpo humano dos elementos apresentados na Tabela Periódica a seguir. (Talvez você tenha de pesquisar em *sites* da Internet, por exemplo, www.webelements.com.)

9

Ligação química I: Conceitos básicos



Lewis esboçou primeiro a sua ideia sobre a regra do octeto no verso de um envelope

- 9.1 Símbolos de Lewis
- 9.2 Ligação iônica
- 9.3 Energia de rede de compostos iônicos
- 9.4 Ligação covalente
- 9.5 Eletronegatividade
- 9.6 Escrevendo as estruturas de Lewis
- 9.7 Carga formal e estrutura de Lewis
- 9.8 Conceito de ressonância
- 9.9 Exceções à regra do octeto
- 9.10 Entalpia de ligação

Neste capítulo

- Nosso estudo das ligações químicas começa com a apresentação dos símbolos de Lewis que mostram os elétrons de valência de um átomo. (9.1)
- Depois estudamos as ligações iônicas e aprendemos como determinar a energia de rede, que é uma medida da estabilidade dos compostos iônicos. (9.2 e 9.3)
- A seguir abordamos a formação das ligações covalentes. Aprendemos a escrever as estruturas de Lewis, determinadas pela regra do octeto. (9.4)
- Vemos que a eletronegatividade é um conceito importante para a compreensão das propriedades das moléculas. (9.5)
- Continuamos a praticar a escrita das estruturas de Lewis para moléculas e íons e a usar as cargas formais para estudar a distribuição dos elétrons nestas espécies. (9.6 e 9.7)
- Aprendemos aspectos adicionais sobre a escrita das estruturas de Lewis, em termos de estruturas de ressonância, que são estruturas de Lewis alternativas para as moléculas. Vemos também que há exceções à regra do octeto. (9.8 e 9.9)
- Terminamos o capítulo com uma análise da força das ligações covalentes, o que leva à utilização das entalpias de ligação para determinar a entalpia de uma reação. (9.10)

Por que os átomos de elementos diferentes reagem? Que forças são responsáveis pelas ligações entre os átomos nas moléculas e entre os íons nos compostos iônicos? Que formas eles assumem? Estas são algumas das questões colocadas neste capítulo e no Capítulo 10. Começamos analisando os dois tipos de ligações – iônica e covalente – e as forças responsáveis por essas ligações.

9.1 Símbolos de Lewis

O desenvolvimento da Tabela Periódica e do conceito de configuração eletrônica forneceu aos químicos uma base lógica para explicar a formação de moléculas e de compostos. Esta explicação, formulada por Gilbert Lewis,¹ defende que os átomos se combinam de forma a alcançar a configuração eletrônica mais estável. A estabilidade máxima é atingida quando um átomo consegue tornar-se isoeletrônico com um gás nobre.

Quando os átomos interagem para formar uma ligação química, apenas as suas camadas mais externas entram em contato. Por esta razão, quando estudamos as ligações químicas, interessa-nos fundamentalmente os elétrons de valência dos átomos. Para seguir os elétrons em uma reação química e garantir que o número total de elétrons não seja alterado, os químicos utilizam um sistema de pontos para representar os elétrons, concebido por Lewis, e designado por símbolo de Lewis. De acordo com esta notação, um *símbolo de Lewis* (ou um *símbolo ponteadado de Lewis**) consiste no símbolo de um elemento rodeado por um ponto para cada elétron de valência no átomo desse elemento. A Figura 9.1 mostra os símbolos de Lewis para os elementos representativos e para os gases nobres. Note que, com exceção do hélio, o número de elétrons de valência que cada átomo possui coincide com o número do grupo para o elemento correspondente. Por exemplo, o Li é um elemento do Grupo 1 e tem um ponto que representa um elétron de valência; o Be, um elemento do Grupo 2, tem dois elé-

1																18	
•H	2														He		
•Li	•Be											•B	•C	•N	•O	•F	•Ne
•Na	•Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	•Al	•Si	•P	•S	•Cl	•Ar
•K	•Ca											•Ga	•Ge	•As	•Se	•Br	•Kr
•Rb	•Sr											•In	•Sn	•Sb	•Te	•I	•Xe
•Cs	•Ba											•Tl	•Pb	•Bi	•Po	•At	•Rn
•Fr	•Ra																

Figura 9.1 Símbolos de Lewis para os elementos representativos e gases nobres. O número de pontos desemparelhados corresponde ao número de ligações que um átomo do elemento pode formar em um composto.

¹ Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Químico americano. Contribuiu muito para as áreas de ligações químicas, termodinâmica, ácidos e bases e espectroscopia. Apesar da importância do trabalho de Lewis, nunca lhe foi atribuído um Prêmio Nobel.

* N. de T.: De acordo com o original em inglês: “Lewis dot symbol”.



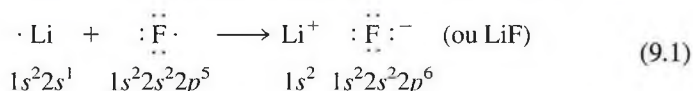
Fluoreto de lítio. O LiF (como muitos outros compostos iônicos) é obtido industrialmente pela purificação de minerais que contenham este composto.

trons de valência (dois pontos) e assim por diante. Os elementos pertencentes ao mesmo grupo têm camadas externas com configurações eletrônicas semelhantes e, portanto, símbolos de Lewis semelhantes. Os metais de transição, os lantanídeos e os actinídeos têm camadas internas não completamente preenchidas e, em geral, não é possível escrever símbolos de Lewis simples.

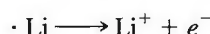
Neste capítulo vamos aprender a utilizar as configurações eletrônicas e a Tabela Periódica para prever o tipo de ligação que os átomos formam, assim como o número de ligações que o átomo de um dado elemento pode formar e a estabilidade do produto.

9.2 Ligação iônica

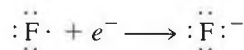
No Capítulo 8 vimos que os átomos dos elementos com energias de ionização baixas têm tendência a formar cátions, enquanto aqueles com afinidades eletrônicas altas tendem a formar ânions. Como regra, os elementos com maior probabilidade de formar cátions em compostos iônicos são os metais alcalinos e alcalino-terrosos e os elementos com maior probabilidade de formar ânions são os halogênios e o oxigênio. Consequentemente, uma vasta gama de compostos iônicos combina um metal do Grupo 1 ou do Grupo 2 com um halogênio ou com o oxigênio. Uma **ligação iônica** é a força eletrostática que mantém os íons ligados em um composto iônico. Considere, por exemplo, a reação entre o lítio e o flúor para formar fluoreto de lítio, um pó branco venenoso utilizado para baixar o ponto de fusão de soldas e na fabricação de cerâmica. A configuração eletrônica do lítio é $1s^2 2s^1$ e a do flúor é $1s^2 2s^2 2p^5$. Quando os átomos de lítio e flúor entram em contato, o elétron de valência $2s^1$ do lítio é transferido para o átomo de flúor. Usando símbolos de Lewis, representamos a reação como:



Por comodidade, imagine que a reação ocorre em passos sucessivos – primeiro a ionização do lítio:



seguida do aceite de um elétron pelo F:



Finalmente, imagine que os dois íons separados se juntam para formar uma unidade LiF:

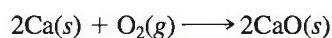


Note que a soma destas três equações é



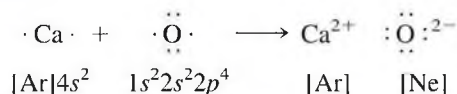
que é igual à Equação (9.1). A ligação iônica no LiF é a atração eletrostática entre o íon de lítio carregado positivamente e o íon de flúor carregado negativamente. O composto é eletricamente neutro.

Há muitas outras reações comuns que levam à formação de ligações iônicas. Por exemplo, o cálcio entra em combustão em uma atmosfera de oxigênio para formar óxido de cálcio:



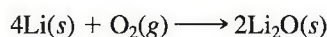
Normalmente, escrevemos as fórmulas dos compostos iônicos sem mostrar as cargas. Os símbolos $+$ e $-$ são aqui usados para evidenciar a transferência de elétrons.

Supondo que a molécula diatômica O_2 primeiro se dissocia em dois átomos separados (veremos a energética dessa etapa mais adiante), podemos representar a reação com símbolos de Lewis:

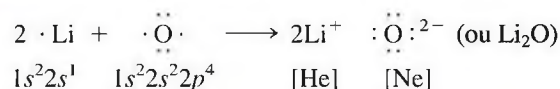


Há uma transferência de dois elétrons do átomo de cálcio para o átomo de oxigênio. Repare que o íon de cálcio daí resultante (Ca^{2+}) tem a configuração eletrônica do argônio, o íon óxido (O^{2-}) é isoeletrônico com o neônio e o composto (CaO) é eletricamente neutro.

Em muitos casos, o cátion e o ânion de um composto não têm as mesmas cargas. Por exemplo, quando o lítio entra em combustão em contato com o ar para formar óxido de lítio (Li_2O), a equação global é

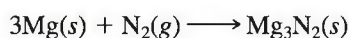


Usando símbolos de Lewis, escrevemos

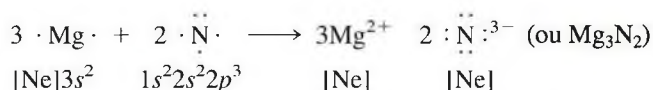


Neste processo, o átomo de oxigênio recebe dois elétrons (um de cada um dos dois átomos de lítio) para formar o íon óxido. O íon Li^+ é isoeletrônico com o hélio.

Quando o magnésio reage com o nitrogênio a temperaturas elevadas, forma-se um composto sólido branco, o nitreto de magnésio (Mg_3N_2):



ou



A reação envolve a transferência de seis elétrons (dois de cada átomo de Mg) para dois átomos de nitrogênio. Os íons magnésio (Mg^{2+}) e nitreto (N^{3-}) resultantes são ambos isoeletrônicos com o neônio. Visto que há três íons $+2$ e dois -3 , as cargas estão equilibradas e o composto é eletricamente neutro.

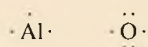
No Exemplo 9.1, aplicamos os símbolos de Lewis ao estudo da formação de um composto iônico.

Exemplo 9.1

Utilize símbolos de Lewis para descrever a formação do óxido de alumínio (Al_2O_3).

Estratégia Usamos a eletroneutralidade como guia para a escrita das fórmulas de compostos iônicos; isto é, o número total de cargas positivas nos cátions deve ser igual ao número total de cargas negativas nos ânions.

Resolução De acordo com a Figura 9.1, os símbolos de Lewis para o Al e o O são



Como o alumínio tende a formar o cátion (Al^{3+}) e o oxigênio o ânion (O^{2-}) em compostos iônicos, a transferência dos elétrons é do Al para o oxigênio. Há três elétrons de valência em cada átomo Al; cada átomo O necessita de dois elétrons para formar o íon O^{2-} , o qual é isoeletrônico com o neônio. Assim, a proporção mais simples entre

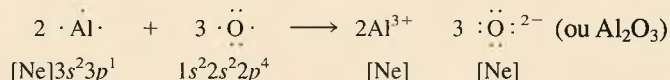
(Continua)



O mineral coríndon (Al_2O_3).

(Continua)

os íons Al^{3+} e O^{2-} que conduz à eletroneutralidade é 2:3; dois íons Al^{3+} têm uma carga total de +6 e três íons O^{2-} têm uma carga total de -6. Portanto, a fórmula empírica do óxido de alumínio é Al_2O_3 , e a reação é



Verificação Certifique-se de que o número de elétrons de valência (24) é o mesmo em ambos os lados da equação. Os subíndices em Al_2O_3 estão reduzidos aos menores números inteiros possíveis?

Exercício Use a notação de Lewis para representar a formação do hidreto de bário.

Problemas semelhantes: 9.17, 9.18.

9.3 Energia de rede de compostos iônicos

Com base na energia de ionização e na afinidade eletrônica, conseguimos prever os elementos que mais provavelmente formam compostos iônicos, mas como avaliar a estabilidade de um composto iônico? A energia de ionização e a afinidade eletrônica são definidas para processos que ocorrem em fase gasosa, mas a 1 atm e 25°C todos os compostos iônicos são sólidos. O estado sólido é um ambiente muito diferente porque cada cátion em um sólido está rodeado por um número específico de ânions e vice-versa. Assim, a estabilidade global de um composto iônico sólido depende das interações de todos esses íons e não apenas da interação de um único cátion com um único ânion. Uma medida quantitativa da estabilidade de qualquer sólido iônico é a sua *energia de rede*, definida como a energia necessária para separar completamente um mol de um composto iônico sólido nos seus íons no estado gasoso (ver Seção 6.7).

A energia de rede é determinada pela carga dos íons e pela distância entre eles.

Ciclo de Born-Haber para a determinação das energias de rede

A energia de rede não pode ser medida diretamente. No entanto, se conhecermos a estrutura e a composição de um composto iônico, podemos calcular a energia de rede do composto iônico usando a *lei de Coulomb*,² a qual estabelece que a *energia potencial (E) entre dois íons é proporcional ao produto de suas cargas e inversamente proporcional à distância de separação entre elas*. Para um único íon Li^+ e um único íon F^- separados pela distância r , a energia potencial do sistema é dada por

Como energia = força $\times$ distância, a lei de Coulomb também pode ser enunciada como

$$F = k \frac{Q_{\text{Li}^+} Q_{\text{F}^-}}{r^2}$$

em que F é a força entre os íons.

$$E \propto \frac{Q_{\text{Li}^+} Q_{\text{F}^-}}{r} = k \frac{Q_{\text{Li}^+} Q_{\text{F}^-}}{r} \quad (9.2)$$

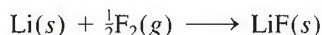
em que Q_{Li^+} e Q_{F^-} são as cargas dos íons Li^+ e F^- e k é a constante de proporcionalidade. Visto que Q_{Li^+} é positiva e Q_{F^-} é negativa, E é uma quantidade negativa, e a formação de uma ligação iônica entre Li^+ e F^- é um processo exotérmico. Consequentemente, é necessário fornecer energia para inverter o processo (em outras palavras, a energia de rede do LiF é positiva) e, portanto, um par ligado de Li^+ e F^- é mais estável do que os íons Li^+ e F^- separados.

Também podemos determinar a energia de rede indiretamente, supondo que a formação de um composto iônico se dá por uma série de passos. Este pro-

² Charles Augustin de Coulomb (1736-1806). Físico francês. Coulomb fez pesquisas em eletricidade e magnetismo e aplicou à eletricidade a lei do inverso do quadrado de Newton. Inventou, também, a balança de torsão.

cedimento, conhecido como **ciclo de Born-Haber**, relaciona as energias de rede de compostos iônicos com as energias de ionização, afinidades eletrônicas e outras propriedades atômicas e moleculares. Baseia-se na lei de Hess (ver Seção 6.6). O ciclo de Born-Haber, desenvolvido por Max Born³ e Fritz Haber,⁴ define os vários passos que precedem a formação de um sólido iônico. Ilustraremos o seu uso para determinar a energia de rede do fluoreto de lítio.

Consideremos a reação entre o lítio e o flúor:



A variação da entalpia padrão para esta reação é $-594,1 \text{ kJ/mol}$. (Como os reagentes e produtos estão nos seus estados padrão, isto é, a 1 atm, esta variação de entalpia também é a entalpia padrão de formação do LiF.) Lembrando que a soma das variações de entalpia dos diferentes passos reacionais é igual à variação de entalpia da reação global ($-594,1 \text{ kJ/mol}$), podemos seguir a formação do LiF a partir dos seus elementos por meio de cinco etapas separadas. O processo pode não ocorrer exatamente segundo este caminho, mas aplicando a lei de Hess conseguimos analisar as variações de energia de formação de compostos iônicos.

1. Conversão do lítio sólido em vapor de lítio (a conversão direta de um sólido em um gás chama-se sublimação):



A energia de sublimação do lítio é $155,2 \text{ kJ/mol}$.

2. Dissociação de $\frac{1}{2}$ mol de F_2 gasoso em átomos separados de F no estado gasoso:



A energia necessária para quebrar as ligações de 1 mol de moléculas F_2 é $150,6 \text{ kJ}$. Como estamos considerando a quebra de $\frac{1}{2}$ mol de F_2 , a variação de entalpia é $150,6/2$, ou $75,3 \text{ kJ/mol}$.

Os átomos de F em uma molécula de F_2 mantêm-se juntos por uma ligação covalente. A energia necessária para a quebra dessa ligação é chamada de energia de dissociação da ligação (Seção 9.10).

3. Ionização de 1 mol de átomos de lítio gasoso (ver Tabela 8.3):

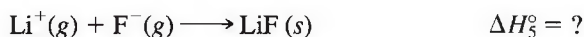


Este processo corresponde à primeira ionização do lítio.

4. Adição de 1 mol de elétrons a 1 mol de átomos de F gasosos. Como se discutiu na página 347, a variação de energia deste processo é exatamente a oposta da afinidade eletrônica (ver Tabela 8.3):



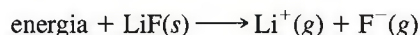
5. Combinação de 1 mol de Li^+ gasoso e 1 mol de F^- para formar 1 mol de LiF sólido:



³ Max Born (1882-1970). Físico alemão. Born foi um dos fundadores da física moderna. O seu trabalho abrangeu uma vasta gama de matérias. Recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1954 pela sua interpretação da função de onda para partículas.

⁴ Fritz Haber (1868-1934). Químico alemão. O processo de Haber para a síntese da amônia a partir de nitrogênio atmosférico forneceu à Alemanha os nitratos para a fabricação de explosivos durante a Primeira Guerra Mundial. Ele também realizou trabalhos em gases utilizados na guerra química. Haber recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1918.

O inverso do passo 5,



define a energia de rede do LiF. Assim, a energia de rede deve ter o mesmo valor absoluto de ΔH_5° mas sinal oposto. Embora não possamos determinar ΔH_5° diretamente, calculamos o seu valor com o seguinte procedimento:

1.	$\text{Li}(s) \longrightarrow \text{Li}(g)$	$\Delta H_1^\circ = 155,2 \text{ kJ/mol}$
2.	$\frac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{F}(g)$	$\Delta H_2^\circ = 75,3 \text{ kJ/mol}$
3.	$\text{Li}(g) \longrightarrow \text{Li}^+(g) + e^-$	$\Delta H_3^\circ = 520 \text{ kJ/mol}$
4.	$\text{F}(g) + e^- \longrightarrow \text{F}^-(g)$	$\Delta H_4^\circ = -328 \text{ kJ/mol}$
5.	$\text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g) \longrightarrow \text{LiF}(s)$	$\Delta H_5^\circ = ?$
	$\text{Li}(s) + \frac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{LiF}(s)$	$\Delta H_{\text{global}}^\circ = -594,1 \text{ kJ/mol}$

De acordo com a lei de Hess, podemos escrever:

$$\Delta H_{\text{global}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$$

ou

$$-594,1 \text{ kJ/mol} = 155,2 \text{ kJ/mol} + 75,3 \text{ kJ/mol} + 520 \text{ kJ/mol} - 328 \text{ kJ/mol} + \Delta H_5^\circ$$

Dessa forma,

$$\Delta H_5^\circ = -1017 \text{ kJ/mol}$$

e a energia de rede do LiF é +1017 kJ/mol.

A Figura 9.2 resume o ciclo de Born-Haber para o LiF. Os passos 1, 2 e 3 requerem fornecimento de energia. Por outro lado, os passos 4 e 5 liberam energia. Visto que ΔH_5° é uma quantidade negativa muito elevada, a energia de rede do LiF tem um valor positivo muito elevado, o que traduz a estabilidade do LiF no estado sólido. Quanto maior for a energia de rede, mais estável será o composto iônico. Recorde que a energia de rede é *sempre* uma quantidade positiva porque a separação dos íons de um sólido em íons na fase gasosa é, de acordo com a lei de Coulomb, um processo endotérmico.

A Tabela 9.1 lista as energias de rede e os pontos de fusão de vários compostos iônicos comuns. Existe certa correlação entre a energia de rede e o ponto de fusão. Quanto maior for a energia de rede, mais estável será o sólido e mais intensamente ligados estarão os íons. Será necessária mais energia para

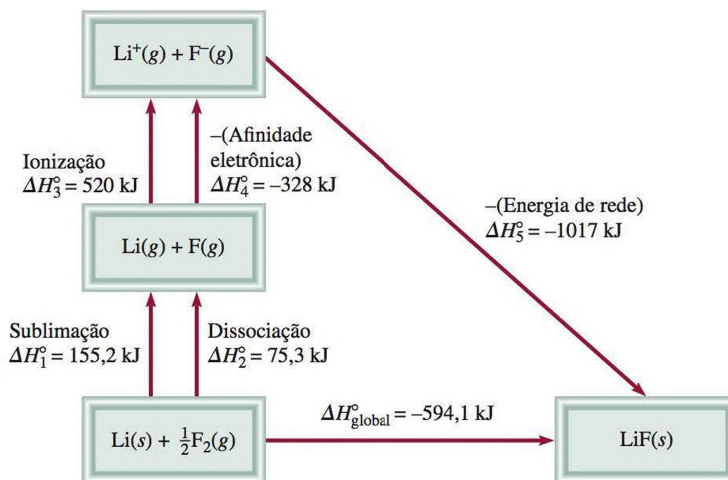


Figura 9.2 O ciclo de Born-Haber para a formação de 1 mol de LiF sólido.

Tabela 9.1 Energias de rede e pontos de fusão de alguns halogenetos e óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos

Composto	Energia de rede (kJ/mol)	Ponto de fusão (°C)
LiF	1017	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
MgCl ₂	2527	714
Na ₂ O	2570	Sub*
MgO	3890	2800

* Na₂O sublima a 1275°C.

fundir o sólido e, portanto, este tem um ponto de fusão mais elevado do que outro sólido com energia de rede mais baixa. Note que MgCl₂, Na₂O e MgO têm energias de rede particularmente elevadas. O primeiro destes compostos tem um cátion duplamente carregado (Mg²⁺) e o segundo um ânion duplamente carregado (O²⁻); no terceiro composto há uma interação entre duas espécies duplamente carregadas (Mg²⁺ e O²⁻). As atrações coulômbicas entre duas espécies duplamente carregadas, ou entre um íon duplamente carregado e um íon de carga unitária, são muito mais fortes do que aquelas entre ânions e cátions de carga unitária.

Energia de rede e fórmulas dos compostos

Dado que a energia de rede é uma medida da estabilidade dos compostos iônicos, o seu valor ajuda a explicar as fórmulas destes compostos. Consideremos, por exemplo, o cloreto de magnésio. Vimos que a energia de ionização de um elemento aumenta rapidamente à medida que elétrons sucessivos são removidos do seu átomo. Por exemplo, a primeira energia de ionização do magnésio é 738 kJ/mol e a segunda energia de ionização é 1450 kJ/mol, quase o dobro da primeira. Podemos perguntar por que, do ponto de vista energético, o magnésio não prefere formar íons monopositivos nos seus compostos. Por que o cloreto de magnésio não tem a fórmula MgCl (contendo o íon Mg⁺) em vez de MgCl₂ (contendo o íon Mg²⁺)? O íon Mg²⁺ tem a configuração de gás nobre [Ne], a qual representa estabilidade devido às suas camadas completamente preenchidas. Mas a estabilidade obtida pelas camadas preenchidas não excede a energia necessária para remover um elétron do íon Mg⁺. A razão da fórmula MgCl₂ está na estabilidade extra obtida pela formação do cloreto de magnésio sólido. A energia de rede do MgCl₂ é 2527 kJ/mol, que é mais do que necessária para compensar a energia requerida para remover os primeiros dois elétrons de um átomo de Mg (738 kJ/mol + 1450 kJ/mol = 2188 kJ/mol).

E o cloreto de sódio? Por que a fórmula do cloreto de sódio é NaCl e não NaCl₂ (contendo o íon Na²⁺)? Apesar de Na²⁺ não ter a configuração eletrônica de gás nobre, poderíamos esperar que a fórmula do composto fosse NaCl₂ porque Na²⁺ tem uma carga mais elevada e, por conseguinte, o hipotético NaCl₂ teria uma energia de rede maior. A resposta encontra-se de novo no balanço entre

Cloreto de sódio – um composto iônico importante e comum

Estamos todos familiarizados com o cloreto de sódio, o chamado sal de cozinha. Um composto iônico típico, é um sólido quebradiço com uma temperatura de fusão elevada (801°C) que conduz eletricidade no estado fundido e em solução aquosa. A estrutura do NaCl sólido está representada na Figura 2.13.

Uma fonte de cloreto de sódio é o minério sal-gema, que se encontra em depósitos subterrâneos frequentemente com centenas de metros de espessura. Ele é obtido também a partir da água do mar ou de salmoura (uma solução concentrada de NaCl) por evaporação solar. É possível encontrá-lo na natureza na forma do mineral *halita*.

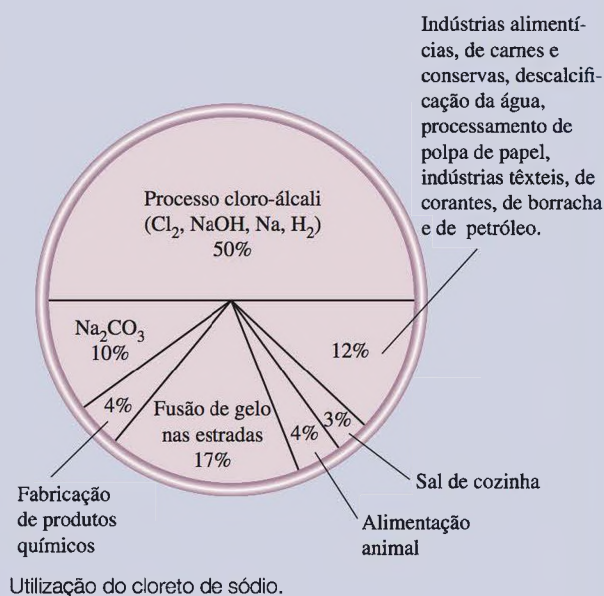
O cloreto de sódio é utilizado com mais frequência do que qualquer outro material na fabricação de produtos químicos inorgânicos. O consumo mundial desta substância é de cerca de 200 milhões de toneladas por ano. A utilização principal do cloreto de sódio é, conforme mencionado, na produção de outros produtos químicos inorgânicos essenciais, como cloro gasoso, hidróxido de sódio, sódio metálico, hidrogênio gasoso e carbonato de sódio. É também utilizado para fundir gelo e neve nas estradas e autoestradas. No entanto, como o cloreto de sódio é nocivo para a vida das plantas e promove a corrosão dos carros, a sua utilização com este fim causa preocupações ambientais consideráveis.



Exploração mineira subterrânea de sal-gema.



Processo de evaporação solar para a obtenção do cloreto de sódio.

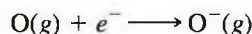


a energia fornecida (isto é, as energias de ionização) e a estabilidade ganha pela formação do sólido. A soma das primeiras duas energias de ionização do sódio é

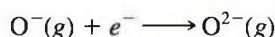
$$496 \text{ kJ/mol} + 4560 \text{ kJ/mol} = 5056 \text{ kJ/mol}$$

O composto NaCl_2 não existe, mas se supusermos o valor de 2527 kJ/mol para a sua energia de rede (um valor igual ao do MgCl_2), vemos que se trata de um valor demasiado baixo para compensar a energia necessária para produzir o íon Na^{2+} .

O que foi dito acerca dos cátions aplica-se também aos ânions. Na Seção 8.5 observamos que a afinidade eletrônica do oxigênio é 141 kJ/mol, o que significa que o processo seguinte libera energia (sendo, por isso, favorável):



Como seria de esperar, a adição de mais um elétron ao íon O^-



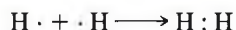
seria desfavorável devido ao aumento da repulsão eletrostática. De fato, a afinidade eletrônica do O^- é negativa (−844 kJ/mol). Contudo, existem compostos muito estáveis contendo o íon óxido (O^{2-}), enquanto não se conhecem compostos contendo o íon O^- . Mais uma vez, a elevada energia de rede resultante da presença de íons O^{2-} em compostos como Na_2O ou MgO ultrapassa em muito a energia necessária para produzir o íon O^{2-} .

Revisão de conceitos

Qual dos seguintes compostos tem a maior energia de rede: LiCl ou CsBr ?

9.4 Ligação covalente

Embora o conceito de molécula tenha surgido no século XVII, foi apenas no início do século XX que os químicos começaram a compreender como e por que se formam as moléculas. O primeiro avanço importante foi a sugestão de Gilbert Lewis de que uma ligação química envolve compartilhamento de elétrons pelos átomos. Lewis descreveu a formação da ligação química em H_2 como



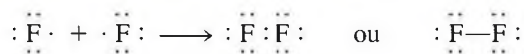
Este tipo de emparelhamento de elétrons é um exemplo de uma **ligação covalente**, uma ligação na qual dois elétrons são partilhados por dois átomos. Os **compostos covalentes** são compostos que contêm apenas ligações covalentes. Por simplicidade, o par de elétrons partilhados é muitas vezes representado por uma única linha. Assim, a ligação covalente na molécula de hidrogênio pode ser escrita como $\text{H}-\text{H}$. Em uma ligação covalente, cada elétron de um par partilhado é atraído pelos núcleos de ambos os átomos. Esta atração mantém os dois átomos unidos no H_2 e é responsável pela formação de ligações covalentes em outras moléculas.

A formação de ligações covalentes entre átomos polieletrônicos envolve apenas os elétrons de valência. Considere a molécula de flúor, F_2 . A configuração eletrônica do F é $1s^2 2s^2 2p^5$. Os elétrons $1s$ têm baixa energia e permanecem a maior parte do tempo perto do núcleo. Por isso, eles não participam da formação de ligações. Assim, cada átomo de F tem sete elétrons de valência (os elé-

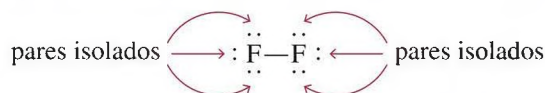
 **Animação**
Formação de ligação covalente

Esta discussão aplica-se somente aos elementos representativos. Lembre que, para estes elementos, o número de elétrons de valência é igual ao número do grupo (Grupos 1, 2, 13-17).

trons 2s e 2p). De acordo com a Figura 9.1, há apenas um elétron desemparelhado em F, de modo que a formação da molécula de F₂ pode ser representada como

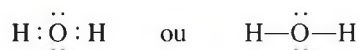


Note que apenas dois elétrons de valência participam da formação de F₂. Os outros elétrons não ligantes designam-se por **pares isolados** – *pares de elétrons de valência que não estão envolvidos na formação de ligações covalentes*. Assim, cada F em F₂ tem três pares isolados de elétrons:



As estruturas que usamos para representar as ligações covalentes de H₂ e F₂ são chamadas estruturas de Lewis. Uma **estrutura de Lewis** é uma *representação das ligações covalentes na qual os pares de elétrons compartilhados se mostram quer como linhas, quer como pares de pontos em átomos individuais*. Em uma estrutura de Lewis, são mostrados apenas os elétrons de valência.

Consideremos a estrutura de Lewis da molécula de água. A Figura 9.1 mostra o símbolo de Lewis para o oxigênio com dois pontos desemparelhados, ou seja, dois elétrons desemparelhados, de modo que é de se esperar que o O forme duas ligações covalentes. Como o hidrogênio tem apenas um elétron, ele pode formar apenas uma ligação covalente. Assim, a estrutura de Lewis para a água é



Neste caso, o átomo O tem dois pares isolados de elétrons. O átomo de hidrogênio não tem pares isolados porque o seu único elétron é utilizado para formar uma ligação covalente.

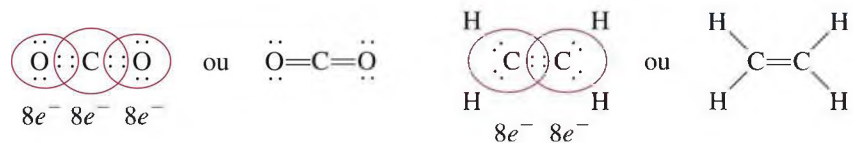
Nas moléculas de F₂ e H₂O, os átomos F e O obtêm a configuração de gás nobre pelo compartilhamento de elétrons:



A formação destas moléculas ilustra a **regra do octeto**, formulada por Lewis: *qualquer átomo, exceto o hidrogênio, tende a formar ligações até completar oito elétrons de valência*. Em outras palavras, forma-se uma ligação covalente quando não existem elétrons suficientes para que cada átomo possua um octeto completo. Os átomos individuais podem completar os seus octetos pela partilha de elétrons em uma ligação covalente. No caso do hidrogênio, a tendência é para alcançar a configuração eletrônica do hélio, isto é, um total de dois elétrons.

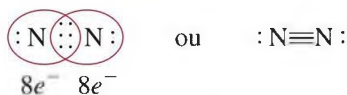
A regra do octeto funciona principalmente para os elementos do segundo período da Tabela Periódica. Estes elementos têm somente subcamadas 2s e 2p, as quais podem conter um total de oito elétrons. Quando um átomo de um desses elementos forma um composto covalente, ele pode alcançar a configuração eletrônica de gás nobre [Ne] pela partilha de elétrons com os outros átomos no mesmo composto. Discutiremos mais adiante algumas exceções importantes à regra do octeto que proporcionam mais informações sobre a natureza das ligações químicas.

Os átomos formam diferentes tipos de ligações covalentes. Em uma **ligação simples**, dois átomos são mantidos juntos por um par de elétrons. Em muitos compostos existem **ligações múltiplas**, isto é, ligações onde dois átomos compartilham dois ou mais pares de elétrons. Se dois átomos compartilham dois pares de elétrons, diz-se que a ligação covalente é uma **ligação dupla**. As ligações duplas encontram-se em moléculas como as do dióxido de carbono (CO₂) e do etileno (C₂H₄):

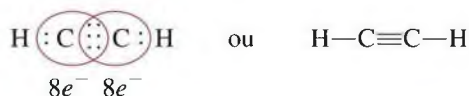


Em breve, serão apresentadas as regras de escrita das estruturas de Lewis apropriadas. Aqui pretendemos apenas nos familiarizar com a linguagem a elas associada.

Quando dois átomos partilham três pares de elétrons, como na molécula de nitrogênio (N_2), forma-se uma **ligação tripla**:



A molécula de acetileno (C_2H_2) também contém uma ligação tripla, neste caso entre dois átomos de carbono:



Note que no etileno e no acetileno todos os elétrons de valência são utilizados nas ligações; não há pares isolados nos átomos de carbono. De fato, com exceção do monóxido de carbono, as moléculas estáveis contendo carbono não têm pares isolados nos átomos de carbono.

As ligações múltiplas são mais curtas do que as ligações covalentes simples. O **comprimento de ligação** é definido como a distância entre os núcleos de dois átomos ligados covalentemente em uma molécula (Figura 9.3). A Tabela 9.2 mostra alguns comprimentos de ligação determinados experimentalmente. Para um dado par de átomos, como carbono e nitrogênio, as ligações triplas são mais curtas do que as ligações duplas, as quais, por sua vez, são mais curtas do que as ligações simples. Como veremos mais adiante, as ligações múltiplas mais curtas são também mais estáveis do que as ligações simples.

Comparação das propriedades de compostos iônicos e covalentes

Os compostos iônicos e covalentes diferem marcadamente nas suas propriedades físicas gerais devido às diferenças na natureza das suas ligações. Há dois tipos de forças atrativas nos compostos covalentes. O primeiro tipo é a força que mantém os átomos juntos em uma molécula. Uma medida quantitativa desta atração é dada pela entalpia de ligação, que será discutida na Seção 9.10. O segundo tipo de força atrativa opera *entre* as moléculas e designa-se por **força intermolecular**. Pelo fato de as forças intermoleculares serem geralmente muito fracas quando comparadas com as forças covalentes responsáveis pelas ligações entre os átomos em uma molécula, as moléculas de compostos covalentes não se encontram fortemente ligadas entre si. Como consequência, os compostos covalentes são, em geral, gases, líquidos ou sólidos com baixo ponto de fusão. Por outro lado, as forças eletrostáticas que mantêm os íons juntos em um composto iônico são normalmente muito fortes, de modo que os compostos iônicos são sólidos à temperatura ambiente e têm pontos de fusão elevados. Muitos compostos iônicos são solúveis em água e as soluções aquosas resultantes conduzem eletricidade, pois os compostos são eletrólitos fortes. A maioria dos compostos covalentes é insolúvel em água, ou se se dissolve, as suas soluções aquosas não conduzem, em geral, eletricidade porque os compostos são não eletrólitos. Os compostos iônicos, quando fundidos, conduzem eletricidade porque contêm cátions e ânions móveis; os compostos covalentes líquidos ou fundidos não conduzem eletricidade pois não há íons. A Tabela 9.3 compara algumas das propriedades gerais de um composto iônico típico, o cloreto de sódio, com as de um composto covalente, o tetracloreto de carbono (CCl_4).

Animação
Ligação iônica vs. ligação covalente

Animação
Ligação iônica e ligação covalente

Se as forças intermoleculares são fracas, é relativamente fácil quebrar agregados de moléculas para formar líquidos (a partir de sólidos) e gases (a partir de líquidos).

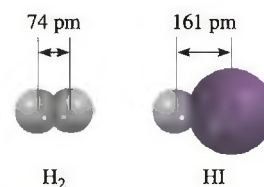
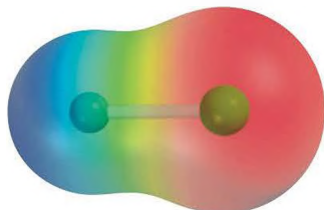


Figura 9.3 Comprimentos de ligação (em pm) do H_2 e do HI .

Tabela 9.2 Comprimentos médios de ligação de algumas ligações simples, duplas e triplas

Tipo de ligação	Comprimento de ligação (pm)
C—H	107
C—O	143
C=O	121
C—C	154
C=C	133
C≡C	120
C—N	143
C=N	138
C≡N	116
N—O	136
N=O	122
O—H	96

O fluoreto de hidrogênio é um líquido transparente, fumegante e que entra em ebulição a 19,8°C. É utilizado para fabricar refrigerantes e para preparar o ácido fluorídrico (solução aquosa de fluoreto de hidrogênio).

**Figura 9.4** Mapa do potencial eletrostático da molécula HF. A distribuição eletrônica varia de acordo com as cores do arco-íris. A região de maior densidade eletrônica é vermelha e a de menor densidade eletrônica é azul.**Tabela 9.3** Comparação de algumas propriedades gerais de um composto iônico e de um composto covalente

Propriedade	NaCl	CCl ₄
Aspecto	Sólido branco	Líquido incolor
Ponto de fusão (°C)	801	–23
Entalpia molar* de fusão (kJ/mol)	30,2	2,5
Ponto de ebulição (°C)	1413	76,5
Entalpia molar* de vaporização (kJ/mol)	600	30
Densidade (g/cm ³)	2,17	1,59
Solubilidade em água	Alta	Muito baixa
Condutividade elétrica		
Sólido	Mau	Mau
Líquido	Bom	Mau

* As entalpias molares de fusão e de vaporização são, respectivamente, as quantidades de energia necessárias para fundir um mol de sólido e para vaporizar um mol de líquido.

Revisão de conceitos

Por que não é possível o hidrogênio formar ligações duplas ou triplas em compostos covalentes?

9.5 Eletronegatividade

Uma ligação covalente, conforme mencionado, é o compartilhamento de um par de elétrons por dois átomos. Em uma molécula como H₂, na qual os átomos são idênticos, esperamos que os elétrons sejam igualmente partilhados – isto é, os elétrons passam, em média, o mesmo tempo na vizinhança de cada átomo. No entanto, na molécula HF, que também possui uma ligação covalente, os átomos de H e de F não compartilham os elétrons ligantes porque H e F são átomos diferentes:



A ligação no HF designa-se por **ligação covalente polar**, ou simplesmente **ligação polar**, porque *os elétrons passam, em média, mais tempo na vizinhança de um dos átomos*. A evidência experimental indica que na molécula HF os elétrons passam mais tempo perto do átomo F. Podemos pensar que esse compartilhamento desigual de elétrons se deve a uma transferência eletrônica parcial ou, como é mais comum dizer, a um deslocamento da densidade eletrônica do átomo de H para o átomo de F (Figura 9.4). Desta “partilha desigual” do par de elétrons ligante resulta um relativo aumento da densidade eletrônica próximo do átomo de flúor e uma correspondente diminuição da densidade eletrônica perto do átomo de hidrogênio. A ligação na molécula HF e em outras ligações polares pode ser entendida como uma situação intermediária entre uma ligação covalente (apolar), onde a partilha de elétrons é exatamente igual, e uma ligação iônica, na qual a *transferência de elétron(s) é quase completa*.

Uma propriedade que ajuda a distinguir uma ligação covalente apolar de uma ligação covalente polar é a **eletronegatividade**, ou seja, *a capacidade de um átomo de atrair para si os elétrons em uma ligação*. Os elementos com eletronegatividade elevada têm uma tendência maior para atrair elétrons do que os elementos com eletronegatividade baixa. Como seria de se esperar, a eletronegatividade está relacionada com a afinidade eletrônica e a energia de ionização. Assim, um átomo como o de flúor, que tem uma afinidade eletrônica elevada (tende a captar elétrons

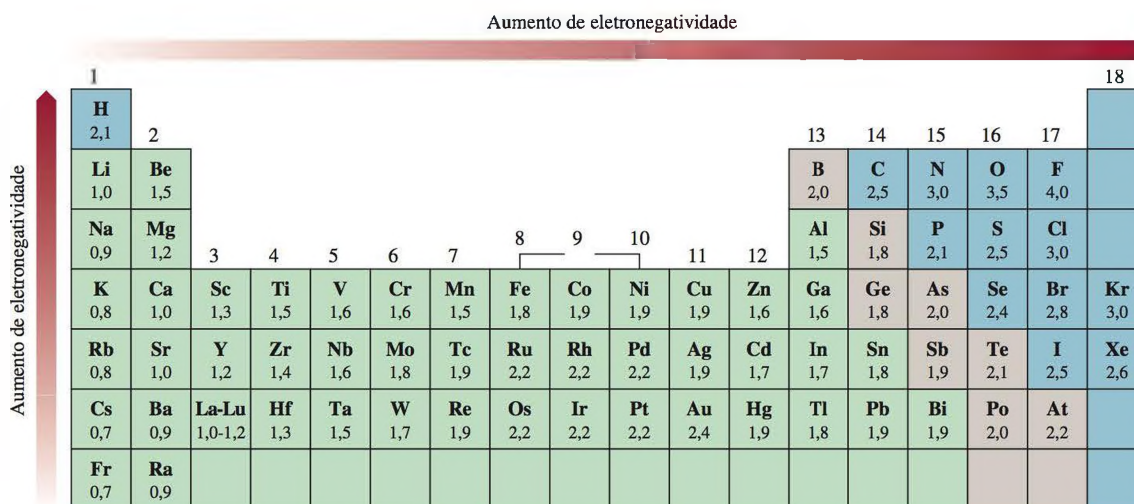


Figura 9.5 Eletronegatividade dos elementos comuns.

facilmente) e uma alta energia de ionização (não perde elétrons com facilidade), tem uma eletronegatividade elevada. Por outro lado, o sódio tem uma afinidade eletrônica baixa, uma energia de ionização baixa e uma eletronegatividade baixa.

A eletronegatividade é um conceito relativo, isto é, a eletronegatividade de um elemento apenas pode ser medida em relação à eletronegatividade de outros elementos. Linus Pauling⁵ inventou um método para calcular as eletronegatividades *relativas* de quase todos os elementos. Estes valores são apresentados na Figura 9.5. Uma análise cuidadosa desta figura revela as tendências e relações entre os valores de eletronegatividade de diversos elementos. A eletronegatividade aumenta, em geral, da esquerda para a direita ao longo de um período da Tabela Periódica à medida que o caráter metálico dos elementos diminui. Dentro de cada grupo, a eletronegatividade diminui com o aumento do número atômico e aumento do caráter metálico. Note que os metais de transição não seguem esta tendência. Os elementos mais eletronegativos – os halogênios, o oxigênio, o nitrogênio e o enxofre – encontram-se no canto superior direito da Tabela Periódica e os elementos menos eletronegativos (os metais alcalinos e alcalino-terrosos) estão agrupados próximo do canto inferior esquerdo. Estas tendências são bem visíveis no gráfico da Figura 9.6.

Os átomos dos elementos com eletronegatividades muito diferentes têm tendência a formar ligações iônicas (como as que existem nos compostos NaCl e CaO) uns com os outros, porque o átomo do elemento menos eletronegativo cede seu(s) elétron(s) ao átomo do elemento mais eletronegativo. Uma ligação iônica reúne, em geral, um átomo de um elemento metálico e um átomo de um elemento não metálico. Os átomos dos elementos com eletronegatividades semelhantes têm tendência a formar ligações covalentes polares entre si pois, neste caso, apenas ocorre um pequeno deslocamento da densidade eletrônica em direção ao elemento mais eletronegativo. A maior parte das ligações covalentes envolve átomos de elementos não metálicos. Apenas os átomos do mesmo elemento, os quais têm eletronegatividades iguais, podem unir-se por uma ligação covalente pura. Estas tendências e características são aquilo que esperaríamos dado o nosso conhecimento das energias de ionização e afinidades eletrônicas.

Os valores de eletronegatividade não têm unidades.

⁵ Linus Carl Pauling (1901-1994). Químico americano. Considerado por muitos o químico mais influente do século xx. Pauling fez investigações em uma gama notavelmente vasta de assuntos, desde a físico-química até a biologia molecular. Recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1954 pelo seu trabalho sobre a estrutura de proteínas e o Prêmio Nobel da Paz em 1962. É a única pessoa que recebeu individualmente dois Prêmios Nobel.

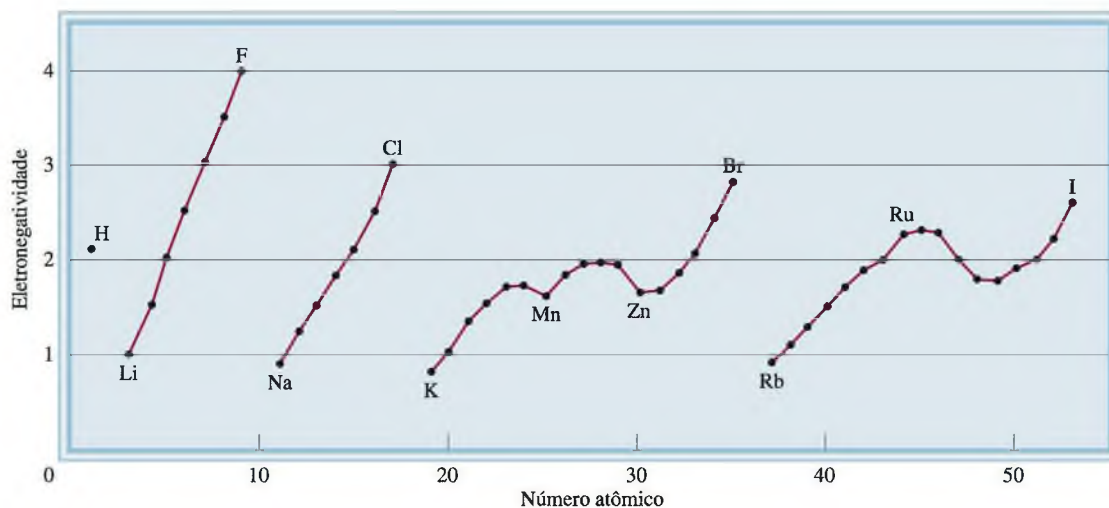


Figura 9.6 Variação da eletronegatividade com o número atômico. Os halogênios têm as eletronegatividades mais elevadas, e os metais alcalinos, as mais baixas.

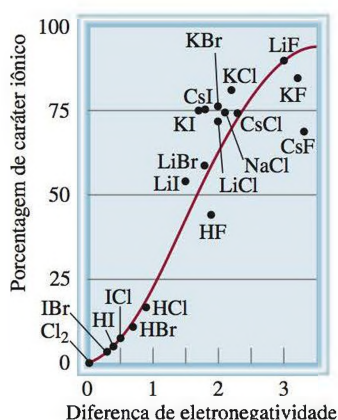
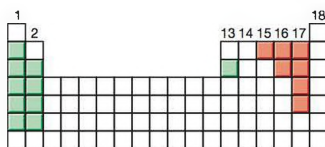


Figura 9.7 Relação entre a porcentagem de caráter iônico e a diferença de eletronegatividade.

Não há uma distinção nítida entre uma ligação polar e uma ligação iônica, mas a seguinte regra é útil para diferenciar os dois tipos de ligação. Forma-se uma ligação iônica quando a diferença de eletronegatividade entre os dois átomos envolvidos na ligação é igual ou superior a 2,0. Esta regra aplica-se à maioria dos compostos iônicos, mas não a todos. Por vezes, os químicos utilizam a quantidade *porcentagem de caráter iônico* para descrever a natureza de uma ligação. Uma ligação iônica pura teria 100% de caráter iônico (embora tal ligação não seja conhecida), enquanto uma ligação apolar ou covalente pura tem 0% de caráter iônico. Como mostra a Figura 9.7, há uma correlação entre a porcentagem de caráter iônico de uma ligação e a diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos na ligação.

A eletronegatividade e a afinidade eletrônica são conceitos relacionados, mas diferentes. Ambos indicam a tendência de um átomo em atrair elétrons. No entanto, a afinidade eletrônica refere-se à atração de um átomo isolado por um elétron adicional, enquanto a eletronegatividade exprime a capacidade de um átomo em uma ligação (com outro átomo) de atrair os elétrons compartilhados. Além disso, a afinidade eletrônica é uma quantidade medida experimentalmente, enquanto a eletronegatividade é um número estimado que não pode ser medido.

O Exemplo 9.2 mostra como o conhecimento da eletronegatividade ajuda a determinar se uma ligação química é covalente ou iônica.



Os elementos mais eletronegativos são os não metais (Grupos 15-17) e os elementos menos eletronegativos são os metais alcalinos e alcalino-terrosos (Grupos 1 e 2) e o alumínio. O berílio, primeiro membro do Grupo 2, forma principalmente compostos covalentes.

Exemplo 9.2

Classifique as seguintes ligações como iônicas, covalentes polares ou covalentes apolares: (a) a ligação em HCl, (b) a ligação em KF e (c) a ligação CC em H₃CCH₃.

Estratégia Seguimos a regra da diferença de eletronegatividade de 2,0 e consideramos os valores na Figura 9.5.

Resolução (a) A diferença de eletronegatividade entre H e Cl é 0,9, a qual é apreciável, mas não suficientemente grande (pela regra do limite de 2,0) para qualificar o HCl como um composto iônico. Logo, a ligação entre o H e o Cl é covalente polar.

- (b) A diferença de eletronegatividade entre K e F é 3,2, a qual está bem acima dos 2,0; portanto, a ligação entre o K e o F é iônica.
- (c) Os dois átomos de carbono são idênticos em todos os aspectos – estão ligados entre si e cada um deles está ligado a três átomos de H. Assim, a ligação entre eles é covalente pura.

Exercício Das seguintes ligações qual é covalente apolar, qual é covalente polar e qual é iônica? (a) a ligação em CaCl, (b) a ligação em H₂S, (c) a ligação NN em H₂NNH₂.

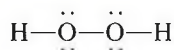
Problemas semelhantes: 9.39, 9.40.

Eletronegatividade e número de oxidação

No Capítulo 4 introduzimos as regras para atribuir números de oxidação aos elementos nos seus compostos. O conceito de eletronegatividade é a base dessas regras. Em essência, o número de oxidação corresponde ao número de cargas que um átomo teria se os elétrons fossem transferidos completamente para o mais eletronegativo dos átomos ligados em uma molécula.

Considere a molécula NH₃, na qual o átomo de N forma três ligações simples com os átomos de H. A densidade eletrônica será deslocada de H para N, porque o átomo de N é mais eletronegativo do que o átomo de H. Se a transferência fosse completa, cada H doaria um elétron a N, o qual teria uma carga total de -3 , enquanto cada H teria uma carga de $+1$. Assim, atribuímos o número de oxidação -3 a N e o número de oxidação $+1$ a H na molécula NH₃.

O oxigênio tem normalmente o número de oxidação -2 nos seus compostos, exceto no peróxido de hidrogênio (H₂O₂), cuja estrutura de Lewis é

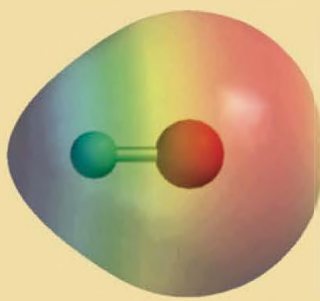
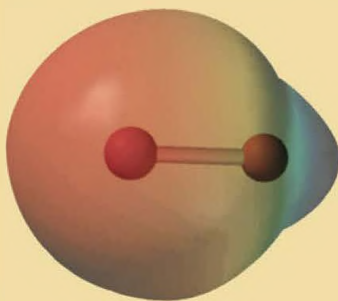


Uma ligação entre átomos idênticos não contribui para o número de oxidação desses átomos porque o par de elétrons dessa ligação é *igualmente* compartilhado. Como H tem o número de oxidação $+1$, cada O tem o número de oxidação -1 .

Você consegue ver agora por que o flúor tem sempre o número de oxidação -1 ? Dos elementos conhecidos, ele é o mais eletronegativo e forma *sempre* uma ligação simples nos seus compostos. Logo, ele teria sempre a carga -1 se a transferência eletrônica fosse completa.

Revisão de conceitos

Identifique os mapas de potencial eletrostático apresentados aqui para o HCl e o LiH. O átomo H está à esquerda em ambos os diagramas.

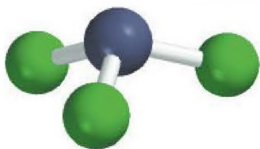


9.6 Escrevendo as estruturas de Lewis

Embora a regra do octeto e as estruturas de Lewis não apresentem uma imagem completa da ligação covalente, elas ajudam a explicar as ligações em muitos compostos e dão conta das propriedades e reações das moléculas. Por esta razão, é útil adquirir prática na escrita de estruturas de Lewis para os compostos. Os passos fundamentais são os seguintes:

1. Escreva o esqueleto estrutural do composto utilizando os símbolos químicos e colocando os átomos ligados entre si perto uns dos outros. Para compostos simples, esta tarefa é razoavelmente fácil. Para compostos mais complexos, são necessárias informações acerca da estrutura do composto ou suposições inteligentes sobre ela. Em geral, o átomo menos eletronegativo ocupa a posição central. O hidrogênio e o flúor ocupam normalmente as posições terminais (extremos) na estrutura de Lewis.
2. Conte o número total de elétrons de valência, recorrendo, se necessário, à Figura 9.1. Para ânions poliatômicos, adicione o número total de cargas negativas a este total. (Por exemplo, para o íon CO_3^{2-} adicionamos dois elétrons porque a carga $2-$ indica que existem dois elétrons a mais do que os fornecidos pelos átomos neutros.) Para cátions poliatômicos, subtraímos o número de cargas positivas desse total. (Assim, para NH_4^+ subtraímos um elétron porque a carga $1+$ indica a perda de um elétron do grupo formado pelos átomos neutros.)
3. Desenhe uma ligação covalente simples entre o átomo central e cada um dos átomos a seu redor. Complete os octetos dos átomos ligados ao átomo central. (Lembre-se de que a camada de valência de um átomo de hidrogênio fica completa apenas com dois elétrons.) Os elétrons que pertencem ao átomo central ou aos átomos vizinhos devem ser representados por pares isolados quando não se encontram envolvidos na ligação. O número total de elétrons a ser utilizado é o que foi determinado no passo 2.
4. Após completar as etapas 1-3, se o átomo central tiver menos de oito elétrons, tente adicionar ligações duplas e triplas entre o átomo central e os átomos vizinhos, utilizando os pares isolados destes últimos átomos para completar o octeto do átomo central.

Quando se desenham estruturas de Lewis, o hidrogênio segue a “regra do dueto”.



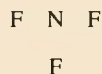
NF_3 é um gás incolor, inodoro e inerte.

Exemplo 9.3

Escreva a estrutura de Lewis do trifluoreto de nitrogênio (NF_3) no qual todos os átomos de F estão ligados ao átomo de N.

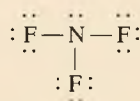
Resolução Seguimos o procedimento anterior para escrever a estrutura de Lewis.

Passo 1: O átomo de N é menos eletronegativo do que F, de modo que o esqueleto estrutural de NF_3 é



Passo 2: As configurações eletrônicas das camadas eletrônicas mais externas de N e F são, respectivamente, $2s^2 2p^3$ e $2s^2 2p^5$. Assim, há $5 + (3 \times 7)$, ou 26 elétrons de valência para distribuir em NF_3 .

Passo 3: Desenhemos uma ligação covalente simples entre o N e cada F e completamos os octetos para os átomos de F. Colocamos os dois elétrons restantes em N:



Visto que esta estrutura satisfaz a regra do octeto para todos os átomos, o passo 4 não é necessário.

Verificação Conte os elétrons de valência em NF_3 (nas ligações e nos pares isolados). O resultado é 26, igual ao número total de elétrons de valência nos três átomos de F ($3 \times 7 = 21$) e no átomo de N (5).

Exercício Escreva a estrutura de Lewis para o dissulfeto de carbono (CS_2).

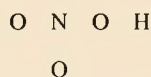
Problema semelhante: 9.45.

Exemplo 9.4

Escreva a estrutura de Lewis do ácido nítrico (HNO_3) em que os três átomos de O estão ligados ao átomo central de N e o átomo ionizável de H está ligado a um dos átomos de O.

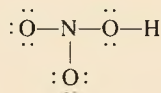
Resolução Seguimos o procedimento já delineado para a escrita de estruturas de Lewis.

Passo 1: O esqueleto estrutural do HNO_3 é

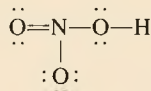


Passo 2: As configurações eletrônicas das camadas mais externas de N, O e H são $2s^2 2p^3$ e $2s^2 2p^4$ e $1s^1$, respectivamente. Assim, há $5 + (3 \times 6) + 1$, ou 24 elétrons de valência para distribuir em HNO_3 .

Passo 3: Desenhemos uma ligação covalente simples entre N e cada um dos três átomos de O e entre um dos átomos de O e o átomo de H. Então, distribuimos os elétrons de modo a cumprir a regra do octeto para os átomos de O:

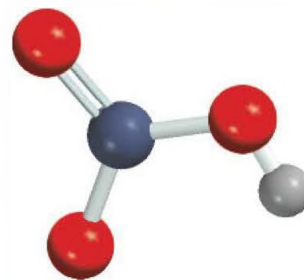


Passo 4: Vemos que esta estrutura satisfaz a regra do octeto para todos os átomos de O, mas não para o átomo de N. Este tem apenas seis elétrons. Assim, movemos um par isolado de um dos átomos terminais O de modo a formar outra ligação com N. Agora, a regra do octeto também é satisfeita para o átomo N:



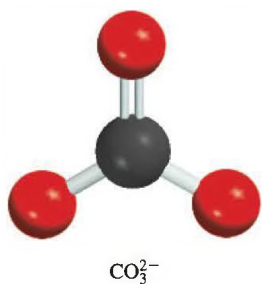
Verificação Verifique que todos os átomos (exceto H) satisfazem a regra do octeto. Conte os elétrons de valência em HNO_3 (nas ligações e nos pares isolados). O resultado é 24, igual ao número total de elétrons de valência nos três átomos O ($3 \times 6 = 18$), no átomo N (5) e no átomo H (1).

Exercício Escreva a estrutura de Lewis do ácido fórmico (HCOOH).



HNO_3 é um eletrólito forte.

Problema semelhante: 9.45.



Utilizamos colchetes para indicar que a carga -2 pertence ao íon como um todo.

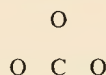
Problema semelhante: 9.44.

Exemplo 9.5

Escreva a estrutura de Lewis do íon carbonato (CO_3^{2-})

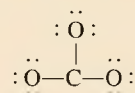
Resolução Seguimos o procedimento anterior para a escrita de estruturas de Lewis e notamos que se trata de um ânion com duas cargas negativas.

Passo 1: Podemos deduzir o esqueleto estrutural do íon carbonato reconhecendo que o C é menos eletronegativo do que o O. Logo, é mais provável que ocupe uma posição central como a seguinte:



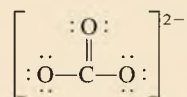
Passo 2: As configurações eletrônicas da camada mais externa do C e do O são $2s^2 2p^2$ e $2s^2 2p^4$, respectivamente, e o próprio íon tem duas cargas negativas. Assim, o número total de elétrons é $4 + (3 \times 6) + 2$, ou 24.

Passo 3: Desenhemos uma ligação covalente simples entre o C e cada O e assim cumprimos a regra do octeto para os átomos O:



Esta estrutura tem todos os 24 elétrons.

Passo 4: A regra do octeto é satisfeita para os átomos de O, mas não para o átomo de C. Assim, movemos um par isolado de um dos átomos de O para formar outra ligação com o C. Agora, a regra do octeto também é satisfeita para o átomo de C:

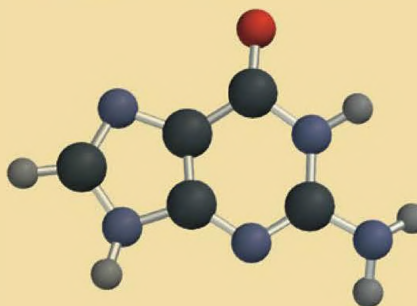


Verificação Assegure-se de que todos os átomos satisfazem a regra do octeto. Conte os elétrons de valência em (CO_3^{2-}) (nas ligações químicas e nos pares isolados). O resultado é 24, igual ao número total de elétrons de valência nos três átomos de O ($3 \times 6 = 18$), no átomo de C (4) e duas cargas negativas (2).

Exercício Escreva a estrutura de Lewis do íon nitrito (NO_2^-).

Revisão de conceitos

O modelo molecular mostrado aqui representa a guanina, um componente da molécula do DNA. Só são mostradas neste modelo as ligações entre os átomos. Desenhe uma estrutura de Lewis completa da molécula que mostre todas as ligações múltiplas e os pares isolados. (Para ver os códigos das cores, consulte a última página do livro.)



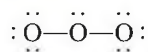
9.7 Carga formal e estrutura de Lewis

Ao comparar o número de elétrons em um átomo isolado com o número de elétrons que estão associados ao mesmo átomo em uma estrutura de Lewis, podemos determinar a distribuição dos elétrons em uma molécula e desenhar a estrutura de Lewis mais plausível. O procedimento de contagem é o seguinte: em um átomo isolado, o número de elétrons associados ao átomo é simplesmente o número de elétrons de valência. (Como habitual, não precisamos nos preocupar com os elétrons mais internos.) Em uma molécula, os elétrons associados com um átomo são os elétrons não ligantes mais os elétrons em par(es) ligante(s) entre o átomo e outro(s) átomo(s). No entanto, como os elétrons em uma ligação são compartilhados, devemos dividir igualmente os elétrons do par ligante entre os átomos que formam a ligação. A **carga formal** de um átomo é a diferença de carga elétrica entre o número de elétrons de valência em um átomo isolado e o número de elétrons atribuídos a esse átomo em uma estrutura de Lewis.

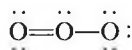
Para atribuir o número de elétrons a um átomo em uma estrutura de Lewis, procedemos do seguinte modo:

- Todos os elétrons não ligantes são atribuídos ao átomo.
- Quebramos a(s) ligação(ões) entre esse átomo e o(s) outro(s) átomo(s) e atribuímos metade dos elétrons ligantes ao átomo considerado.

Vamos ilustrar o conceito de carga formal utilizando a molécula de ozônio (O_3). Usando o mesmo procedimento por etapas dos Exemplos 9.3 e 9.4, desenhamos o esqueleto estrutural de O_3 e adicionamos ligações e elétrons de modo a satisfazer a regra do octeto para os dois átomos terminais:



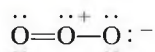
Podemos ver que, embora todos os elétrons disponíveis sejam utilizados, a regra do octeto não é verificada para o átomo central. Para remediar esta situação, convertamos um par isolado de um dos átomos terminais em uma segunda ligação entre esse átomo terminal e o átomo central, como segue:



A carga formal em cada átomo de O_3 pode agora ser calculada de acordo com o seguinte esquema:

	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \ddot{O} \equiv \ddot{O} - \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$	
e^- de valência	6 6 6	
e^- atribuído ao átomo	6 5 7	
Diferença (carga formal)	0 +1 -1	

em que as linhas onduladas representam a quebra das ligações. Note que a quebra de uma ligação simples resulta na transferência de um elétron, a quebra de uma ligação dupla resulta em uma transferência de dois elétrons para cada um dos átomos ligantes e assim sucessivamente. As cargas formais dos átomos de O_3 são:



Para cargas positivas e negativas unitárias, omitimos normalmente o numeral 1.

As regras seguintes são úteis para a escrita de cargas formais:

1. Para moléculas, a soma de todas as cargas tem de ser zero porque as moléculas são espécies eletricamente neutras. (Esta regra aplica-se, por exemplo, à molécula O_3 .)



Ozônio líquido abaixo do seu ponto de ebulição ($-111,3^\circ\text{C}$). O ozônio é um gás tóxico, azul-claro e com odor acre.

Atribua metade dos elétrons de ligação a cada átomo.

Na determinação de cargas formais, o átomo na molécula (ou no íon) tem mais elétrons do que os elétrons de valência (carga negativa formal) ou o átomo tem menos elétrons do que os seus elétrons de valência (carga formal positiva)?

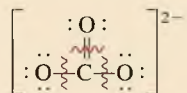
2. Para os cátions, a soma das cargas formais tem de igualar a carga positiva.
Para os ânions, a soma das cargas formais tem de igualar a carga negativa.

Repare que as cargas formais ajudam a acompanhar os elétrons de valência e a obter uma imagem qualitativa da distribuição das cargas em uma molécula. Não devemos interpretar as cargas formais como transferência real e completa de elétrons. Por exemplo, na molécula O_3 estudos experimentais mostram que o átomo O central tem uma carga parcial positiva, enquanto os átomos de O da extremidade têm uma carga parcial negativa, mas não há evidências de que ocorre uma transferência completa de elétrons de um átomo para o outro.

Exemplo 9.6

Escreva as cargas formais do íon carbonato.

Estratégia A estrutura de Lewis para o íon carbonato foi desenvolvida no Exemplo 9.5:



As cargas formais dos átomos podem ser calculadas utilizando o seguinte procedimento.

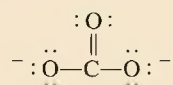
Resolução Subtraímos o número de elétrons não ligantes e metade dos elétrons ligantes dos elétrons de valência de cada átomo.

O átomo C: o átomo de C tem quatro elétrons de valência e não possui elétrons não ligantes na estrutura de Lewis. A quebra da ligação dupla e de duas ligações simples dá lugar a uma transferência de quatro elétrons para o átomo de C. Assim, a carga formal é $4 - 4 = 0$.

O átomo O em $C=O$: o átomo de O tem seis elétrons de valência e há quatro elétrons não ligantes no átomo. A quebra da ligação dupla resulta na transferência de dois elétrons para o átomo de O. Aqui, a carga formal é $6 - 4 - 2 = 0$.

O átomo O em $C-O$: este átomo tem seis elétrons não ligantes e a quebra da ligação simples transfere outro elétron para o átomo. A carga formal é $6 - 6 - 1 = -1$.

Assim, a estrutura para CO_3^{2-} com cargas formais é:



Problema semelhante: 9.46.

Verificação Note que a soma das cargas formais é -2 , igual à carga no íon carbonato.

Exercício Escreva as cargas formais para o íon nitrito (NO_2^-).

Por vezes, há mais de uma estrutura de Lewis aceitável para uma dada espécie. Nesses casos, frequentemente selecionamos a estrutura de Lewis mais plausível utilizando as cargas formais e as seguintes linhas de orientação:

- Para moléculas, uma estrutura de Lewis na qual não existam cargas formais é preferível a uma estrutura na qual estejam presentes cargas formais.
- Estruturas de Lewis com cargas formais elevadas ($+2$, $+3$ e/ou -2 , -3 , etc.) são menos plausíveis do que aquelas com cargas formais baixas.
- Entre estruturas de Lewis com distribuições semelhantes de cargas formais, a estrutura mais plausível é aquela em que as cargas formais negativas estejam localizadas nos átomos mais eletronegativos.

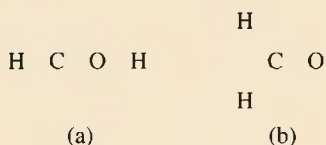
O Exemplo 9.7 mostra como as cargas formais facilitam a escolha da estrutura de Lewis correta para uma molécula.

Exemplo 9.7

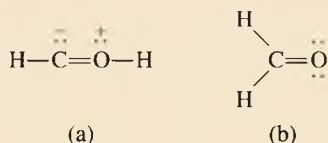
O formaldeído (CH_2O), um líquido com um odor desagradável, tem sido tradicionalmente usado para preservar animais mortos. Desenhe a estrutura de Lewis mais provável para este composto.

Estratégia Uma estrutura de Lewis plausível deve satisfazer a regra do octeto para todos os elementos, exceto H, e ter as cargas formais (se existirem) distribuídas de acordo com as orientações referentes à eletronegatividade.

Resolução Os dois esqueletos estruturais possíveis são:



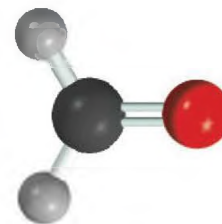
Primeiro, desenhamos as estruturas de Lewis para cada uma das possibilidades



Para mostrar as cargas formais, seguimos o procedimento dado no Exemplo 9.6. Em (a), o átomo de C tem um total de cinco elétrons (um par isolado mais três elétrons da quebra de uma ligação simples e de uma ligação dupla). Como o átomo de C tem quatro elétrons de valência, a carga formal no átomo é $4 - 5 = -1$. O átomo de O tem um total de cinco elétrons (um par isolado e três elétrons da quebra de uma ligação simples e de uma ligação dupla). Como o átomo de O tem seis elétrons de valência, a carga formal no átomo é $6 - 5 = +1$. Em (b), o átomo de C tem um total de quatro elétrons da quebra de duas ligações simples e de uma ligação dupla, de modo que a sua carga formal é $4 - 4 = 0$. O átomo de O tem um total de seis elétrons (dois pares isolados e dois elétrons da quebra de uma ligação dupla). Portanto, a carga formal no átomo é $6 - 6 = 0$. Embora ambas as estruturas satisfaçam a regra do octeto, a estrutura (b) é a mais provável porque não possui cargas formais.

Verificação Certifique-se de que, em cada caso, o número total de elétrons de valência é 12. Você pode sugerir duas outras razões pelas quais (a) é menos plausível?

Exercício Desenhe a estrutura de Lewis mais razoável para uma molécula que contenha um átomo de N, um átomo de C e um átomo de H.



CH_2O

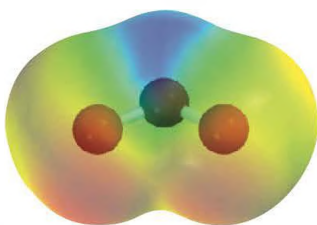
Problema semelhante: 9.47.

Revisão de conceitos

Considere três arranjos atômicos possíveis para a cianamida (CH_2N_2): (a) H_2CNN , (b) H_2NCN , (c) HNNCH . Utilizando as cargas formais como guia, determine qual é o arranjo mais plausível.

9.8 Conceito de ressonância

O nosso desenho da estrutura de Lewis para o ozônio (O_3) satisfaz a regra do octeto para o átomo central porque colocamos uma ligação dupla entre esse átomo



Mapa do potencial eletrostático do O_3 . A densidade eletrônica está igualmente distribuída entre os dois átomos O terminais.

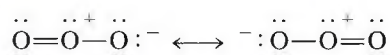
 **Animação**
Ressonância

e um dos dois átomos terminais O. De fato, podemos colocar a ligação dupla em qualquer um dos dois lugares alternativos, conforme mostram estas duas estruturas de Lewis equivalentes:



No entanto, nenhuma destas duas estruturas de Lewis explica os comprimentos de ligação conhecidos para a molécula O_3 .

Seria de se esperar que o comprimento da ligação O—O em O_3 fosse maior do que o da ligação O=O, porque se sabe que as ligações duplas são mais curtas do que as ligações simples. Todavia, evidências experimentais mostram que ambas as ligações oxigênio-oxigênio têm o mesmo comprimento (128 pm). Para resolver esta discrepância, utilizamos *ambas* as estruturas de Lewis para representar a molécula de ozônio:

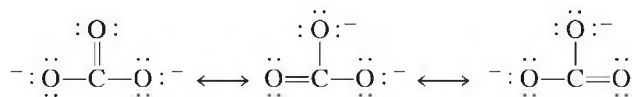


Cada uma destas estruturas é denominada como uma estrutura de ressonância. Uma **estrutura de ressonância** é, então, cada uma de duas ou mais estruturas de Lewis para uma molécula particular que não possa ser descrita adequadamente por apenas uma estrutura de Lewis. O símbolo $\longleftrightarrow$ indica que as estruturas representadas são estruturas, ou formas, de ressonância.

O próprio termo **ressonância** significa o uso de duas ou mais estruturas de Lewis para representar uma molécula particular. Do mesmo modo que um viajante medieval europeu na África descreveu um rinoceronte como um cruzamento entre um grifo e um unicórnio, dois animais conhecidos, mas imaginários, descrevemos a molécula de ozônio, uma molécula real, em termos de duas estruturas conhecidas, mas inexistentes.

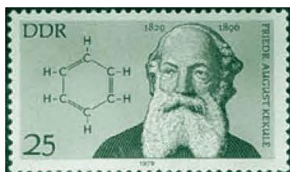
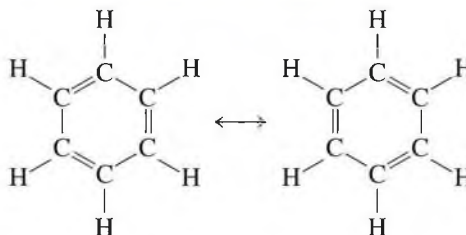
Um conceito falso muito comum acerca da ressonância é a noção de que uma molécula, tal como a do ozônio, de algum modo transita rapidamente de uma estrutura de ressonância para outra. Lembre-se sempre de que *nenhuma* das estruturas de ressonância representa adequadamente a molécula, a qual tem a sua própria estrutura estável e única. “Ressonância” é uma invenção humana concebida para contornar as limitações dos modelos simples das ligações químicas. Continuando a analogia animal, o rinoceronte é um ser “próprio” e não uma oscilação entre o mítico grifo e o unicórnio!

O íon carbonato fornece outro exemplo de ressonância:



De acordo com as evidências experimentais, todas as ligações carbono-oxigênio são equivalentes no íon CO_3^{2-} . Logo, as propriedades do íon carbonato são mais bem explicadas pela consideração das suas estruturas de ressonância em conjunto.

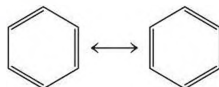
O conceito de ressonância aplica-se de igual modo a sistemas orgânicos. Um bom exemplo é a molécula de benzeno (C_6H_6):



A estrutura hexagonal do benzeno foi proposta pela primeira vez pelo químico alemão August Kekulé (1829-1896).

Se uma destas estruturas de ressonância correspondesse à estrutura real do benzeno, haveria dois comprimentos de ligação diferentes entre átomos C adjacentes, um característico de uma ligação simples e o outro de uma ligação dupla. Na realidade, o comprimento de ligação entre todos os átomos de carbono adjacentes do benzeno é 140 pm, o qual é menor do que o de uma ligação C—C (154 pm) e maior do que o de uma ligação C=C (133 pm).

Um modo simples de desenhar a estrutura da molécula de benzeno e de outros compostos contendo o “anel benzênico” é mostrar apenas o esqueleto e não os átomos de carbono e de hidrogênio. Com esta convenção, as estruturas de ressonância são representadas por



Note que os átomos de C nos cantos do hexágono e os átomos de H são todos omitidos, embora a sua existência esteja subentendida. São mostradas apenas as ligações entre os átomos de C.

Lembre-se desta regra importante para desenhar estruturas de ressonância: as posições dos elétrons, mas não as dos átomos, podem ser rearranjadas em diferentes estruturas de ressonância. Em outras palavras, os mesmos átomos têm de estar ligados uns aos outros em todas as estruturas de ressonância para uma dada espécie.

Até agora, todas as estruturas de ressonância mostradas nos exemplos contribuem igualmente para a estrutura real das moléculas e dos íons. Nem sempre isso acontece, como veremos no Exemplo 9.8.

Exemplo 9.8

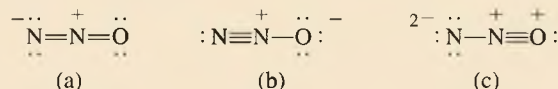
Desenhe três estruturas de ressonância para a molécula do óxido nitroso, N_2O (o arranjo atômico é NNO). Indique as cargas formais. Classifique as estruturas pela sua importância relativa nas propriedades globais da molécula.

Estratégia O esqueleto estrutural do N_2O é



Seguimos o processo utilizado nos Exemplos 9.5 e 9.6 para desenhar estruturas de Lewis e calcular cargas formais.

Resolução As três estruturas de ressonância equivalentes são as seguintes



Vemos que as três estruturas apresentam cargas formais. A estrutura (b) é a mais importante porque a carga negativa está no átomo de oxigênio mais eletronegativo. A estrutura (c) é a menos importante porque apresenta a maior separação das cargas formais. Além disso, a carga positiva está no átomo de oxigênio mais eletronegativo.

Verificação Assegure-se de que não há alteração nas posições dos átomos nas estruturas. Como N tem cinco elétrons de valência e cada O tem seis elétrons de valência, o número total de elétrons de valência é $5 \times 2 + 6 = 16$. A soma das cargas formais em cada estrutura é zero.

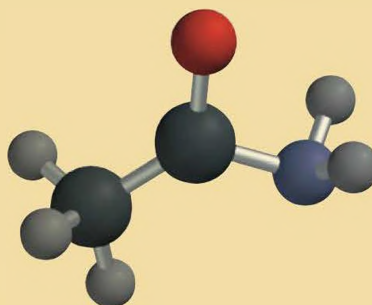
Exercício Desenhe três estruturas de ressonância para o íon tiocianato, SCN^- . Classifique as estruturas em ordem decrescente de importância.

As estruturas de ressonância com cargas formais superiores a +2 ou -2 são geralmente consideradas altamente implausíveis e podem ser rejeitadas.

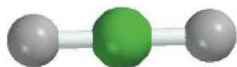
Problemas semelhantes: 9.51, 9.56.

Revisão de conceitos

O modelo molecular apresentado a seguir representa a acetamida, que é utilizada como solvente orgânico. Neste modelo apenas são mostradas as ligações entre os átomos. Desenhe duas estruturas de ressonância para a molécula que mostrem as posições das ligações múltiplas e as cargas formais.

**9.9 Exceções à regra do octeto**

Conforme mencionado anteriormente, a regra do octeto aplica-se sobretudo aos elementos do segundo período. As exceções à regra do octeto são de três tipos: um octeto incompleto, um número ímpar de elétrons, ou mais de oito elétrons de valência ao redor do átomo central.

Octeto incompleto

O berílio, ao contrário dos outros elementos do Grupo 2, forma principalmente compostos covalentes dos quais o BeH_2 é um exemplo.

Em alguns compostos, o número de elétrons que rodeia o átomo central em uma molécula estável é menor do que oito. Considere, por exemplo, o berílio, que é um elemento do Grupo 2 (e do segundo período). A configuração eletrônica do berílio é $1s^2 2s^2$ (tem dois elétrons de valência no orbital $2s$). Na fase gasosa, o hidreto de berílio (BeH_2) existe na forma de moléculas isoladas ou discretas. A estrutura de Lewis do BeH_2 é



Como podemos ver, o átomo de Be está rodeado por apenas quatro elétrons e não há como satisfazer a regra do octeto para o berílio nesta molécula.

Os elementos do Grupo 3, particularmente o boro e o alumínio, também têm tendência em formar compostos com menos de oito elétrons em torno de seus átomos. Tomemos o boro como exemplo. Como a sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^1$, ele tem um total de três elétrons de valência. O boro reage com os halogênios para formar uma classe de compostos com a fórmula geral BX_3 , em que X é um átomo de halogênio. Assim, no trifluoreto de boro há apenas seis elétrons em torno do átomo de boro:

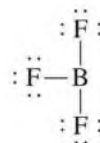
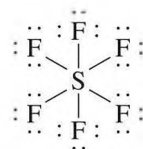
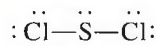


Tabela Periódica formam alguns compostos nos quais o átomo central está rodeado por mais de oito elétrons. Além dos orbitais $3s$ e $3p$, os elementos do terceiro período também têm orbitais $3d$ que podem ser utilizados na formação de ligações. Estes orbitais permitem que um átomo forme um *octeto expandido*. O hexafluoreto de enxofre é um composto muito estável em que existe um octeto expandido. A configuração eletrônica do enxofre é $[\text{Ne}]3s^23p^4$. Em SF_6 , cada um dos seis elétrons de valência do enxofre forma uma ligação covalente com o átomo de flúor. Assim, há 12 elétrons em torno do átomo de enxofre central:



No Capítulo 10 veremos que estes 12 elétrons, ou seis pares ligantes, estão acomodados em seis orbitais que se formam a partir do orbital $3s$, dos três orbitais $3p$ e de dois dos cinco orbitais $3d$. O enxofre também forma muitos compostos em que o átomo de enxofre obedece a regra do octeto. No dicloreto de enxofre, por exemplo, o S está rodeado por apenas oito elétrons:



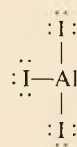
Os Exemplos 9.9 a 9.11 apresentam compostos que não obedecem a regra do octeto.

Exemplo 9.9

Desenhe a estrutura de Lewis para o tri-iodeto de alumínio (AlI_3).

Estratégia Seguimos os procedimentos utilizados nos Exemplos 9.5 e 9.6 para desenhar a estrutura de Lewis e calcular as cargas formais.

Resolução As configurações eletrônicas das camadas mais externas do Al e I são $3s^23p^1$ e $5s^25p^5$, respectivamente. O número total de elétrons de valência é $3 + 3 \times 7$, ou 24. Como Al é menos eletronegativo do que o I, ele ocupa a posição central e forma três ligações com os átomos de I:



Note que não há cargas formais nos átomos de Al e de I.

Verificação Embora a regra do octeto seja satisfeita para os átomos de I, há apenas seis elétrons de valência ao redor do átomo de Al. Assim, AlI_3 é um exemplo de octeto incompleto.

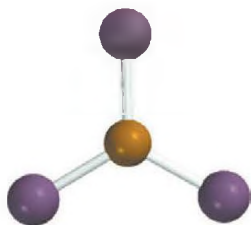
Exercício Desenhe a estrutura de Lewis para BeF_2 .

Exemplo 9.10

Desenhe a estrutura de Lewis para o pentafluoreto de fósforo (PF_5), no qual os cinco átomos de F estão ligados ao átomo central de P.

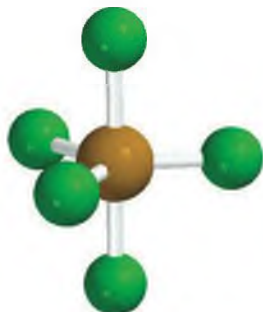
Estratégia Note que o P é um elemento do terceiro período. Seguimos os procedimentos dados nos Exemplos 9.5 e 9.6 para desenhar a estrutura de Lewis e calcular as cargas formais.

O dicloreto de enxofre é um líquido tóxico, de cor vermelho-cereja e mal cheiroso (p.e.: 59°C).



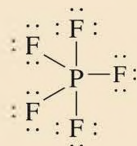
O AlI_3 tende a se dimerizar, ou seja, formar pela união de duas unidades AlI_3 Al_2I_6 .

Problema semelhante: 9.62.



PF_5 é um composto gasoso reativo.

Resolução As configurações eletrônicas das camadas mais externas para o P e o F são, respectivamente, $3s^23p^3$ e $2s^22p^5$. Assim, o número total de elétrons de valência é $5 + (5 \times 7)$, ou 40. O fósforo, como o enxofre, é um elemento do terceiro período e, portanto, pode ter um octeto expandido. A estrutura de Lewis do PF_5 é



Note que não há cargas formais nos átomos de P e de F.

Verificação Embora a regra do octeto seja satisfeita para os átomos de F, há 10 elétrons de valência ao redor do átomo de P, conferindo-lhe um octeto expandido.

Exercício Desenhe a estrutura de Lewis para o pentafluoreto de arsênio (AsF_5).

Problema semelhante: 9.64.

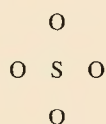
Exemplo 9.11

Desenhe uma estrutura de Lewis para o íon sulfato (SO_4^{2-}) no qual os quatro átomos de O estejam ligados ao átomo central de S.

Estratégia Note que o S é um elemento do terceiro período. Seguimos os procedimentos dados nos Exemplos 9.5 e 9.6 para desenhar a estrutura de Lewis e calcular as cargas formais.

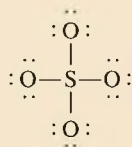
Resolução As configurações eletrônicas das camadas mais externas do S e do O são $3s^23p^4$ e $2s^22p^4$, respectivamente.

Passo 1: O esqueleto estrutural de (SO_4^{2-}) é

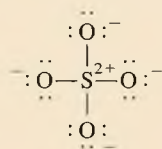


Passo 2: O oxigênio e o enxofre são ambos elementos do Grupo 16 e, portanto, têm seis elétrons de valência cada. Incluindo as duas cargas negativas, temos de dar conta de um total de $6 + (4 \times 6) + 2$, ou 32 elétrons de valência em (SO_4^{2-}).

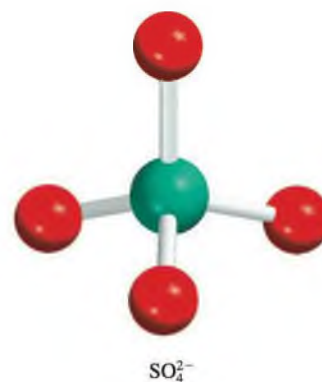
Passo 3: Desenhemos uma ligação covalente simples entre todos os átomos:



A seguir, mostramos as cargas formais nos átomos de S e de O:



(Continua)

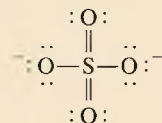


Repare que esta estrutura é apenas uma das seis estruturas equivalentes do (SO_4^{2-}).

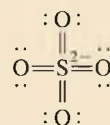
Problema semelhante: 9.85.

(Continuação)

Repare que podemos eliminar algumas das cargas formais do (SO_4^{2-}) ao expandir a regra do octeto do átomo de S da seguinte maneira:

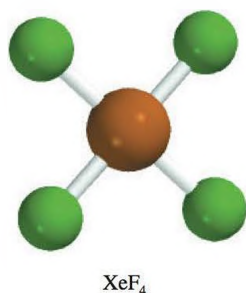


A questão de qual destas duas estruturas é mais importante, isto é, aquela na qual o átomo de S obedece a regra do octeto mas tem mais cargas formais, ou aquela na qual o átomo de S expande o seu octeto, tem sido objeto de debate entre os químicos. Em muitos casos, apenas cálculos elaborados de mecânica quântica poderão fornecer uma resposta mais elucidativa. Nesta fase da sua aprendizagem, você deve entender que ambas as representações são estruturas de Lewis válidas e você deve ser capaz de desenhar ambos os tipos de estruturas. Uma regra útil: ao tentar minimizar as cargas formais expandindo o octeto do átomo central, adicione apenas as ligações duplas suficientes para igualar a carga formal sobre o átomo central a zero. Assim, a seguinte estrutura daria cargas formais sobre o S (-2) e o O (0), que são inconsistentes com as eletronegatividades destes elementos e, portanto, não devem ser incluídas na representação do íon (SO_4^{2-})



Exercício Desenhe estruturas de Lewis razoáveis do ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Uma nota final acerca do octeto expandido: ao escrever estruturas de Lewis de compostos contendo um átomo central além do terceiro período, por vezes verificamos que a regra do octeto é satisfeita por todos os átomos, mas que ainda existem elétrons para distribuir. Nesses casos, os elétrons adicionais devem ser colocados como pares isolados no átomo central. O Exemplo 9.12 mostra esta abordagem.

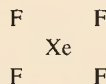


Exemplo 9.12

Desenhe uma estrutura de Lewis do composto do gás nobre xenônio, o tetrafluoreto de xenônio (XeF_4), no qual todos os átomos de F estão ligados ao átomo central de Xe.

Estratégia Note que o Xe é um elemento do quinto período. Seguimos os procedimentos dos Exemplos 9.5 e 9.6 para desenhar a estrutura de Lewis e calcular as cargas formais.

Resolução *Passo 1:* O esqueleto estrutural do XeF_4 é

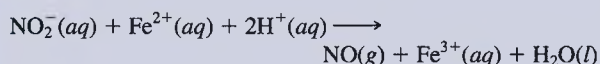


Passo 2: As configurações eletrônicas das camadas mais externas do Xe e do F são $5s^2 5p^6$ e $2s^2 2p^5$ respectivamente, e o número total de elétrons de valência é $8 + (4 \times 7)$, ou 36.

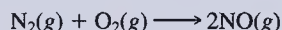
(Continua)

Diga apenas NO

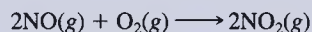
O óxido nítrico (NO), o óxido de nitrogênio mais simples, é constituído por moléculas com um número ímpar de elétrons, assim, é um composto paramagnético. NO é um gás incolor (ponto de ebulição: -152°C) que pode ser preparado no laboratório pela reação do nitrito de sódio (NaNO_2) com um agente redutor, como o Fe^{2+} , em um meio ácido:



As fontes ambientais de óxido nítrico incluem a queima de combustíveis fósseis contendo compostos de nitrogênio e a reação entre o nitrogênio e o oxigênio dentro dos motores dos automóveis a temperaturas elevadas



Os relâmpagos também contribuem para a concentração de NO na atmosfera. Quando exposto ao ar, o óxido nítrico forma rapidamente o gás castanho de dióxido de nitrogênio:



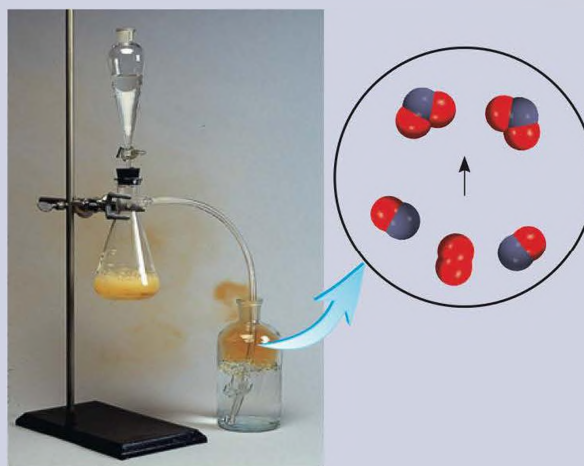
O dióxido de nitrogênio é um dos componentes principais do “smog” fotoquímico.

Há cerca de 40 anos, ao estudarem a relaxação muscular, os cientistas descobriram que os nossos corpos produzem óxido nítrico para utilizá-lo como um neurotransmissor. (Um *neurotransmissor* é uma pequena molécula que facilita as comunicações entre as células.) Desde então, o óxido nítrico tem sido detectado em pelo menos uma dezena de tipos de células em várias partes do corpo. As células do cérebro, do fígado, do pâncreas, do trato intestinal e das artérias sanguíneas podem sintetizar óxido nítrico. Essas moléculas também funcionam como uma toxina celular para destruir bactérias nocivas. Mas isso não é tudo: em 1996 foi descoberto que o NO se liga à hemoglobina, a proteína transportadora do oxigênio no sangue, ajudando a regular a pressão sanguínea.

A descoberta do papel biológico do óxido nítrico ajudou a esclarecer o mecanismo de atuação da nitroglicerina ($\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$) como um medicamento. Durante muitos anos, ela foi prescrita a doentes do coração para aliviar as dores (*angina pectoris*) causadas por uma breve interrupção da corrente san-

guínea para o coração, apesar de não se compreender como a nitroglicerina funcionava. Sabemos hoje que ela produz óxido nítrico, o qual causa relaxação muscular e dilatação das artérias. A este respeito, é interessante notar que Alfred Nobel, o inventor da dinamite (uma mistura de nitroglicerina e de argila que estabiliza o explosivo antes da sua utilização), e que foi o patrono dos prêmios que levam o seu nome, tinha problemas cardíacos. Mas ele recusou a recomendação do seu médico para ingerir uma pequena quantidade de nitroglicerina para aliviar a dor.

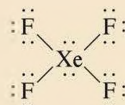
O NO pode ser considerado uma molécula mensageira. A molécula de NO é pequena, de modo que pode difundir-se rapidamente de célula para célula. É uma molécula estável, mas em certas condições é altamente reativa, o que explica a sua função protetora. A enzima que provoca a relaxação muscular contém ferro para o qual o óxido nítrico tem uma afinidade elevada. É a ligação do NO ao ferro que ativa a enzima. No entanto, na célula, onde os efetores biológicos são em geral moléculas muito grandes, os efeitos penetrantes de uma das menores moléculas conhecidas são sem precedentes.



O óxido nítrico é um gás incolor produzido pela ação do Fe^{2+} em uma solução ácida de nitrito de sódio. O gás borbulha através de água e reage imediatamente com o oxigênio, quando exposto ao ar, para formar o gás NO_2 (de cor castanha).

(Continuação)

Passo 3: Desenhemos uma ligação covalente simples entre todos os átomos ligantes. A regra do octeto é satisfeita por todos os átomos de F, cada um dos quais tem três pares isolados. A soma dos elétrons dos pares isolados dos quatro átomos de F (4×6) e dos quatro pares de ligação (4×2) é 32. Por conseguinte, os quatro elétrons restantes são colocados como dois pares isolados no átomo de Xe:



Vemos que o átomo de Xe tem um octeto expandido. Não há cargas formais nos átomos de Xe e de F.

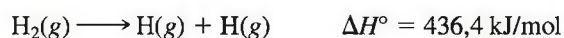
Exercício Escreva a estrutura de Lewis para o tetrafluoreto de enxofre (SF₄).

Problema semelhante: 9.63.

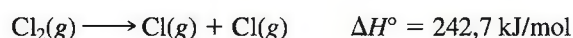
Lembre-se de que é necessária energia para quebrar uma ligação, de modo que é liberada energia quando se forma uma ligação.

9.10 Entalpia de ligação

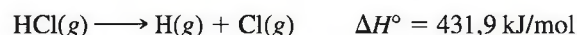
Uma medida da estabilidade de uma molécula é a sua **entalpia de ligação**, que é a *variação de entalpia necessária para quebrar uma dada ligação em 1 mol de moléculas no estado gasoso*. (As entalpias de ligação nos sólidos e líquidos são afetadas pelas moléculas vizinhas.) A entalpia de ligação determinada experimentalmente para a molécula diatômica de hidrogênio, por exemplo, é



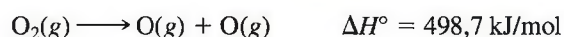
Esta equação indica que a quebra das ligações covalentes em 1 mol de moléculas de H₂ no estado gasoso requer a energia de 436,4 kJ/mol. Para a molécula de cloro, menos estável,



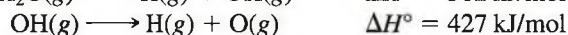
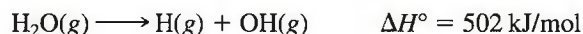
As entalpias de ligação também podem ser medidas diretamente para moléculas contendo elementos diferentes, como HCl,



bem como para moléculas contendo ligações duplas e triplas:



A medição das forças de ligações covalentes em moléculas poliatômicas é mais complicada. Por exemplo, as medições mostram que a energia necessária para quebrar a primeira ligação O—H em H₂O é diferente da energia necessária para quebrar a segunda ligação O—H:



Em cada caso, é quebrada uma ligação O—H, mas o primeiro passo é mais endotérmico do que o segundo. A diferença entre os dois valores de ΔH° sugere que a segunda ligação O—H sofreu uma alteração como resultado das variações no ambiente químico.

A estrutura de Lewis de O₂ é $\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}$ e a do N₂ é $\text{:N}\equiv\text{N:}$.

Tabela 9.4 Algumas entalpias de ligação de moléculas diatômicas* e entalpias médias de ligação em moléculas poliatômicas

Ligação	Entalpia de ligação (kJ/mol)	Ligação	Entalpia de ligação (kJ/mol)
H—H	436,4	C—I	240
H—N	393	C—P	263
H—O	460	C—S	255
H—S	368	C=S	477
H—P	326	N—N	193
H—F	568,2	N=N	418
H—Cl	431,9	N≡N	941,4
H—Br	366,1	N—O	176
H—I	298,3	N=O	607
C—H	414	O—O	142
C—C	347	O=O	498,7
C=C	620	O—P	502
C≡C	812	O=S	469
C—N	276	P—P	197
C=N	615	P=P	489
C≡N	891	S—S	268
C—O	351	S=S	352
C=O**	745	F—F	156,9
C≡O	1076,5	Cl—Cl	242,7
C—F	450	Br—Br	192,5
C—Cl	338	I—I	151,0
C—Br	276		

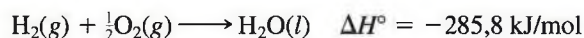
* As entalpias de ligação das moléculas diatômicas (em negrito) têm mais algarismos significativos do que as entalpias de ligação das moléculas poliatômicas porque as entalpias de ligação para moléculas diatômicas são diretamente mensuráveis e não o resultado de uma média sobre muitos compostos.

** A entalpia de ligação C=O em CO₂ é 799 kJ/mol.

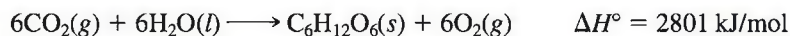
Podemos compreender agora por que a entalpia da ligação O—H em duas moléculas diferentes, como o metanol (CH₃OH) e a água (H₂O), não são iguais: os seus ambientes químicos são diferentes. Assim, para moléculas poliatômicas, falamos da entalpia *média* de ligação de uma dada ligação. Por exemplo, podemos medir a entalpia da ligação O—H em 10 moléculas poliatômicas diferentes e obter a entalpia média de ligação de O—H dividindo a soma das entalpias de ligação por 10. A Tabela 9.4 lista entalpias médias de ligação de várias moléculas diatômicas e poliatômicas. Como foi afirmado anteriormente, as ligações triplas são mais fortes do que as ligações duplas, as quais, por sua vez, são mais fortes do que as ligações simples.

Utilização de entalpias de ligação em Termoquímica

Uma comparação das alterações termoquímicas verificadas em diversas reações (Capítulo 6) revela uma variação notavelmente vasta das entalpias. Por exemplo, a combustão de hidrogênio gasoso com oxigênio gasoso é razoavelmente exotérmica:



Por outro lado, a formação da glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) a partir de água e dióxido de carbono, realizada de modo eficiente pela fotossíntese, é altamente endotérmica:



Podemos explicar estas variações se considerarmos a estabilidade das moléculas individuais dos reagentes e produtos. Afinal, a maioria das reações químicas envolve a quebra e a formação de ligações. Assim, o conhecimento das entalpias de ligação e, portanto, da estabilidade das moléculas, indica a natureza termoquímica das reações que as moléculas sofrem.

Em muitos casos, é possível prever aproximadamente a entalpia de reação utilizando as energias médias de ligação. Como sempre é requerida energia para quebrar ligações químicas e como sempre é liberada energia na formação de ligações químicas, podemos estimar a entalpia de uma reação pela contagem do número total de ligações quebradas e formadas na reação e pelo registro de todas as variações de energia correspondentes. A entalpia de reação em *fase gasosa* é dada por

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Sigma \text{EL}(\text{reagentes}) - \Sigma \text{EL}(\text{produtos}) \\ &= \text{energia total fornecida} - \text{energia total liberada} \end{aligned} \quad (9.3)$$

onde EL representa a entalpia média de ligação e Σ é o símbolo de somatório. A Equação (9.3), tal com está escrita, considera a convenção de sinal para ΔH° . Assim, se a energia total fornecida for maior do que a energia total liberada, ΔH° é positivo e a reação é endotérmica. Por outro lado, se mais energia for liberada do que absorvida, ΔH° é negativo e a reação é exotérmica (Figura 9.8). Se as moléculas dos reagentes e produtos forem todas diatômicas, então a Equação (9.3) produzirá resultados precisos, pois as entalpias de ligação de moléculas diatômicas são conhecidas com rigor. Se algumas ou todas as moléculas dos reagentes e produtos forem poliatômicas, a Equação (9.3) fornecerá apenas resultados aproximados, porque se utilizam entalpias médias de ligação.

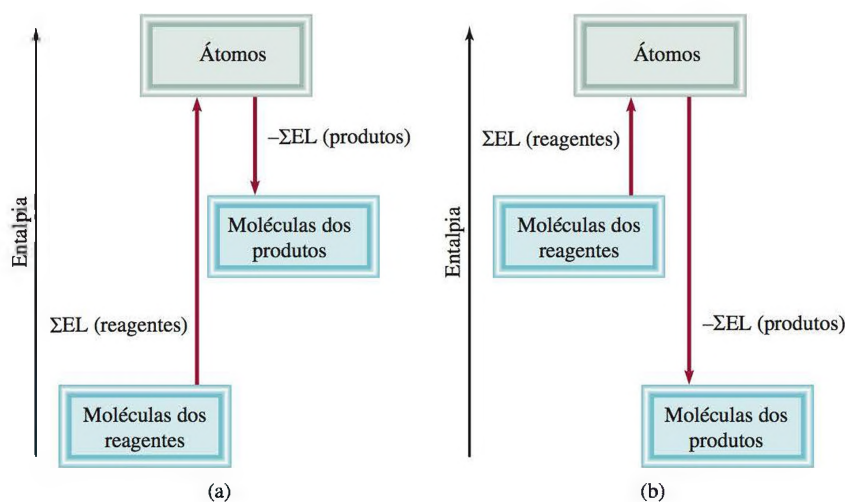
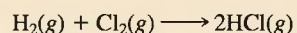


Figura 9.8 Variações das entalpias de ligação (a) em uma reação endotérmica e (b) em uma reação exotérmica.

Para moléculas diatômicas, a Equação (9.3) é equivalente à Equação (6.18), de modo que os resultados obtidos nessas duas equações devem corresponder, como ilustra o Exemplo 9.13.

Exemplo 9.13

Utilize a Equação (9.3) para calcular a entalpia de reação para o processo



Compare os seus resultados com os obtidos a partir da Equação (6.18).

Estratégia Lembre que a quebra de ligações é um processo que absorve energia (endotérmico) e a formação de ligações é um processo que libera energia (exotérmico). Portanto, a variação total de energia é a diferença entre estes dois processos opostos, conforme descrito pela Equação (9.3).

Resolução Começamos contando o número de ligações quebradas e formadas e as variações de energia correspondentes. A melhor forma de fazer isso é criando um quadro:

Tipo de ligações quebradas	Número de ligações quebradas	Energia de ligação (kJ/mol)	Variação de energia (kJ/mol)
H—H (H ₂)	1	436,4	436,4
Cl—Cl (Cl ₂)	1	242,7	242,7
Tipo de ligações formadas	Número de ligações formadas	Energia de ligação (kJ/mol)	Variação de energia (kJ/mol)
H—Cl (HCl)	2	431,9	863,8

Em seguida, obtemos a energia total fornecida e a energia total liberada:

$$\begin{aligned} \text{energia total fornecida} &= 436,4 \text{ kJ/mol} + 242,7 \text{ kJ/mol} = 679,1 \text{ kJ/mol} \\ \text{energia total liberada} &= 863,8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Utilizando a Equação (9.3), escrevemos

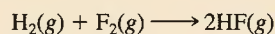
$$\Delta H^\circ = 679,1 \text{ kJ/mol} - 863,8 \text{ kJ/mol} = -184,7 \text{ kJ/mol}$$

Alternativamente, podemos utilizar a Equação (6.18) e os dados no Apêndice 3 para calcular a entalpia de reação:

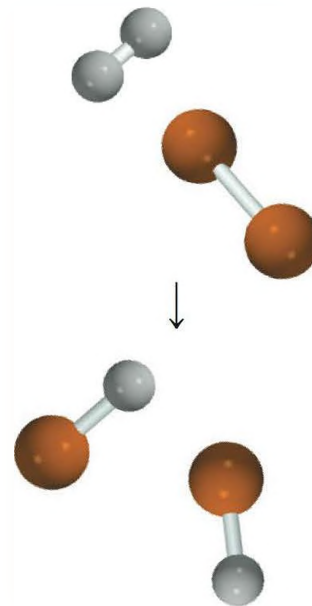
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{HCl}) - [\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2)] \\ &= (2)(-92,3 \text{ kJ/mol}) - 0 - 0 \\ &= -184,6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Verificação Esperamos que os resultados das Equações (9.3) e (6.18) sejam iguais porque os reagentes e produtos são os mesmos. A pequena discrepância entre eles deve-se a diferentes formas de arredondamento.

Exercício Calcule a entalpia de reação



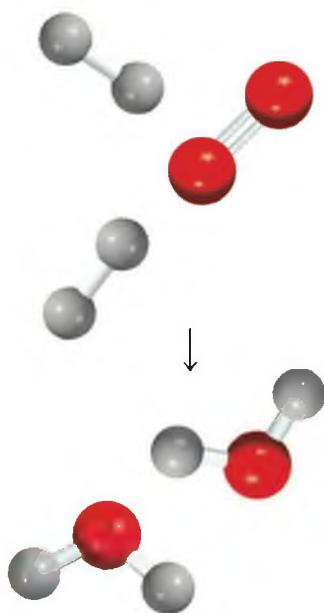
utilizando (a) a Equação (9.3) e (b) a Equação (6.18).



Consulte a Tabela 9.4 para obter as entalpias de ligação para estas moléculas diatômicas.

Problema semelhante: 9.104.

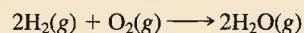
O Exemplo 9.14 utiliza a Equação (9.3) para estimar a entalpia de uma reação que envolve uma molécula poliatômica.



Problema semelhante: 9.72.

Exemplo 9.14

Calcule a variação de entalpia para a combustão do hidrogênio gasoso:



Estratégia Seguimos basicamente o mesmo procedimento do Exemplo 9.13. Note, contudo, que H_2O é uma molécula poliatômica, assim, necessitamos do valor da entalpia média da ligação O—H.

Resolução Construímos o seguinte quadro:

Tipo de ligações quebradas	Número de ligações quebradas	Energia de ligação (kJ/mol)	Variação de energia (kJ/mol)
H—H (H_2)	2	436,4	872,8
O=O (O_2)	1	498,7	498,7
Tipo de ligações formadas	Número de ligações formadas	Energia de ligação (kJ/mol)	Variação de energia (kJ/mol)
O—H (H_2O)	4	460	1840

Em seguida, obtemos a energia total fornecida e a energia total liberada:

$$\text{energia total fornecida} = 872,8 \text{ kJ/mol} + 498,7 \text{ kJ/mol} = 1371,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{energia total liberada} = 1840 \text{ kJ/mol}$$

Utilizando a Equação (9.3), escrevemos

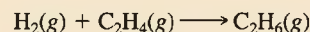
$$\Delta H^\circ = 1371,5 \text{ kJ/mol} - 1840 \text{ kJ/mol} = -469 \text{ kJ/mol}$$

Este resultado é apenas uma estimativa porque a entalpia da ligação O—H é uma quantidade média. Alternativamente, podemos utilizar a Equação (6.18) e os resultados no Apêndice 3 para calcular a entalpia de reação:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - [2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)] \\ &= 2(-241,8 \text{ kJ/mol}) - 0 - 0 \\ &= -483,6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Verificação Note que o valor estimado com base nas entalpias médias de ligação é bastante próximo do valor calculado utilizando os dados para ΔH_f° . Em geral, a Equação (9.3) funciona melhor para reações que são ou bastante endotérmicas ou bastante exotérmicas, isto é, reações para as quais $\Delta H^\circ > 100 \text{ kJ/mol}$ ou $\Delta H^\circ < -100 \text{ kJ/mol}$.

Exercício Para a reação:



- Faça a estimativa da entalpia de reação utilizando os valores das entalpias de ligação na Tabela 9.4.
- Calcule a entalpia de reação utilizando as entalpias padrão de formação. (ΔH_f° para H_2 , C_2H_4 e C_2H_6 são, respectivamente, 0 kJ/mol, 52,3 kJ/mol e -84,7 kJ/mol.)

Revisão de conceitos

Por que o cálculo de $\Delta H^\circ_{\text{sol de reação}}$ utilizando as entalpias de ligação é por vezes diferente do cálculo utilizando os valores de ΔH_f° ?

Equações-chave

$$\Delta H^\circ = \Sigma EL(\text{reagentes}) - \Sigma EL(\text{produtos}) \quad (9.3)$$

Para calcular a variação de entalpia de uma reação a partir das entalpias de ligação.

Resumo de fatos e conceitos

1. Um símbolo de Lewis mostra o número de elétrons de valência de um átomo de um dado elemento. Os símbolos de Lewis são úteis sobretudo para os elementos representativos.
2. Os elementos com maior probabilidade de formar compostos iônicos têm energias de ionização baixas (como os metais alcalinos e alcalino-terrosos, os quais formam cátions) ou afinidades eletrônicas elevadas (como os halogênios e o oxigênio, os quais formam ânions).
3. Uma ligação iônica é o produto das forças eletrostáticas de atração entre íons positivos e negativos. Um composto iônico consiste em uma extensa rede de íons na qual existe um balanço entre cargas positivas e negativas. A estrutura de um composto iônico sólido maximiza as forças atrativas entre os íons.
4. A energia de rede é uma medida da estabilidade de um sólido iônico, e pode ser calculada por meio do ciclo de Born-Haber, o qual se baseia na lei de Hess.
5. Em uma ligação covalente, dois elétrons (um par) são compartilhados por dois átomos. Nas ligações covalentes múltiplas, dois ou três pares de elétrons são compartilhados por dois átomos. Alguns átomos ligados por ligações covalentes também têm pares isolados, isto é, pares de elétrons que não estão envolvidos nas ligações. O arranjo dos elétrons ligantes e dos pares isolados em uma molécula é representado por uma estrutura de Lewis.
6. A eletronegatividade é a medida da capacidade de um átomo de atrair elétrons em uma ligação química.
7. A regra do octeto prevê que os átomos formam ligações covalentes suficientes para cada um se cercar de oito elétrons. Quando um átomo em um par covalentemente ligado cede dois elétrons para a ligação, a estrutura de Lewis pode incluir a carga formal em cada átomo como um meio de acompanhar os elétrons de valência. Existem exceções à regra do octeto, particularmente para compostos covalentes de berílio, elementos do Grupo 3, moléculas com um número ímpar de elétrons e elementos a partir do terceiro período da Tabela Periódica.
8. Para algumas moléculas ou íons poliatômicos, duas ou mais estruturas de Lewis baseadas no mesmo esqueleto estrutural satisfazem a regra do octeto e parecem quimicamente razoáveis. O conjunto dessas estruturas de ressonância representa a molécula ou o íon poliatômico de forma mais precisa do que uma única estrutura de Lewis.
9. A força de uma ligação covalente é medida pela sua energia de entalpia. As entalpias de ligação podem ser utilizadas para estimar a entalpia de reações.

Palavras-chave

Carga formal, p. 389
Ciclo de Born-Haber, p. 374
Composto covalente, p. 379
Comprimento de ligação, p. 381
Eletronegatividade, p. 382

Entalpia de ligação, p. 400
Estrutura de Lewis, p. 380
Estrutura de ressonância, p. 392
Lei de Coulomb, p. 374
Ligação covalente coordenada, p. 395

Ligação covalente polar, p. 382
Ligação covalente, p. 379
Ligação dupla, p. 381
Ligação iônica, p. 372
Ligação múltipla, p. 380
Ligação simples, p. 380

Ligação tripla, p. 381
Par isolado, p. 380
Regra do octeto, p. 380
Ressonância, p. 392
Símbolo de Lewis, p. 371

Questões e problemas

Símbolos de Lewis

Questões de revisão

- 9.1 Em que consiste um símbolo de Lewis? A que elementos o símbolo principalmente se aplica?
- 9.2 Utilize o segundo membro de cada grupo, desde o Grupo 1 ao Grupo 17, para mostrar que o número de elétrons de valência de um átomo do elemento é igual ao número do seu grupo.

- 9.3 Sem recorrer à Figura 9.1, escreva os símbolos de Lewis para os átomos dos seguintes elementos: (a) Be, (b) K, (c) Ca, (d) Ga, (e) O, (f) Br, (g) N, (h) I, (i) As, (j) F.
- 9.4 Escreva os símbolos de Lewis para os seguintes íons: (a) Li^+ , (b) Cl^- , (c) S^{2-} , (d) Sr^{2+} , (e) N^{3-} .
- 9.5 Escreva os símbolos de Lewis para os seguintes átomos e íons: (a) I, (b) I^- , (c) S, (d) S^{2-} , (e) P, (f) P^{3-} , (g) Na, (h) Na^+ , (i) Mg, (j) Mg^{2+} , (k) Al, (l) Al^{3+} , (m) Pb, (n) Pb^{2+} .

Ligação iônica**Questões de revisão**

- 9.6** Explique o que é uma ligação iônica.
- 9.7** Explique como a energia de ionização e a afinidade eletrônica determinam se os átomos dos elementos se combinam para formar compostos iônicos.
- 9.8** Mencione cinco metais e cinco não metais que, provavelmente, formarão compostos iônicos. Escreva as fórmulas dos compostos que possam resultar da combinação desses metais e não metais. Nomeie esses compostos.
- 9.9** Dê um exemplo de um composto iônico que contenha apenas elementos não metálicos.
- 9.10** Dê um exemplo de um composto iônico que contenha um cátion e um ânion poliatômicos.
- 9.11** Explique por que é raro encontrar íons com cargas superiores a 3 em compostos iônicos.
- 9.12** O termo “massa molar” foi introduzido no Capítulo 3. Qual é a vantagem de utilizar este termo quando discutimos compostos iônicos?
- 9.13** Em quais dos seguintes estados o NaCl seria eletricamente condutor? (a) sólido, (b) fundido, (c) dissolvido em água. Explique as suas respostas.
- 9.14** O berílio forma um composto com o cloro que tem a fórmula empírica BeCl_2 . De que modo você determinaria se ele é ou não um composto iônico? (O composto não é solúvel em água.)

Problemas

- 9.15** Uma ligação iônica forma-se entre um cátion A^+ e um ânion B^- . De que modo a energia da ligação seria afetada [ver Equação (9.2)] pelas seguintes alterações? (a) duplicação do raio de A^+ , (b) triplicação da carga em A^+ , (c) duplicação das cargas em A^+ e B^- , (d) diminuição dos raios de A^+ e B^- para metade dos seus valores originais.
- 9.16** Proponha fórmulas empíricas e nomes para os compostos formados a partir dos seguintes pares de íons: (a) Rb^+ e I^- , (b) Cs^+ e SO_4^{2-} , (c) Sr^{2+} e N^{3-} , (d) Al^{3+} e S^{2-} .
- 9.17** Utilize símbolos de Lewis para mostrar a transferência eletrônica entre os seguintes pares de átomos para formar cátions e ânions: (a) Na e F, (b) K e S, (c) Ba e O, (d) Al e N.
- 9.18** Escreva as estruturas de Lewis para os reagentes e produtos nas seguintes reações (em primeiro lugar faça o balanceamento das equações.)
- (a) $\text{Sr} + \text{Se} \longrightarrow \text{SrSe}$
- (b) $\text{Ca} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CaH}_2$
- (c) $\text{Li} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{Li}_3\text{N}$
- (d) $\text{Al} + \text{S} \longrightarrow \text{Al}_2\text{S}_3$
- 9.19** Para cada um dos seguintes pares de elementos, diga se é mais provável eles formarem um composto binário

ou iônico ou covalente. Escreva a fórmula empírica e o nome do composto: (a) I e Cl, (b) Mg e F.

- 9.20** Para cada um dos seguintes pares de elementos, diga se é mais provável eles formarem um composto binário iônico ou covalente. Escreva a fórmula empírica e o nome do composto: (a) B e F, (b) K e Br.

Energia de rede de compostos iônicos**Questões de revisão**

- 9.21** O que é energia de rede e que papel ela desempenha na estabilidade dos compostos iônicos?
- 9.22** Explique de que modo a energia de rede de um composto iônico, como o KCl, pode ser determinada utilizando o ciclo de Born-Haber. Em que lei este procedimento se baseia?
- 9.23** Nos seguintes pares de compostos iônicos, especifique qual tem a energia de rede mais elevada: (a) KCl ou MgO, (b) LiF ou LiBr, (c) Mg_3N_2 ou NaCl. Explique a sua escolha.
- 9.24** Compare a estabilidade (no estado sólido) dos seguintes pares de compostos: (a) LiF e LiF_2 (contendo o íon Li^{2+}), (b) Cs_2O e CsO (contendo o íon O^-), CaBr_2 e CaBr_3 (contendo o íon Ca^{3+}).

Problemas

- 9.25** Utilize o ciclo de Born-Haber (ver Seção 9.3) para o LiF, para calcular a energia de rede do NaCl. [Entalpia de sublimação Na = 108 kJ/mol e $\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}) = -411$ kJ/mol. A energia necessária para dissociar $\frac{1}{2}$ mol de Cl_2 em átomos Cl = 121,4 kJ/mol.]
- 9.26** Calcule a energia de rede do cloreto de cálcio sabendo que a entalpia de sublimação do Ca é 121 kJ/mol e $\Delta H_f^\circ(\text{CaCl}_2) = -795$ kJ/mol. (ver Tabelas 8.2 e 8.3 para outros dados.)

Ligação covalente**Questões de revisão**

- 9.27** Qual é a contribuição de Lewis para a nossa compreensão da ligação covalente?
- 9.28** Utilize um exemplo para ilustrar cada um dos seguintes termos: pares isolados, estrutura de Lewis, regra do octeto, comprimento de ligação.
- 9.29** Qual é a diferença entre um símbolo de Lewis e uma estrutura de Lewis?
- 9.30** Quantos pares isolados de elétrons há nos átomos sublinhados destes compostos: HBr, H_{2S, CH₄?}
- 9.31** Compare as ligações moleculares simples, duplas e triplas e dê exemplos de cada uma. Para os mesmos átomos ligados, de que modo o comprimento de ligação varia desde uma ligação simples a uma ligação tripla?
- 9.32** Compare as propriedades dos compostos iônicos e compostos covalentes.

Eletronegatividade e tipo de ligação

Questões de revisão

- 9.33** Defina eletronegatividade e explique a diferença entre eletronegatividade e afinidade eletrônica. Descreva como varia, em geral, a eletronegatividade dos elementos de acordo com a posição na Tabela Periódica.
- 9.34** O que é uma ligação covalente polar? Cite dois compostos que contenham uma ou mais ligações covalentes polares.

Problemas

- 9.35** Coloque as seguintes ligações em ordem crescente de caráter iônico: a ligação lítio-flúor em LiF, a ligação potássio-oxigênio em K₂O, a ligação nitrogênio-nitrogênio em N₂, a ligação enxofre-oxigênio em SO₂, a ligação cloro-flúor em ClF₃.
- 9.36** Coloque as seguintes ligações em ordem crescente de caráter iônico: carbono-hidrogênio, flúor-hidrogênio, bromo-hidrogênio, sódio-cloro, potássio-flúor, lítio-cloro.
- 9.37** Quatro átomos são arbitrariamente designados por D, E, F e G. As suas eletronegatividades são as seguintes: D = 3,8, E = 3,3, F = 2,8 e G = 1,3. Se os átomos destes elementos formarem as moléculas DE, DG, EG e DF, de que modo você colocaria estas moléculas em ordem crescente de caráter de ligação covalente?
- 9.38** Coloque as ligações a seguir em ordem crescente de caráter iônico: célio-flúor, cloro-cloro, bromo-cloro, silício-carbono.
- 9.39** Classifique as seguintes ligações como iônicas, covalentes polares ou covalentes e explique as suas respostas: (a) a ligação CC no H₃CCH₃, (b) a ligação KI no KI, (c) a ligação NB no H₃NBCl₃, (d) a ligação CF no CF₄.
- 9.40** Classifique as seguintes ligações como iônicas, covalentes polares ou covalentes e explique as suas respostas: (a) a ligação SiSi no Cl₃SiSiCl₃, (b) a ligação SiCl no Cl₃SiSiCl₃, (c) a ligação CaF no CaF₂, (d) a ligação NH no NH₃.

Estrutura de Lewis e regra do octeto

Questões de revisão

- 9.41** Faça um resumo dos aspectos essenciais da regra do octeto de Lewis. A regra do octeto aplica-se principalmente aos elementos do segundo período. Explique.
- 9.42** Explique o conceito de carga formal. As cargas formais representam uma separação real de cargas?

Problemas

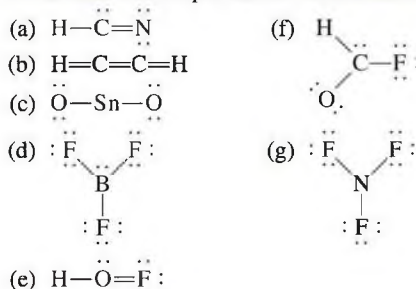
- 9.43** Escreva estruturas de Lewis para as seguintes moléculas e íons: (a) NCl₃, (b) OCS, (c) H₂O₂, (d) CH₃COO⁻, (e) CN⁻, (f) CH₃CH₂NH₃⁺.

- 9.44** Escreva estruturas de Lewis para as seguintes moléculas e íons: (a) OF₂, (b) N₂F₂, (c) Si₂H₆, (d) OH⁻, (e) CH₂ClCOO⁻, (f) CH₃NH₃⁺.

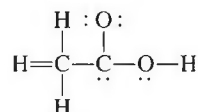
- 9.45** Escreva estruturas de Lewis para as seguintes moléculas: (a) ICl, (b) PH₃, (c) P₄ (cada P está ligado a outros três átomos de P), (d) H₂S, (e) N₂H₄, (f) HClO₃, (g) COBr₂ (C está ligado aos átomos de O e de Br).

- 9.46** Escreva estruturas de Lewis para os seguintes íons: (a) O₂²⁻, (b) C₂²⁻, (c) NO⁺, (d) NH₄⁺. Mostre as cargas formais.

- 9.47** As seguintes estruturas de Lewis para (a) HCN, (b) C₂H₂, (c) SnO₂, (d) BF₃, (e) HOF, (f) HCOF e (g) NF₃ estão incorretas. Explique o que está errado em cada uma e escreva a estrutura correta. (As posições relativas dos átomos estão representadas corretamente.)



- 9.48** O esqueleto estrutural do ácido acético mostrado a seguir é correto, mas algumas das ligações estão erradas. (a) Identifique as ligações incorretas e explique os seus erros. (b) Escreva a estrutura de Lewis correta para o ácido acético.



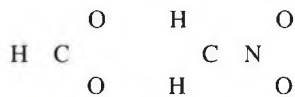
Conceito de ressonância

Questões de revisão

- 9.49** Defina comprimento de ligação, ressonância e estrutura de ressonância. Quais são as regras para escrever estruturas de ressonância?
- 9.50** É possível “isolar” uma estrutura de ressonância de um composto para estudá-la? Explique.

Problemas

- 9.51** Escreva estruturas de Lewis para as seguintes espécies, incluindo todas as formas de ressonância, e mostre as cargas formais: (a) HCO₂⁻, (b) CH₂NO₂⁻. As posições relativas dos átomos são as seguintes:



- 9.52** Desenhe três estruturas de ressonância para o íon clorato, ClO₃⁻. Mostre as cargas formais.

9.53 Escreva três estruturas de ressonância para o ácido hidrazoico, HN_3 . O arranjo atômico é HNNN . Mostre as cargas formais.

9.54 Desenhe três estruturas de ressonância para o diazometano, CH_2N_2 . Mostre as cargas formais. O esqueleto estrutural da molécula é



9.55 Desenhe três estruturas de ressonância para a molécula N_2O_3 (o arranjo atômico é ONNO_2). Mostre as cargas formais.

9.56 Desenhe três estruturas de ressonância plausíveis para o íon OCN^- . Indique as cargas formais.

Exceções à regra do octeto

Questões de revisão

9.57 Por que a regra do octeto não se verifica para muitos compostos contendo elementos a partir do terceiro período da Tabela Periódica?

9.58 Dê três exemplos de compostos que não satisfazem a regra do octeto. Escreva uma estrutura de Lewis para cada composto.

9.59 Em princípio, o átomo de flúor poderia formar um composto com sete ligações covalentes em torno do átomo porque tem sete elétrons de valência ($2s^2 2p^5$). Tal composto poderia ser FH_7 ou FCl_7 . Estes compostos nunca foram preparados. Por quê?

9.60 O que é uma ligação covalente coordenada? Ela é diferente de uma ligação covalente normal?

Problemas

9.61 A molécula AlI_3 tem um octeto incompleto em torno de Al. Desenhe três estruturas de ressonância da molécula nas quais a regra do octeto seja satisfeita para os átomos Al e I. Mostre as cargas formais.

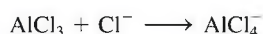
9.62 Na fase de vapor, o cloreto de berílio consiste em moléculas discretas de BeCl_2 . A regra do octeto é satisfeita para o Be neste composto? Se não, você consegue formar um octeto em torno de Be desenhando outra estrutura de ressonância? De que modo essa estrutura é plausível?

9.63 Dos gases nobres, apenas o Kr, Xe e Rn são conhecidos por formar alguns, mas poucos, compostos com o O e/ou F. Escreva estruturas de Lewis para as seguintes moléculas: (a) XeF_2 , (b) XeF_4 , (c) XeF_6 , (d) XeOF_4 , (e) XeO_2F_2 . Em cada caso, o Xe é o átomo central.

9.64 Escreva uma estrutura de Lewis para SbCl_5 . Esta molécula obedece a regra do octeto?

9.65 Escreva estruturas de Lewis para SeF_4 e SeF_6 . A regra do octeto é satisfeita para o Se?

9.66 Escreva estruturas de Lewis para a reação



Que tipo de ligação existe entre o Al e o Cl no produto da reação?

Entalpia de ligação

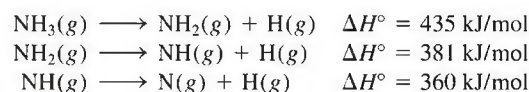
Questões de revisão

9.67 O que é entalpia de ligação? As entalpias de ligação de moléculas poliatômicas são valores médios, enquanto as das moléculas diatômicas podem ser determinadas com precisão. Por quê?

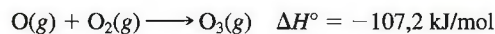
9.68 Explique por que a entalpia de ligação de uma molécula é normalmente definida em termos de uma reação em fase gasosa. Por que os processos de quebra de ligações são sempre endotérmicos e os de formação de ligações sempre exotérmicos?

Problemas

9.69 A partir dos dados seguintes, calcule a entalpia média da ligação $\text{N}-\text{H}$:



9.70 Considere a reação



Calcule a entalpia média de ligação em O_3 .

9.71 A entalpia de ligação de $\text{F}_2(g)$ é 156,9 kJ/mol. Calcule ΔH_f° para $\text{F}(g)$.

9.72 Para a reação



(a) Calcule a entalpia de reação a partir das entalpias médias de ligação na Tabela 9.4.

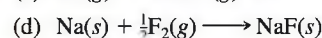
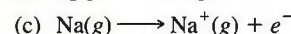
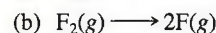
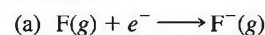
(b) Calcule a entalpia de reação a partir das entalpias padrão de formação (ver Apêndice 3) dos reagentes e produtos e compare o resultado com a sua resposta para a parte (a).

Problemas adicionais

9.73 Classifique as seguintes substâncias como compostos iônicos ou covalentes: CH_4 , KF , CO , SiCl_4 , BaCl_2 .

9.74 Quais dos seguintes compostos são iônicos? E quais são covalentes? RbCl , PF_5 , BrF_3 , KO_2 , Cl_4 .

9.75 Relacione cada uma das variações de energia a um dos processos apresentados: energia de ionização, afinidade eletrônica, entalpia de ligação e entalpia padrão de formação.



9.76 As fórmulas para os fluoretos dos elementos do terceiro período são NaF , MgF_2 , AlF_3 , SiF_4 , PF_5 , SF_6 e ClF_3 . Classifique estes compostos como covalentes ou iônicos.

9.77 Utilize os valores da energia de ionização (ver Tabela 8.2) e da afinidade eletrônica (ver Tabela 8.3) para cal-

cular a variação de energia (em kJ/mol) para as seguintes reações:

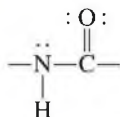
- (a) $\text{Li}(g) + \text{I}(g) \longrightarrow \text{Li}^+(g) + \text{I}^-(g)$
 (b) $\text{Na}(g) + \text{F}(g) \longrightarrow \text{Na}^+(g) + \text{F}^-(g)$
 (c) $\text{K}(g) + \text{Cl}(g) \longrightarrow \text{K}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$

9.78 Descreva algumas características de um composto iônico, como o KF, que o distinguiria de um composto covalente, como o benzeno (C_6H_6).

9.79 Escreva estruturas de Lewis para BrF_3 , ClF_5 e IF_7 . Identifique aquelas em que a regra do octeto não é obedecida.

9.80 Escreva três estruturas de ressonância plausíveis para o íon azida N_3^- no qual o arranjo dos átomos é NNN. Mostre as cargas formais.

9.81 O grupo amida desempenha um papel importante na estrutura das proteínas:



Desenhe outra estrutura de ressonância para este grupo. Mostre as cargas formais.

9.82 Dê um exemplo de um íon ou de uma molécula contendo Al que (a) obedeça a regra do octeto, (b) tenha um octeto expandido, (c) tenha um octeto incompleto.

9.83 Desenhe quatro estruturas de ressonância plausíveis para o íon PO_3F^{2-} . O átomo central P está ligado aos três átomos de O e ao átomo de F. Mostre as cargas formais.

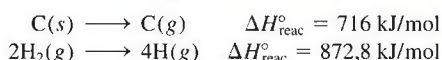
9.84 As tentativas para preparar os compostos a seguir como espécies estáveis sob condições atmosféricas falharam: CF_2 , LiO_2 , CsCl_2 , PI_5 . Sugira razões possíveis para o insucesso.

9.85 Desenhe estruturas de ressonância plausíveis para os seguintes íons: (a) HSO_4^- , (b) PO_4^{3-} , (c) HSO_3^- , (d) SO_3^{2-} . (*Sugestão:* ver comentário na página 398.)

9.86 As afirmações seguintes são verdadeiras ou falsas? (a) As cargas formais representam separação de cargas reais, (b) ΔH° de uma reação pode ser estimado a partir das entalpias de ligação dos reagentes e produtos, (c) Todos os compostos de elementos do segundo período obedecem a regra do octeto, (d) As estruturas de ressonância de uma molécula podem ser separadas umas das outras.

9.87 Uma regra para desenhar estruturas de Lewis plausíveis é que o átomo central seja invariavelmente menos eletronegativo do que os átomos circundantes. Explique por quê. Por que essa regra não se aplica a compostos como H_2O e NH_3 ?

9.88 Utilizando as informações a seguir e sabendo que a entalpia média da ligação C—H é 414 kJ/mol, faça uma estimativa da entalpia padrão de formação do metano (CH_4).



9.89 Com base em considerações energéticas, qual das seguintes reações ocorrerá mais facilmente?

- (a) $\text{Cl}(g) + \text{CH}_4(g) \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(g) + \text{H}(g)$
 (b) $\text{Cl}(g) + \text{CH}_4(g) \longrightarrow \text{CH}_3(g) + \text{HCl}(g)$

(*Sugestão:* consulte a Tabela 9.4 e suponha que a entalpia média da ligação C—Cl é 338 kJ/mol.)

9.90 Qual das moléculas seguintes tem a ligação nitrogênio-nitrogênio mais curta? Explique. N_2H_4 , N_2O , N_2 , N_2O_4 .

9.91 A maioria dos ácidos orgânicos pode ser representada como RCOOH , onde COOH é o grupo carboxílico e R é a parte restante da molécula (por exemplo, R é CH_3 no ácido acético, CH_3COOH). (a) Desenhe uma estrutura de Lewis para o grupo carboxílico. (b) Após a ionização, o grupo carboxílico é convertido no grupo carboxilato, COO^- . Desenhe estruturas de ressonância para o grupo carboxilato.

9.92 Quais das espécies a seguir são isoeletrônicas? NH_4^+ , C_6H_6 , CO , CH_4 , N_2 , $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$.

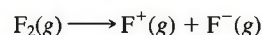
9.93 As seguintes espécies têm sido detectadas no espaço interestelar: (a) CH, (b) OH, (c) C_2 , (d) HNC, (e) HCO. Desenhe estruturas de Lewis para estas espécies e indique se elas são diamagnéticas ou paramagnéticas.

9.94 O íon amideto, NH_2^- , é uma base de Brønsted. Represente a reação entre o íon amideto e a água.

9.95 Desenhe estruturas de Lewis para as seguintes moléculas orgânicas: (a) tetrafluoretileno (C_2F_4), (b) propano (C_3H_8), (c) butadieno ($\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$), (d) propino (CH_3CCH), (e) ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$). (Para desenhar $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, substitua um átomo de H no benzeno pelo grupo COOH .)

9.96 O íon tri-iodeto (I_3^-), em que os átomos de I estão dispostos linearmente, é estável, mas o íon correspondente F_3^- não existe. Explique.

9.97 Compare a entalpia de ligação de F_2 com a variação de energia do seguinte processo:



Do ponto de vista energético, qual seria o modo de dissociação mais provável para F_2 ?

9.98 O isocianato de metila (CH_3NCO) é usado para produzir certos pesticidas. Em dezembro de 1984, em uma fábrica química, houve uma infiltração de água em um tanque contendo esta substância. Como resultado, formou-se uma nuvem tóxica que matou milhares de pessoas em Bopal, Índia. Desenhe estruturas de Lewis para CH_3NCO , mostrando as cargas formais.

9.99 Acredita-se que a molécula de nitrato de cloro (ClONO_2) está envolvida na destruição do ozônio na estratosfera antártica. Desenhe uma estrutura de Lewis plausível para esta molécula.

9.100 São mostradas a seguir várias estruturas de ressonância para a molécula CO_2 . Explique por que algumas delas são provavelmente de pouca importância para descrever as ligações nesta molécula:

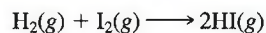


9.101 Desenhe uma estrutura de Lewis para cada uma das moléculas a seguir nas quais os átomos de carbono estão ligados uns aos outros por ligações simples: (a) C_2H_6 , (b) C_4H_{10} , (c) C_5H_{12} . Para (b) e (c), mostre apenas estruturas nas quais cada átomo de carbono está ligado a não mais do que dois outros átomos de C.

9.102 Desenhe estruturas de Lewis para os clorofluorcarbonetos (CFCs), os quais são parcialmente responsáveis pela redução do ozônio na estratosfera: (a) CFCl_3 , (b) CF_2Cl_2 , (c) CHF_2Cl , (d) CF_3CHF_2 .

9.103 Desenhe estruturas de Lewis para as seguintes moléculas orgânicas. Em cada uma existe uma ligação $\text{C}=\text{C}$ e os demais átomos de carbono estão unidos por ligações $\text{C}-\text{C}$: $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, C_3H_6 , C_4H_8 .

9.104 Calcule ΔH° para a reação



utilizando (a) a Equação (9.3) e (b) a Equação (6.18), sabendo que ΔH_f° para $\text{I}_2(\text{g})$ é 61,0 kJ/mol.

9.105 Desenhe estruturas de Lewis para as seguintes moléculas orgânicas: (a) metanol (CH_3OH); (b) etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$); (c) tetraetilchumbo [$\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$] que era usado na “gasolina com chumbo”; (d) metilamina (CH_3NH_2), que é usada para curtimento; (e) gás mostarda ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), um gás venenoso usado na Primeira Guerra Mundial; (f) ureia [$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$], um fertilizante; e (g) glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), um aminoácido.

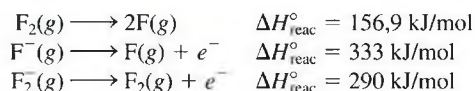
9.106 Escreva estruturas de Lewis para as seguintes espécies isoeletrônicas: (a) CO , (b) NO^+ , (c) CN^- , (d) N_2 . Mostre as cargas formais.

9.107 O oxigênio forma três tipos de compostos iônicos nos quais existem os ânions óxido (O^{2-}), peróxido (O_2^{2-}) e superóxido (O_2^-). Desenhe as estruturas de Lewis destes íons.

1.108 Comente sobre a pertinência da seguinte afirmação: “Todos os compostos contendo um átomo de gás nobre violam a regra do octeto”.

1.109 Escreva três estruturas de ressonância para (a) o íon cianato (NCO^-) e (b) o íon isocianato (CNO^-). Em cada caso, classifique as estruturas de ressonância em ordem crescente de sua importância.

9.110 (a) A partir dos dados seguintes, calcule a entalpia de ligação do íon F_2^- :



(b) Explique as diferenças entre as entalpias de ligação de F_2 e F_2^- .

9.111 O conceito de ressonância é frequentemente explicado pela analogia com uma mula, que é um cruzamento entre um cavalo e um burro. Compare esta analogia com a usada neste capítulo, isto é, a descrição de um rinoceronte como um cruzamento entre um grifo e um unicórnio. Qual é a descrição mais apropriada? Por quê?

9.112 Quais são as outras duas razões para escolher (b) no Exemplo 9.7?

9.113 No texto *Química em Ação* na página 399, afirmou-se que o óxido nítrico está entre as 10 menores moléculas estáveis conhecidas. Com base no que você viu até agora, escreva todas as moléculas diatômicas que você conhece, dê os seus nomes e mostre as suas estruturas de Lewis.

9.114 O comprimento da ligação $\text{N}-\text{O}$ é 115 pm, que está entre o comprimento de uma ligação tripla (106 pm) e de uma ligação dupla (120 pm). (a) Desenhe duas estruturas de ressonância para NO e comente sobre suas importâncias relativas. (b) É possível desenhar uma estrutura de ressonância que tenha uma ligação tripla entre os átomos?

9.115 Escreva as fórmulas do hidreto binário para os elementos do segundo período LiH até HF . Comente a alteração de caráter iônico para covalente destes compostos. Repare que o berílio se comporta de maneira diferente do resto dos metais do Grupo 2 (ver p. 350).

9.116 A hidrazina borano, $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$, tem sido proposta como um material para o armazenamento de hidrogênio. Quando reage com o hidreto de lítio (LiH), é liberado gás hidrogênio



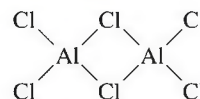
Escreva as estruturas de Lewis para $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$ e $\text{NH}_2\text{NHBH}_3^-$ e atribua todas as cargas formais.

9.117 Embora o dióxido de nitrogênio (NO_2) seja um composto estável, há uma tendência para duas moléculas se combinarem e formarem o tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4). Por quê? Desenhe quatro estruturas de ressonância do N_2O_4 , mostrando as cargas formais.

9.118 Outro esqueleto estrutural possível para o íon carbonato (CO_3^{2-}) além do apresentado no Exemplo 9.5, é OCOO^- . Por que não usamos esta estrutura para representar CO_3^{2-} ?

9.119 Desenhe a estrutura de Lewis para o pentóxido de nitrogênio (N_2O_5) no qual cada N está ligado a três átomos de O.

9.120 Na fase gasosa, o cloreto de alumínio existe como um dímero (uma unidade de dois) com a fórmula Al_2Cl_6 . O seu esqueleto estrutural é



Complete a estrutura de Lewis e indique as ligações covalentes coordenadas na molécula.

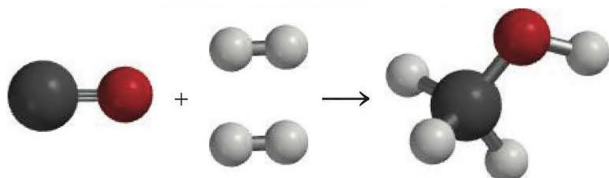
- 9.121** O radical hidroxila (OH) desempenha um papel importante na química atmosférica. É altamente reativo e tem tendência a se combinar com um átomo H de outros compostos, causando-lhes quebras. Assim, OH é, por vezes, chamado um radical “detergente” porque ajuda a limpar a atmosfera. (a) Escreva a estrutura de Lewis do radical. (b) Consulte a Tabela 9.4 e explique por que o radical tem uma afinidade elevada pelos átomos H. (c) Estime a variação de entalpia da seguinte reação:



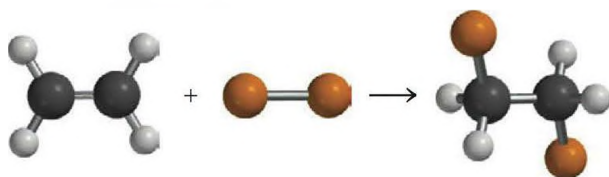
(d) O radical é gerado quando luz solar incide no vapor de água. Calcule o comprimento de onda máximo (em nanômetros) necessário para quebrar a ligação O—H na H_2O .

- 9.122** Experiências mostram que são consumidos 1656 kJ/mol para quebrar todas as ligações do metano (CH_4) e 4006 kJ/mol para quebrar todas as ligações do propano (C_3H_8). Com base nestes dados, calcule a entalpia média da ligação C—C.

- 9.123** Calcule $\Delta H^\circ_{\text{reac}}$ a 25°C da reação entre o monóxido de carbono e o hidrogênio apresentada aqui usando tanto a entalpia de ligação como os valores de ΔH_f° .



- 9.124** Calcule $\Delta H^\circ_{\text{reac}}$ a 25°C da reação entre o etileno e o cloro apresentada aqui usando tanto a entalpia de ligação como os valores de ΔH_f° . (ΔH_f° do $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ é -132 kJ/mol .)



- 9.125** Desenhe três estruturas de ressonância do dióxido de enxofre (SO_2). Indique a(s) estrutura(s) mais plausível(is).

- 9.126** O cloreto de vinila ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) difere do etileno (C_2H_4) no átomo de hidrogênio que é substituído pelo átomo de Cl. O cloreto de vinila é utilizado para produzir poli(cloreto de vinila), o qual é um polímero importante para a produção de tubos. (a) Desenhe a estrutura de Lewis do cloreto de vinila. (b) A unidade repetida no poli(cloreto de vinila) é $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$. Desenhe uma parte da molécula mostrando três destas unidades de repetição. (c) Calcule a variação de entalpia quando $1,0 \times 10^3 \text{ kg}$ de cloreto de vinila forma poli(cloreto de vinila).

- 9.127** Em 1998, os cientistas utilizaram um tipo especial de microscópio eletrônico e conseguiram medir a força necessária para quebrar *uma única* ligação química. Se foram necessários $2,0 \times 10^{-9} \text{ N}$ para quebrar uma ligação C—Si, faça uma estimativa da entalpia de ligação em kJ/mol. Suponha que a ligação tem de ser estendida por uma distância de $2 \text{ \AA}$ ($2 \times 10^{-10} \text{ m}$) antes de ser quebrada.

- 9.128** O químico americano Robert S. Mulliken sugeriu uma definição diferente para a eletronegatividade (EN) de um elemento, dada por

$$\text{EN} = \frac{\text{IE} + \text{EA}}{2}$$

onde EI é a energia de ionização e AE a afinidade eletrônica dos elementos. Calcule a eletronegatividade de O, F e Cl utilizando a equação anterior. Compare as eletronegatividades destes elementos nas escalas de Mulliken e Pauling. (Para converter para a escala de Pauling, divida cada valor de EN por 230 kJ/mol.)

- 9.129** Entre os anestésicos comuns estão:

halotano: CF_3CHClBr

enflurano: $\text{CHFClCF}_2\text{OCHF}_2$

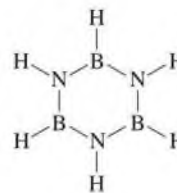
isoflurano: $\text{CF}_3\text{CHClOCHF}_2$

metoxiflurano: $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$

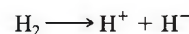
Desenhe estruturas de Lewis para estas moléculas.

- 9.130** Um estudante da sua turma afirma que o óxido de magnésio realmente consiste em íons Mg^+ e O^- , não de íons Mg^{2+} e O^{2-} . Sugira algumas experiências que poderíamos realizar para mostrar que o seu colega está errado.

- 9.131** Mostramos a seguir o esqueleto estrutural da borazina ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$). Desenhe duas estruturas de ressonância da molécula mostrando todas as ligações e cargas formais. Compare as suas propriedades com as da molécula isoeletrônica benzeno.



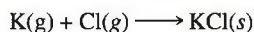
- 9.132** Calcule o comprimento de onda da luz necessária para que a reação se processe



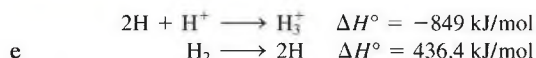
- 9.133** O ácido sulfúrico (H_2SO_4), o produto químico industrial mais importante em todo o mundo, é preparado pela oxidação do enxofre para dióxido de enxofre e depois para trióxido de enxofre. Embora o trióxido de enxofre reaja com a água para formar o ácido sulfúrico, ele forma uma névoa fina de gotículas de H_2SO_4 com vapor de água que é difícil de condensar. Em vez disso, o trióxido de enxofre é dissolvido primeiro em ácido sulfúrico a 98% para formar óleum ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$). Por tra-

tamento com água, pode-se gerar ácido sulfúrico concentrado. Escreva as equações de todas as etapas e as estruturas de Lewis do óleo baseando-se na discussão do Exemplo 9.11.

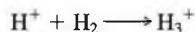
- 9.134** A partir da energia de rede do KCl na Tabela 9.1, da energia de ionização do K e da afinidade eletrônica do Cl nas Tabelas 8.2 e 8.3, calcule o ΔH° da reação



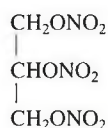
- 9.135** A espécie H_3^+ é o íon poliatômico mais simples. A geometria do íon é a de um triângulo equilátero. (a) Desenhe três estruturas de ressonância para representar o íon. (b) Dadas as seguintes informações



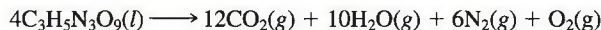
calcule ΔH° da reação



- 9.136** A entalpia de ligação de C—N no grupo amida de proteínas (ver Problema 9.81) pode ser tratada como uma média das ligações C—N e C=N. Calcule o comprimento máximo de onda da luz necessário para quebrar a ligação.
- 9.137** Em 1999, foi preparado um cátion raro que continha apenas nitrogênio (N_5^+). Desenhe três estruturas de ressonância do íon mostrando as cargas formais. (Sugestão: os átomos N têm ligações lineares.)
- 9.138** A nitroglicerina, um dos explosivos de utilização mais comum, tem a seguinte estrutura



A reação de decomposição é



A ação explosiva é o resultado do calor liberado e do grande aumento do volume gasoso. (a) Calcule o ΔH° para a decomposição de um mol de nitroglicerina utilizando a entalpia de formação padrão e as entalpias de ligação. Pressuponha que os dois átomos de O nos grupos NO_2 estão ligados a N por uma ligação simples e por uma ligação dupla. (b) Calcule o volume combinado dos gases a CPTP. (c) Pressupondo uma temperatura para a explosão inicial de 3000 K, estime a pressão exercida pelos gases utilizando o resultado obtido em (b). (A entalpia de formação padrão da nitroglicerina é $-371,1 \text{ kJ/mol}$.)

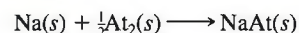
- 9.139** Dê uma breve explicação das utilizações médicas dos seguintes compostos iônicos: AgNO_3 , BaSO_4 , CaSO_4 , KI , Li_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgSO_4 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaF , TiO_2 , ZnO . Será necessário fazer uma busca na Internet por alguns destes compostos.
- 9.140** Use a Tabela 9.4 para estimar a entalpia de ligação de C—C, N—N e O—O em C_2H_6 , N_2H_4 e H_2O_2 , respectivamente. Qual o efeito dos pares isolados nos átomos adjacentes nas forças de ligação dessas ligações?
- 9.141** O íon O^{2-} isolado é instável e por isso não é possível medir diretamente a afinidade eletrônica do íon O^- . Mostre como você pode calcular o seu valor utilizando a energia de rede do MgO e o ciclo Born-Haber. [Informação útil: $\text{Mg(s)} \longrightarrow \text{Mg(g)} \quad \Delta H^\circ = 148 \text{ kJ/mol}$.]
- 9.142** Quando se irradia luz com um comprimento de onda de 471,7 nm, as moléculas de cloro dissociam-se em átomos de cloro. Um átomo de Cl é formado no seu estado fundamental eletrônico, enquanto o outro é formado em um estado excitado que está 10,5 kJ/mol acima do estado fundamental. Qual é a entalpia de ligação da molécula Cl_2 ?

Interpretação, modelagem & estimativa

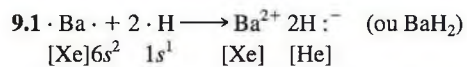
- 9.143** A reação entre o flúor (F_2) e o etano (C_2H_6) produz predominantemente CF_4 em vez de moléculas de C_2F_6 . Explique.
- 9.144** Tem sido relatado um novo alótropo do oxigênio, O_4 . A estrutura exata do O_4 é desconhecida, mas a estrutura mais simples possível seria um anel de quatro membros que consiste em ligações simples oxigênio-oxigênio. O relatório especulava que a molécula de O_4 poderia ser útil como combustível “porque reúne uma grande quantidade de oxigênio em um pequeno espaço, por isso poderá ter uma densidade energética superior à do oxigênio líquido comumente usado como combustível de foguetes.” (a) Desenhe uma estrutura de Lewis para o O_4 e escreva a equação química balanceada da reação entre o etano, $\text{C}_2\text{H}_6(g)$, e $\text{O}_4(g)$ para produzir dióxido de carbono e vapor de água. (b) Estime ΔH° para a reação. (c) Escreva uma equação química que ilustre a

entalpia de formação padrão do $\text{O}_4(g)$ e estime ΔH_f° . (d) Pressupondo que há excesso de alótropos de oxigênio, qual liberará mais energia ao reagir com o etano (ou qualquer outro combustível): $\text{O}_2(g)$ ou $\text{O}_4(g)$? Explique utilizando suas respostas às partes (a) a (c).

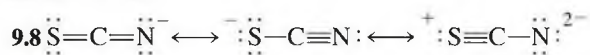
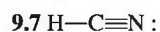
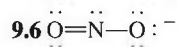
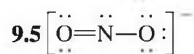
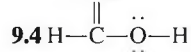
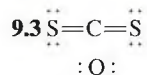
- 9.145** Como a formação de ligações é exotérmica, quando dois átomos em fase gasosa se unem para formar uma molécula diatômica, é necessário um terceiro átomo ou molécula para absorver a energia liberada. Caso contrário, a molécula vai sofrer dissociação. Se dois átomos de hidrogênio se combinarem para formar $\text{H}_2(g)$, qual será o aumento da velocidade do terceiro átomo de hidrogênio que absorverá a energia liberada a partir deste processo?
- 9.146** Estime ΔH_f° para o astateto de sódio (NaAt) de acordo com a equação



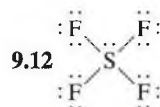
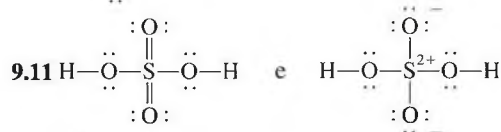
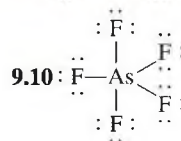
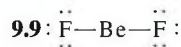
Respostas dos exercícios



9.2 (a) Iônico, (b) polar covalente, (c) covalente.



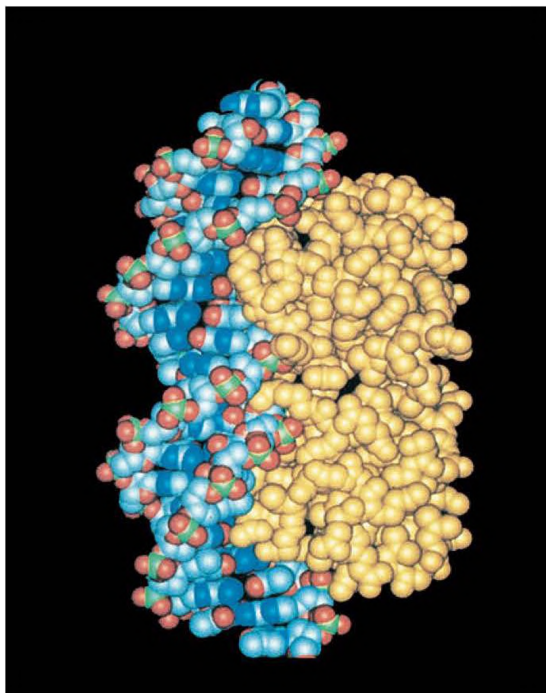
A primeira estrutura é a mais importante; a última é a menos importante.



9.13 (a) $-543,1 \text{ kJ/mol}$, (b) $-543,2 \text{ kJ/mol}$.

9.14 (a) -119 kJ/mol , (b) $-137,0 \text{ kJ/mol}$.

10 Ligação química II: Geometria molecular e hibridização de orbitais atômicos



A forma das moléculas desempenha um papel importante nas reações bioquímicas complexas, como a das proteínas com as moléculas de DNA.

- 10.1 Geometria molecular
- 10.2 Momentos de dipolo
- 10.3 Teoria da ligação de valência
- 10.4 Hibridização de orbitais atômicos
- 10.5 Hibridização em moléculas com ligações duplas e triplas
- 10.6 Teoria dos orbitais moleculares
- 10.7 Configurações dos orbitais moleculares
- 10.8 Orbitais moleculares deslocalizados

Neste capítulo

- Primeiro examinamos o papel desempenhado pelas ligações químicas e dos pares isolados na geometria de uma molécula em termos de uma aproximação simples designada por modelo da repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência (RPECV). (10.1)
- Depois vamos aprender os fatores que determinam se uma molécula possui um momento de dipolo e como a sua medida nos ajuda no estudo da geometria molecular. (10.2)
- A seguir vamos ver uma abordagem da mecânica quântica, a chamada teoria da ligação de valência, no estudo das ligações químicas. Esta teoria explica como se formam e por que se formam as ligações químicas em termos de sobreposição de orbitais atômicos. (10.3)
- Vemos que a abordagem desta teoria, em termos do conceito de mistura ou hibridização dos orbitais atômicos, explica a formação das ligações e a geometria molecular. (10.4 e 10.5)
- Depois vamos examinar outra abordagem da mecânica quântica às ligações químicas, chamada teoria dos orbitais moleculares. Esta teoria considera a formação dos orbitais moleculares como resultante da sobreposição de orbitais atômicos e consegue explicar o paramagnetismo da molécula de oxigênio. (10.6)
- Vemos que a escrita da configuração eletrônica para orbital molecular é semelhante à escrita da configuração eletrônica dos átomos à qual se aplicam tanto o princípio de exclusão de Pauli como a regra de Hund. Usando as moléculas diatômicas homonucleares como exemplos, aprenderemos sobre a força de uma ligação, bem como as propriedades magnéticas gerais a partir das configurações dos orbitais moleculares. (10.7)
- Ampliamos o conceito de formação de orbitais moleculares até os orbitais moleculares deslocalizados, que cobrem três ou mais átomos. Vemos que estes orbitais deslocalizados dão mais estabilidade às moléculas como o benzeno. (10.8)

No Capítulo 9, discutimos as ligações químicas em termos da teoria de Lewis. Aqui estudaremos a forma, ou geometria, das moléculas. A geometria tem uma influência importante nas propriedades físicas e químicas das moléculas, como densidade, ponto de fusão, ponto de ebulição e reatividade. Veremos que é possível prever a geometria das moléculas com considerável precisão utilizando um método simples baseado nas estruturas de Lewis.

A teoria de ligação química de Lewis, embora útil e fácil de aplicar, não explica como e por que se formam as ligações químicas. A mecânica quântica fornece respostas adequadas a estas perguntas. Assim, na segunda parte do capítulo, aplicaremos a mecânica quântica ao estudo da geometria e estabilidade das moléculas.

10.1 Geometria molecular

A geometria molecular é o arranjo tridimensional dos átomos em uma molécula. A geometria de uma molécula afeta muitas das suas propriedades físicas e químicas, como os pontos de fusão e de ebulição, a densidade e o tipo de reações de que a molécula participa. Em geral, os comprimentos de ligação e os ângulos entre ligações têm de ser determinados experimentalmente. Contudo, existe um método simples que permite prever com considerável sucesso a geometria global de uma molécula ou íon, se soubermos o número de elétrons ao redor do átomo central na sua estrutura de Lewis. Na base deste método está a hipótese de que os pares de elétrons da camada de valência de um átomo se repelem mutuamente. *A camada de valência é a camada mais externa de um átomo que se encontra ocupada por elétrons, os quais estão normalmente envolvidos na formação de ligações químicas.* Em uma ligação covalente, um par de elétrons, comumente designado por *par ligante*, é o responsável por manter os dois átomos juntos. Contudo, em uma molécula poliatômica, onde há duas ou mais ligações entre o átomo central e os que o rodeiam, a repulsão entre os elétrons dos diferentes pares ligantes os afasta o máximo possível uns dos outros. A geometria que a molécula acaba por adotar (definida pelas posições de todos os átomos) é aquela que minimiza esta repulsão. Esta abordagem ao estudo da geometria molecular é designada por *Modelo de Repulsão dos Pares Eletrônicos da Camada de Valência (RPECV)*, porque procura explicar o arranjo geométrico dos pares eletrônicos em torno de um átomo central em função da repulsão eletrostática entre esses mesmos pares.

Há duas regras que governam a aplicação do modelo RPECV:

1. No que diz respeito à repulsão entre pares de elétrons, as ligações duplas e triplas podem ser tratadas como se fossem ligações simples entre átomos vizinhos. Esta aproximação é boa em termos qualitativos. Contudo, devemos ter em conta que as ligações múltiplas são “mais volumosas” do que as ligações simples; isto é, como nas ligações múltiplas há dois ou três pares de elétrons entre os átomos, a nuvem eletrônica ocupa mais espaço.
2. Se uma molécula tiver duas ou mais estruturas de ressonância, podemos aplicar o modelo RPECV a qualquer uma delas. Geralmente, neste contexto, não se indicam as cargas formais.

A utilização deste modelo permite prever a geometria de moléculas (e íons) de modo sistemático. Para isso, é conveniente dividir as moléculas em duas categorias, considerando-se que o átomo central possui ou não pares de elétrons isolados (ou pares não ligantes).

Moléculas em que o átomo central não tem pares isolados

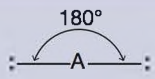
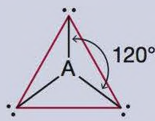
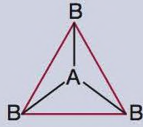
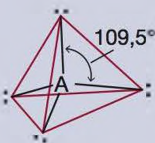
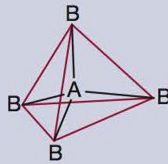
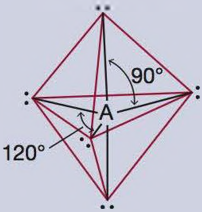
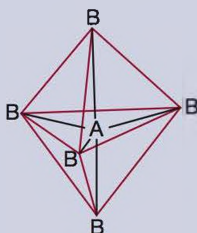
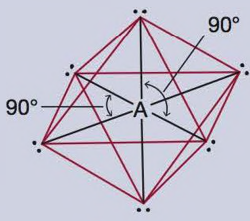
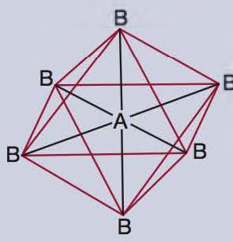
Por uma questão de simplicidade, consideraremos moléculas que possuam apenas átomos de dois elementos, A e B, em que A é o átomo central. Estas moléculas

O termo “átomo central” significa um átomo que não é terminal em uma molécula poliatômica.

 Animação
RPECV

 Animação
Teoria RPECV

Tabela 10.1 Arranjo espacial dos pares de elétrons em torno de um átomo central (A) em uma molécula e geometria de moléculas e íons simples em que o átomo central não possui pares isolados

Nº de pares de elétrons	Arranjo espacial dos pares de elétrons*	Geometria molecular*	Exemplos
2	 Linear	 Linear	BeCl ₂ , HgCl ₂
3	 Trigonal planar	 Trigonal planar	BF ₃
4	 Tetraédrica	 Tetraédrica	CH ₄ , NH ₄ ⁺
5	 Bipiramidal trigonal	 Bipiramidal trigonal	PCl ₅
6	 Octaédrica	 Octaédrica	SF ₆

* As linhas tracejadas são utilizadas apenas para indicar as formas gerais; não representam ligações químicas.

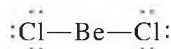
las têm a fórmula geral AB_x, em que x é um inteiro 2, 3, ... (Se $x = 1$, estamos na presença da molécula diatômica AB, a qual, por definição, é linear.) Na grande maioria dos casos, x está compreendido entre 2 e 6.

A Tabela 10.1 mostra cinco arranjos possíveis dos pares eletrônicos em torno do átomo central A. Como consequência da repulsão mútua, os pares de elétrons afastam-se o máximo possível uns dos outros. Note que a tabela mostra a disposição dos pares de elétrons, mas não a posição dos átomos que rodeiam o

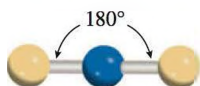
átomo central. Nas moléculas em que o átomo central não possui pares isolados, os seus pares ligantes são dispostos segundo um destes cinco arranjos. Utilizando a Tabela 10.1 como referência, vamos analisar a geometria das moléculas com as fórmulas AB_2 , AB_3 , AB_4 , AB_5 e AB_6 .

AB_2 : cloreto de berílio ($BeCl_2$)

A estrutura de Lewis do cloreto de berílio no estado gasoso é:



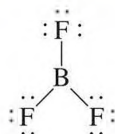
Os pares de elétrons repelem-se e, por isso, devem situar-se nos extremos opostos de uma linha reta de modo a ficarem o mais afastados possível. Assim, prevê-se que o ângulo $ClBeCl$ seja de 180° e que a molécula seja linear (ver Tabela 10.1). O modelo de “varetas e bolas” da molécula $BeCl_2$ é:



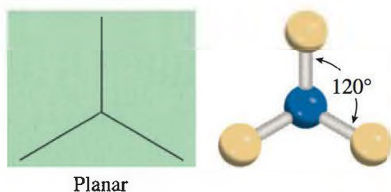
As esferas mais escuras e as mais claras representam átomos em geral.

AB_3 : trifluoreto de boro (BF_3)

O trifluoreto de boro contém três ligações covalentes ou pares ligantes. No arranjo mais estável, as três ligações BF apontam para os vértices de um triângulo equilátero com o átomo B no centro do triângulo:



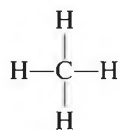
De acordo com a Tabela 10.1, a geometria de BF_3 é *triangular plana* porque os três átomos terminais estão colocados nos vértices de um triângulo equilátero, o qual é plano:



Assim, os três ângulos FBF são de 120° e os quatro átomos encontram-se no mesmo plano.

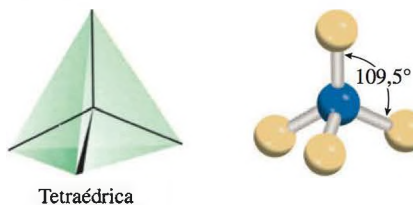
AB_4 : metano (CH_4)

A estrutura de Lewis do metano é:



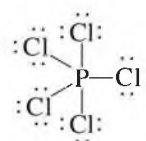
Como existem quatro pares ligantes, o CH_4 tem uma geometria tetraédrica (ver Tabela 10.1). Um *tetraedro* é um sólido geométrico com quatro faces (daí o

prefixo *tetra*), todas elas triângulos equiláteros. Em uma molécula tetraédrica, o átomo central (neste caso C) está no centro do tetraedro, e os outros quatro átomos, nos vértices. Os ângulos de ligação são todos de $109,5^\circ$.

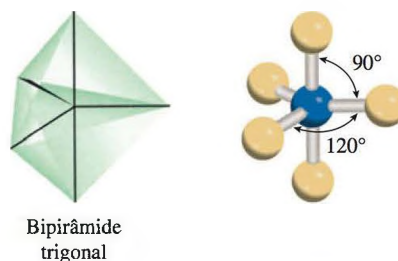


AB₅: pentacloreto de fósforo (PCl₅)

A estrutura de Lewis do pentacloreto de fósforo (no estado gasoso) é:



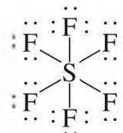
A única maneira de minimizar as forças repulsivas entre os cinco pares de elétrons ligantes é dispor as ligações PCl na forma de uma bipirâmide trigonal (ver Tabela 10.1). Uma bipirâmide trigonal é gerada ao ligar dois tetraedros por uma base triangular comum:



O átomo central (neste caso o P) está no centro do triângulo comum e os átomos que o rodeiam situam-se nos cinco vértices da bipirâmide trigonal. Os átomos que se encontram acima e abaixo do plano triangular ocupam posições *axiais* e os átomos que se encontram no plano triangular ocupam posições *equatoriais*. O ângulo entre quaisquer duas ligações equatoriais é de 120° ; o ângulo entre uma ligação axial e uma equatorial é de 90° e o ângulo entre duas ligações axiais é de 180° .

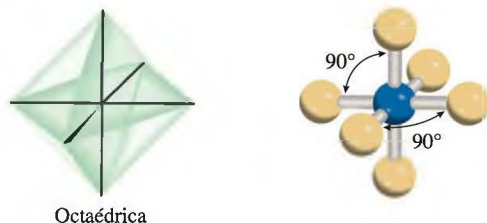
AB₆: hexafluoreto de enxofre (SF₆)

A estrutura de Lewis do hexafluoreto de enxofre é:



O arranjo mais estável dos seis pares ligantes SF é o que corresponde a um octaedro, conforme indica a Tabela 10.1. Um octaedro possui oito faces (daí o prefixo *octa*) e é gerado ao unir duas pirâmides quadrangulares pelas suas bases. O átomo central (neste caso o S) está no centro da base quadrangular e os outros átomos encontram-se nos seis vértices do octaedro. Todos os ângulos entre ligações são de 90° , exceto os formados pelas ligações entre o átomo central e

quaisquer dois átomos diametralmente opostos. Estes ângulos são de 180° . Uma vez que as seis ligações são equivalentes em uma molécula octaédrica, não é possível utilizar os termos “axial” e “equatorial” como nas moléculas com geometria de bipirâmide trigonal.



Moléculas em que o átomo central tem um ou mais pares isolados

A determinação da geometria de uma molécula é mais complexa se o átomo central possuir, além dos pares ligantes, pares isolados. Nessas moléculas há três tipos de forças repulsivas – forças repulsivas entre pares ligantes, entre pares isolados e entre pares ligantes e pares isolados. Segundo o modelo RPECV, as forças repulsivas decrescem pela seguinte ordem:

$$\begin{array}{ccccc} \text{repulsão par isolado} & > & \text{repulsão par isolado} & > & \text{repulsão par ligante} \\ \text{versus par isolado} & & \text{versus par ligante} & & \text{versus par ligante} \end{array}$$

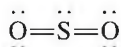
Os elétrons de um par ligante estão sob a influência das forças atrativas sobre eles exercidas pelos núcleos dos dois átomos ligados entre si. Estes elétrons possuem uma menor “distribuição espacial”, ou seja, ocupam menos espaço do que os elétrons não ligantes, associados apenas a um dado átomo. Uma vez que os elétrons não ligantes de uma molécula ocupam mais espaço, eles sofrem maior repulsão por parte dos pares isolados e dos pares ligantes vizinhos. A fim de contabilizar o número total de pares ligantes e de pares isolados, designamos as moléculas que possuem pares isolados como AB_xE_y , onde A é o átomo central, B um átomo ligado ao átomo central e E é um par isolado localizado em A. Tanto x como y são inteiros; $x = 2, 3, \dots$ e $y = 1, 2, \dots$. Assim, os valores de x e de y indicam, respectivamente, o número de átomos ao redor do átomo central e o número de pares isolados localizados no átomo central. De acordo com esta nomenclatura, a molécula mais simples será uma molécula triatômica com um par isolado localizado no átomo central e, portanto, de fórmula AB_2E .

Conforme os exemplos a seguir, na maior parte dos casos, a presença de pares isolados no átomo central dificulta a previsão precisa dos ângulos de ligação.

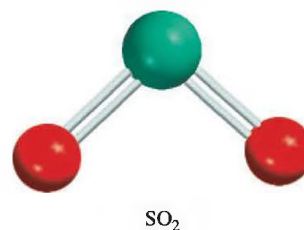
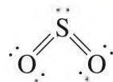
Para $x = 1$ temos uma molécula diatômica que, por definição, tem geometria linear.

AB_2E : dióxido de enxofre (SO_2)

A estrutura de Lewis do dióxido de enxofre é



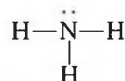
Como o modelo RPECV trata as ligações duplas como se fossem ligações simples, a molécula de SO_2 pode ser vista tendo três pares de elétrons no átomo central de S. Destes, dois são pares ligantes e um é um par isolado. Consultando a Tabela 10.1, concluímos que o arranjo global dos três pares de elétrons é triangular plano. No entanto, como um dos pares de elétrons é não ligante, a molécula de SO_2 apresenta forma “angular” (ou em V).



Como a repulsão par isolado-par ligante é maior que a repulsão par ligante-par ligante, as duas ligações enxofre-oxigênio aproximam-se ligeiramente e o ângulo OSO fica menor que 120° .

AB₃E: amônia (NH₃)

A molécula de amônia possui três pares ligantes e um par isolado:



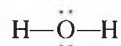
Conforme a Tabela 10.1, o arranjo global de quatro pares de elétrons é tetraédrico. Mas, como na molécula de NH₃ um dos pares de elétrons é um par isolado, a geometria resultante para a molécula de NH₃ é em pirâmide trigonal (assim chamada porque é semelhante a uma pirâmide, com o átomo N no seu vértice). Como o par isolado repele mais fortemente os pares de ligantes do que estes se repelem entre si, os três pares ligantes NH aproximam-se uns dos outros:



Como consequência, o ângulo HNH na molécula de amônia é menor que o ângulo tetraédrico ideal de $109,5^\circ$ (Figura 10.1).

AB₂E₂: água (H₂O)

Uma molécula de água contém dois pares de elétrons ligantes e dois pares isolados:



O arranjo espacial global dos quatro pares de elétrons da molécula de água é tetraédrico, tal como na amônia. Ao contrário da amônia, a água possui dois pares isolados no átomo central de O. Estes pares isolados tendem a afastar-se tanto quanto possível um do outro. Consequentemente, os dois pares ligantes O—H

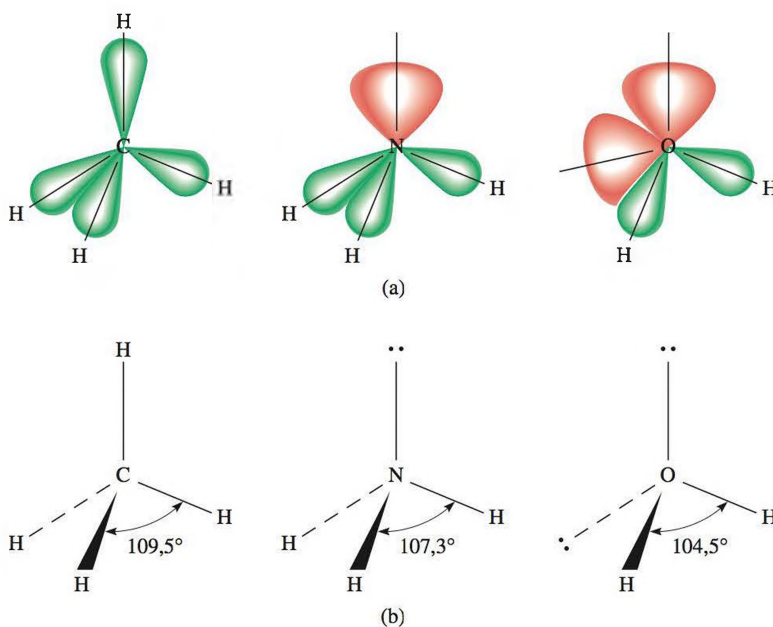


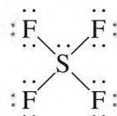
Figura 10.1 (a) Tamanhos relativos dos pares ligantes e dos pares não ligantes em CH₄, NH₃ e H₂O. (b) Ângulos de ligação em CH₄, NH₃ e H₂O. Note que as linhas tracejadas representam ligações atrás do plano do papel, as linhas em forma de cunha representam ligações à frente do plano do papel e as linhas contínuas representam ligações no plano do papel.

aproximam-se e podemos prever um maior desvio do ângulo tetraédrico ideal do que no caso do NH_3 . Conforme a Figura 10.1, o ângulo HOH é de $104,5^\circ$. A geometria de H_2O é angular (ou em forma de V):

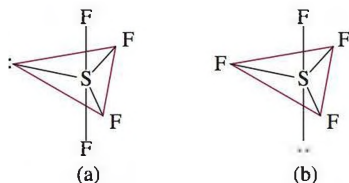


AB₄E: tetrafluoreto de enxofre (SF₄)

A estrutura de Lewis de SF₄ é:

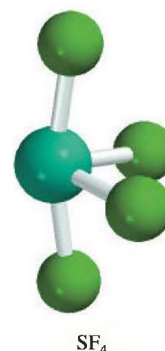


O átomo central de enxofre possui cinco pares de elétrons cujo arranjo espacial, de acordo com a Tabela 10.1, é bipiramidal trigonal. Contudo, na molécula de SF₄ um destes pares de elétrons é um par isolado, de modo que a molécula deve ter uma das seguintes geometrias:



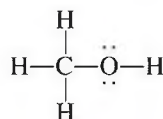
Em (a), o par isolado ocupa uma posição equatorial, e em (b), uma posição axial. A posição axial tem três pares vizinhos a 90° e um a 180° , enquanto a posição equatorial tem dois pares vizinhos a 90° e outros dois a 120° . A repulsão é menor em (a) e esta é de fato a estrutura que se observa experimentalmente. Esta estrutura também é, por vezes, considerada um tetraedro distorcido (ou uma gangorra, se a observarmos após uma rotação de 90° para a direita). Os ângulos entre o S e cada um dos átomos de F axiais são de 173° e os ângulos entre o S e os átomos de F equatoriais são de 102° .

A Tabela 10.2 mostra as geometrias de moléculas simples em que o átomo central possui um ou mais pares isolados, incluindo algumas moléculas que não discutimos.



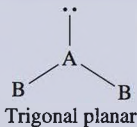
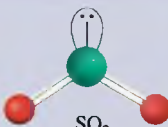
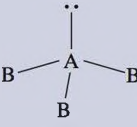
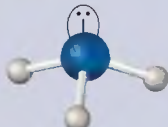
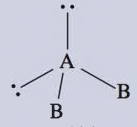
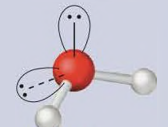
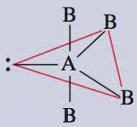
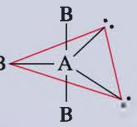
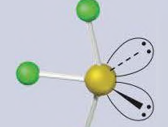
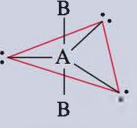
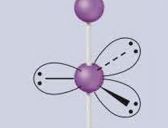
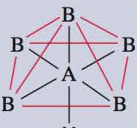
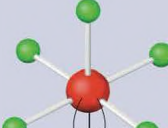
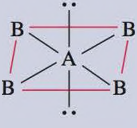
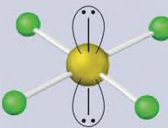
Geometria de moléculas com mais de um átomo central

Até aqui discutimos apenas a geometria de moléculas com um único átomo central. Na maior parte dos casos, é difícil definir a geometria global de moléculas que possuam mais de um átomo central. Muitas vezes, só conseguimos descrever a forma da molécula em torno de cada um dos seus átomos centrais. Consideremos, por exemplo, a molécula de metanol, CH_3OH , cuja estrutura de Lewis é:



Os dois átomos centrais (ou não terminais) no metanol são C e O. Podemos afirmar que os três pares CH e o par CO, todos pares ligantes, estão tetraedricamente dispostos em torno do átomo C. Os ângulos HCH e OCH são de cerca de 109° . O átomo de O é equivalente ao que existe na molécula de água pois tam-

Tabela 10.2 Geometria de moléculas e íons simples em que o átomo central tem um ou mais pares isolados

Tipo de molécula	Número total de pares de elétrons	Número de pares ligantes	Número de pares isolados	Distribuição espacial dos pares de elétrons*	Geometria molecular	Exemplos
AB_2E	3	2	1	 Trigonal planar	Angular	 SO_2
AB_3E	4	3	1	 Tetraédrica	Piramidal trigonal	 NH_3
AB_2E_2	4	2	2	 Tetraédrica	Angular	 H_2O
AB_4E	5	4	1	 Bipiramidal trigonal	Tetraédrica distorcida (ou gangorra)	 SF_4
AB_3E_2	5	3	2	 Bipiramidal trigonal	Em formato de T	 ClF_3
AB_2E_3	5	2	3	 Bipiramidal trigonal	Linear	 I_3^-
AB_5E	6	5	1	 Octaédrica	Piramidal quadrada	 BrF_5
AB_4E_2	6	4	2	 Octaédrica	Quadrado planar	 XeF_4

* As linhas tracejadas são utilizadas para mostrar as formas gerais, e não as ligações.

bém possui dois pares isolados e dois pares ligantes. Assim, a parte HOC da molécula é angular e o ângulo HOC é aproximadamente igual a 105° (Figura 10.2).

Regras de aplicação do modelo RPECV

Depois de estudar as geometrias das moléculas divididas em duas categorias (átomo central com e sem pares isolados), vamos considerar agora algumas regras úteis para a aplicação do modelo RPECV a todos os tipos de moléculas:

1. Escreva a estrutura de Lewis da molécula, considerando apenas os pares de elétrons em torno do átomo central (ou seja, do átomo que está ligado a mais de um átomo).
2. Conte o número de elétrons ao redor do átomo central (pares ligantes e pares isolados). Trate as duplas e triplas ligações como se fossem ligações simples. Consulte a Tabela 10.1 para prever o arranjo espacial dos pares de elétrons.
3. Utilize as Tabelas 10.1 e 10.2 para prever a geometria da molécula.
4. Ao prever ângulos de ligação, note que a repulsão entre um par isolado e outro par isolado ou entre um par isolado e um par ligante é maior que a repulsão entre dois pares ligantes. Lembre-se de que, em geral, não é fácil prever com precisão os valores dos ângulos de ligação quando o átomo central possui um ou mais pares isolados.

O modelo RPECV permite prever com alguma segurança as geometrias de inúmeras estruturas moleculares. Os químicos recorrem ao modelo RPECV pela sua simplicidade. Embora existam alguns questionamentos teóricos sobre o fato da “repulsão entre pares de elétrons” ser o que realmente determina a geometria das moléculas, pode-se afirmar que esta hipótese conduz a previsões úteis e confiáveis. Neste nível de estudo da química, não precisamos exigir mais. O Exemplo 10.1 ilustra a aplicação do modelo RPECV.

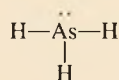
Exemplo 10.1

Utilize o modelo RPECV para prever a geometria das seguintes moléculas e íons: (a) AsH_3 , (b) OF_2 , (c) AlCl_4^- , (d) I_3^- , (e) C_2H_4 .

Estratégia A sequência de etapas para determinar uma geometria molecular é:

Desenhar a estrutura de Lewis	→	Determinar a distribuição espacial dos pares de elétrons	→	Determinar a distribuição espacial dos pares ligantes	→	Determinar a geometria com base nos pares ligantes
-------------------------------------	---	---	---	--	---	---

Resolução (a) A estrutura de Lewis do AsH_3 é:



Há quatro pares de elétrons em torno do átomo central, logo, a sua distribuição espacial é tetraédrica (ver Tabela 10.1). Lembre-se de que a geometria de uma molécula é determinada apenas pela distribuição espacial dos átomos (de As e H, neste caso). Portanto, removendo o par isolado, ficamos com três pares ligantes e uma geometria piramidal trigonal, tal como em NH_3 . Embora não possamos prever com exatidão o ângulo HAsH , sabemos que ele é menor que $109,5^\circ$, porque a repulsão entre os pares ligantes das ligações $\text{As}-\text{H}$ e o par isolado em As é maior que a repulsão entre os pares ligantes.

(Continua)

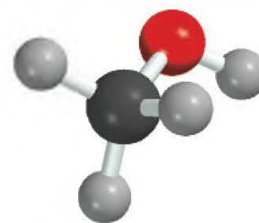
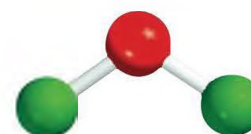


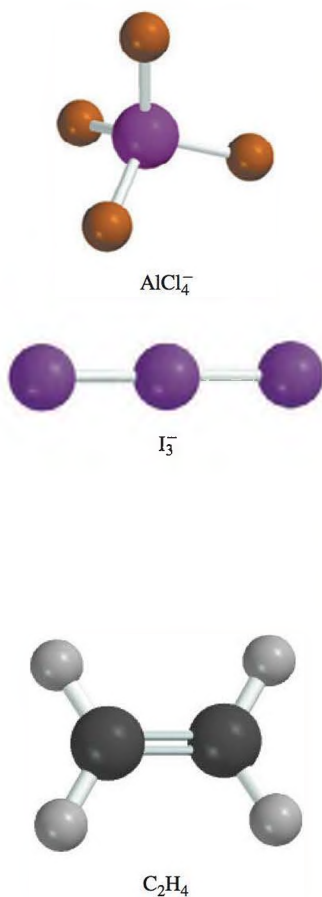
Figura 10.2 Geometria de CH_3OH .



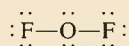
AsH_3



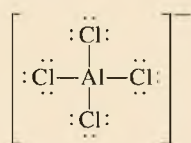
OF_2



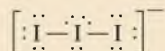
(Continuação)

(b) A estrutura de Lewis de OF_2 é

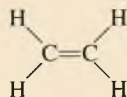
Há quatro pares de elétrons em torno do átomo central, logo, a sua distribuição espacial é tetraédrica (ver Tabela 10.1). Lembre-se de que a geometria de uma molécula é determinada apenas pela distribuição espacial dos átomos (de O e de F, neste caso). Portanto, removendo os dois pares isolados, ficamos com dois pares ligantes e uma geometria angular, tal como na H_2O . Embora não possamos prever com exatidão o ângulo FOF , sabemos que ele deve ser menor que $109,5^\circ$, porque a repulsão entre os pares ligantes das ligações O—F e os pares isolados em O é maior que a repulsão entre os pares ligantes.

(c) A estrutura de Lewis de AlCl_4^- é

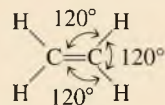
Há quatro pares de elétrons em torno do átomo central, logo, a sua distribuição espacial é tetraédrica. Uma vez que não há pares isolados no átomo central, esta deverá ser também a distribuição espacial dos pares ligantes. Assim, AlCl_4^- tem uma geometria tetraédrica com todos os ângulos ClAlCl iguais a $109,5^\circ$.

(d) A estrutura de Lewis de I_3^- é

Há cinco pares de elétrons em torno do átomo central de I, logo, a sua distribuição espacial é bipirâmida trigonal. Dos cinco pares de elétrons, três são pares isolados e dois são pares ligantes. Lembre-se de que os pares isolados ocupam preferencialmente as posições equatoriais em uma bipirâmide trigonal (ver Tabela 10.2). Portanto, removendo os pares isolados, ficamos com uma geometria linear para I_3^- , isto é, com os três átomos de I em uma linha reta.

(e) A estrutura de Lewis de C_2H_4 é

No modelo RPECV, a ligação $\text{C}=\text{C}$ é tratada como se fosse uma ligação simples. Como há três pares de elétrons ao redor de cada átomo de C e não há pares isolados, a distribuição espacial dos três pares ligantes em torno de cada átomo de C deverá ser trigonal planar como em BF_3 , discutido anteriormente. Assim, prevê-se que os ângulos de ligação em C_2H_4 sejam todos de 120° .

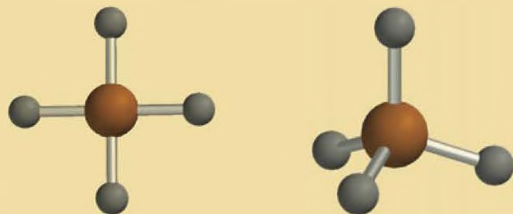


Comentário (1) O íon I_3^- é uma das poucas estruturas em que o ângulo de ligação (180°) pode ser previsto com precisão apesar de o átomo central possuir pares ligantes. (2) Em C_2H_4 , os seis átomos ficam no mesmo plano. O modelo RPECV não prevê a geometria plana global, mas veremos mais adiante por que a molécula é plana. Na verdade, os ângulos são próximos, mas não iguais, a 120° porque as ligações não são todas equivalentes entre si.

Exercício Utilize o modelo RPECV para prever a geometria de (a) SiBr_4 , (b) CS_2 e (c) NO_3^- .

Revisão de conceitos

Qual das seguintes geometrias promove maior estabilidade para o hidreto de estanho(IV) (SnH_4)?

**10.2 Momentos de dipolo**

Na Seção 9.5 aprendemos que o fluoreto de hidrogênio é um composto covalente com uma ligação polar. Há um deslocamento da densidade eletrônica do H para o F por este ser mais eletronegativo do que o átomo de H (ver Figura 9.4). A direção do deslocamento da densidade eletrônica é representada por uma seta cruzada ($\rightarrow$) sobre a estrutura de Lewis. Por exemplo,



A consequente separação de cargas pode ser representada por



onde δ (delta) significa uma carga parcial. A separação de cargas pode ser confirmada em um campo elétrico (Figura 10.3). Quando se liga o campo, as moléculas de HF orientam os seus centros de carga negativa na direção da placa positiva e os seus centros de carga positiva na direção da placa negativa. Este alinhamento das moléculas pode ser detectado experimentalmente.

Uma medida quantitativa da polaridade de uma ligação é o seu **momento de dipolo** (μ), definido como o *produto da carga Q pela distância r entre as cargas*:

$$\mu = Q \times r \quad (10.1)$$

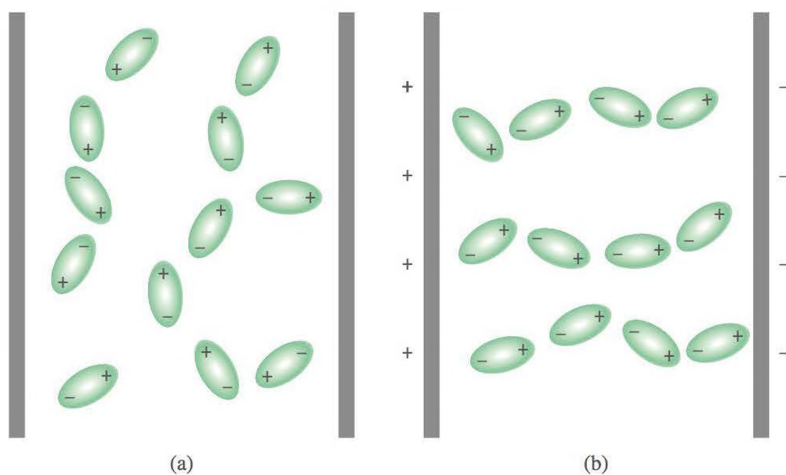
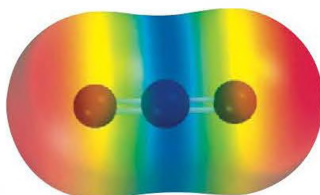


Figura 10.3 Comportamento de moléculas polares (a) na ausência e (b) na presença de um campo elétrico externo. As moléculas apolares não são afetadas por um campo elétrico.

Em uma molécula diatômica como HF, a carga Q é igual, em módulo, a δ^+ e δ^- .

➡ Animação
Polaridade molecular

➡ Animação
Influência da forma na polaridade



Cada ligação carbono-oxigênio é polar, com a densidade eletrônica deslocada para o átomo de oxigênio mais eletronegativo. Contudo, a geometria linear da molécula faz os momentos das duas ligações se anularem.

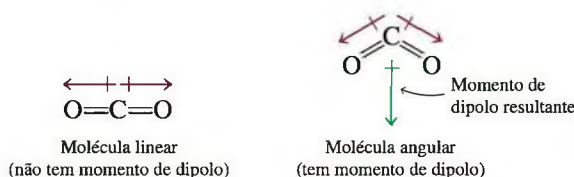
O modelo RPECV prevê que a molécula CO_2 é linear.

Para manter a neutralidade elétrica, as cargas em ambas as extremidades de uma molécula diatômica eletricamente neutra têm de ser iguais em magnitude e de sinais contrários. Contudo, na Equação (10.1), Q refere-se apenas ao módulo da carga e não ao seu sinal, de modo que μ é sempre positivo. Os momentos de dipolo são sempre expressos em unidades debye (D), assim chamadas em homenagem a Peter Debye¹. O fator de conversão é

$$1 \text{ D} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

onde C representa coulomb e m, metro.

As moléculas diatômicas que contêm átomos de elementos *diferentes* (por exemplo, HCl, CO e NO) *têm momentos de dipolo* e são chamadas de **moléculas polares**. As moléculas diatômicas que contêm átomos do *mesmo* elemento (por exemplo, H_2 , F_2 e O_2) são exemplos de **moléculas apolares** porque *não têm momentos de dipolo*. Para uma molécula constituída por três ou mais átomos, a existência ou não de momento de dipolo depende não só da polaridade das ligações, mas também da geometria molecular. Mesmo que existam ligações polares, não é obrigatório que a molécula possua momento de dipolo. O dióxido de carbono (CO_2), por exemplo, é uma molécula triatômica, de modo que a sua geometria é linear ou angular:



As setas mostram o deslocamento da nuvem eletrônica do átomo menos eletronegativo de carbono para o átomo mais eletronegativo de oxigênio. Em ambos os casos, o momento de dipolo da molécula é o resultado da composição dos *dois momentos de ligação*, isto é, os momentos de *dipolo* individuais das ligações polares $\text{C}=\text{O}$. O momento de dipolo de uma ligação é uma *grandeza vetorial*, isto é, ela possui um módulo e uma direção. Assim, o momento de dipolo determinado experimentalmente para uma molécula é igual à soma vetorial dos momentos das ligações. Em CO_2 , os dois momentos de dipolo das ligações são iguais em módulo e, uma vez que em uma molécula de CO_2 linear eles apontam em direções opostas, a sua soma ou o momento de dipolo resultante será zero. Por outro lado, se a molécula de CO_2 tiver uma geometria angular, os dois momentos das ligações reforçam-se parcialmente, de modo que a molécula terá momento de dipolo. Verifica-se experimentalmente que a molécula de dióxido de carbono não tem momento de dipolo. Logo, concluímos que a molécula de dióxido de carbono é linear. A natureza linear da molécula de dióxido de carbono foi confirmada por outras medidas experimentais.

Consideremos agora as moléculas de NH_3 e de NF_3 representadas na Figura 10.4. Em ambos os casos, o átomo central de N possui um par isolado cujo “momento de dipolo de ligação” aponta na direção oposta a de N. Sabemos a partir da Figura 9.5 que N é mais eletronegativo que o H e que o F é mais eletronegativo que N. Então, o deslocamento da densidade eletrônica em NH_3 verifica-se na direção de N, o que vai contribuir para um maior momento de dipolo da molécula. Já os momentos das ligações NF estão em direção oposta a N e, no seu conjunto, sobrepõem-se à contribuição do par isolado para o momento de dipolo. Deste modo, o momento de dipolo resultante em NH_3 é maior que em NF_3 .

¹ Peter Joseph William Debye (1884-1966). Físico e químico americano de origem holandesa. Debye contribuiu significativamente para o estudo da estrutura molecular, da química dos polímeros, da análise por raios X e das soluções eletrolíticas. Foi-lhe atribuído o prêmio Nobel de Química em 1936.

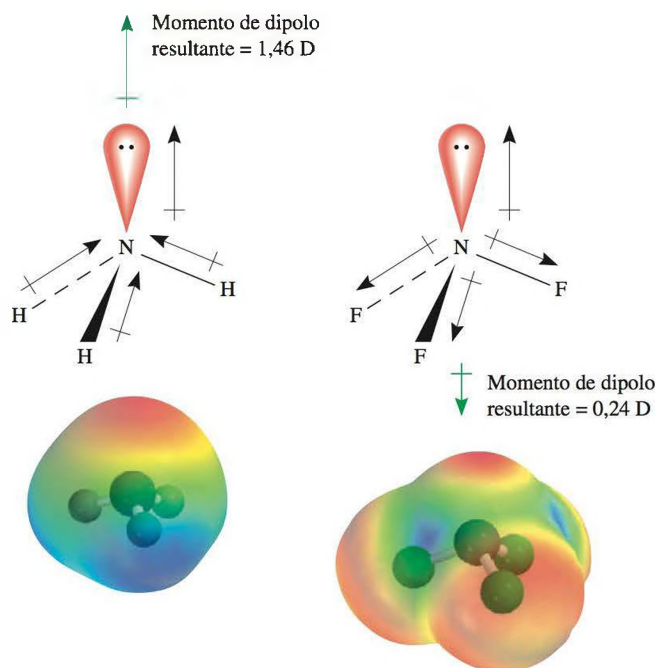
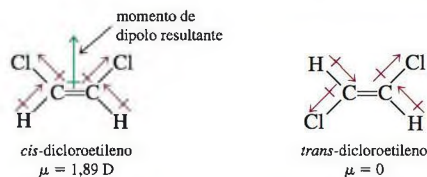


Figura 10.4 Momentos de dipolo de ligações químicas e momentos de dipolo resultantes nas moléculas de NH_3 e NF_3 . Os mapas de potencial eletrostático mostram a distribuição da nuvem eletrônica nestas moléculas.

Os momentos de dipolo podem ser utilizados para distinguir entre moléculas que tenham a mesma fórmula mas diferentes estruturas. Por exemplo, as duas moléculas seguintes existem, têm a mesma fórmula molecular ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) e o mesmo número e tipo de ligações, mas diferentes estruturas moleculares:

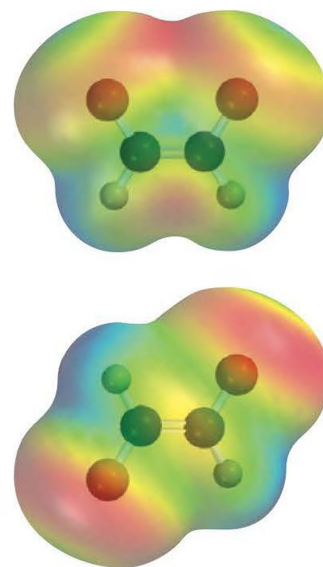


Como a molécula de *cis*-dicloroetileno é polar e a de *trans*-dicloroetileno não, podemos distingui-las facilmente medindo os seus momentos de dipolo. Além disso, como veremos no próximo capítulo, as forças intermoleculares são parcialmente determinadas pelos momentos de dipolo das moléculas. Na Tabela 10.3 são apresentados os momentos de dipolo de algumas moléculas polares.

O Exemplo 10.2 mostra como podemos prever o momento de dipolo de uma molécula a partir do conhecimento da sua geometria.

Tabela 10.3 Momentos de dipolo de algumas moléculas polares

Molécula	Geometria	Momento de dipolo (D)
HF	Linear	1,92
HCl	Linear	1,08
HBr	Linear	0,78
HI	Linear	0,38
H_2O	Angular	1,87
H_2S	Angular	1,10
NH_3	Piramidal trigonal	1,46
SO_2	Angular	1,60



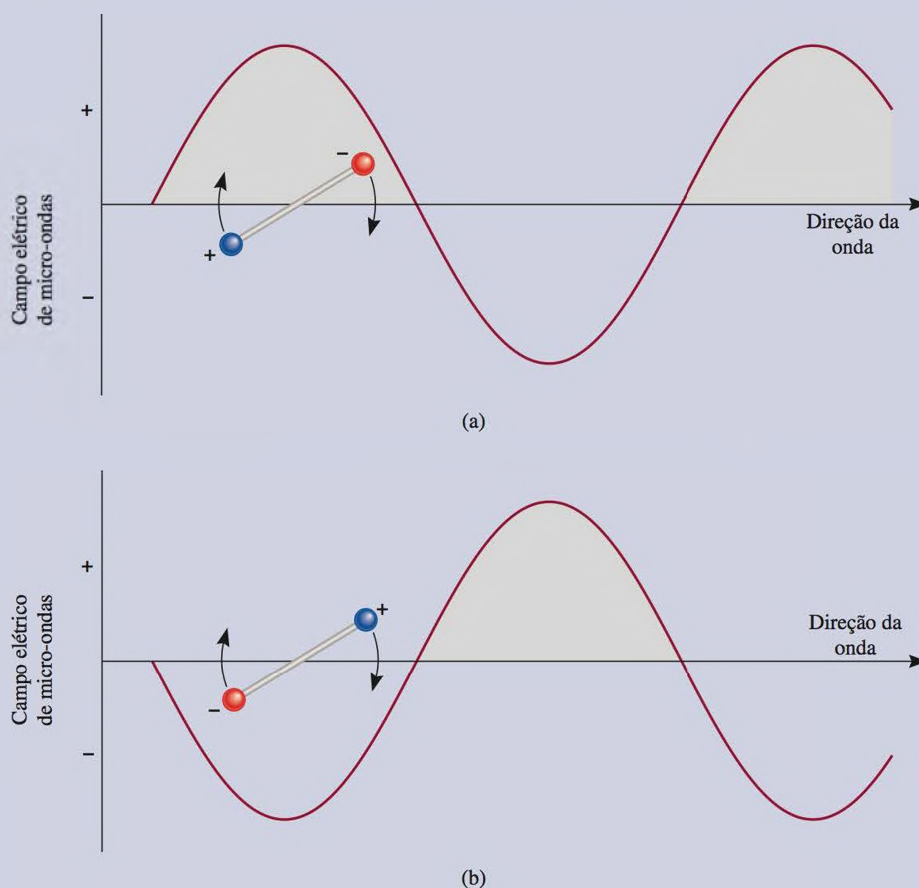
No *cis*-dicloroetileno (topo), os momentos de dipolo reforçam-se um ao outro e a molécula é polar. O oposto é verdadeiro para o *trans*-dicloroetileno e a molécula é apolar.



Fornos de micro-ondas – momentos de dipolo em ação

Nos últimos 40 anos, o forno de micro-ondas tornou-se um aparelho onipresente. A tecnologia de micro-ondas possibilita descongelar e cozinhar os alimentos muito mais rápido do que os aparelhos convencionais. Como os micro-ondas aquecem os alimentos tão rapidamente?

No Capítulo 7 vimos que as micro-ondas são uma forma de radiação eletromagnética (ver Figura 7.3). As micro-ondas são geradas por um magnetron inventado durante a Segunda Guerra Mundial quando a tecnologia dos radares estava em desenvolvimento. O magnetron é uma cavidade



Interação entre o componente de campo elétrico da micro-onda e uma molécula polar. (a) O polo negativo do dipolo segue a propagação da onda (a região positiva) e roda no sentido horário. (b) Se, após a molécula ter rodado para a nova posição, a radiação também tiver avançado para o seu próximo ciclo, o polo positivo do dipolo se moverá para a região negativa da onda e o polo negativo será puxado para cima. Assim, a molécula rodará mais rapidamente. Tal interação não pode ocorrer com moléculas apolares.

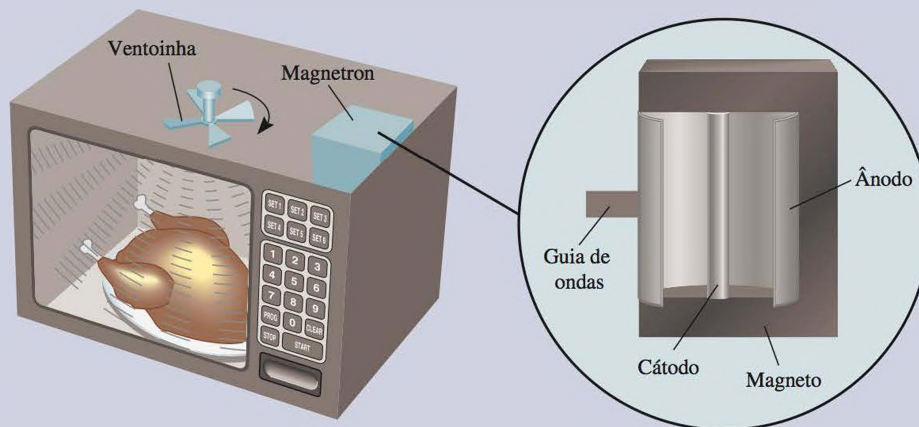
cilíndrica encaixada em um magneto em forma de ferradura. No centro do cilindro está um cátodo em forma de vareta. As paredes do cilindro atuam como um ânodo. Quando aquecido, o cátodo emite elétrons que se encaminham para o ânodo. O campo magnético obriga os elétrons a percorrer uma trajetória circular. Este movimento de partículas carregadas gera micro-ondas que, para cozinhar, são ajustadas para uma frequência de 2,45 GHz ($2,45 \times 10^9$ Hz). Um “guia de ondas” dirige as micro-ondas para o forno. As lâminas de uma ventoinha refletem as micro-ondas para todas as partes do forno.

Em um forno de micro-ondas, a ação de cozimento advém da interação entre o componente de campo elétrico da radiação e as moléculas polares – na sua maioria de água – dos alimentos. Todas as moléculas rodam à temperatura ambiente. Se a frequência da radiação e a da rotação das moléculas forem iguais, haverá transferência de energia das micro-ondas para as moléculas polares. Como resultado, a molécula rodará mais rapidamente. Isto é o que acontece em um gás. No estado condensado (por exemplo, nos alimentos), a molécula não pode rodar livremente. No entanto, ela sofre uma torção (uma força que causa rotação) que tende a alinhar o seu momento de dipolo com o campo oscilante da micro-onda. Consequentemente, há fricção entre as moléculas, o que vai causar o aquecimento dos alimentos.

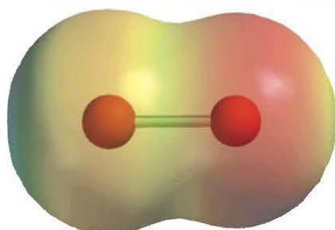
A razão pela qual um forno de micro-ondas cozinha os alimentos tão rapidamente é que a radiação não é absorvida

pelas moléculas apolares e consegue assim atingir simultaneamente diferentes partes dos alimentos. (Dependendo da quantidade de água presente, as micro-ondas podem penetrar nos alimentos até uma profundidade de alguns centímetros.) Em um forno convencional, o calor só pode atingir o centro dos alimentos por condução (isto é, por transferência de calor das moléculas de ar quente para as moléculas das camadas superficiais dos alimentos que estão a uma temperatura mais baixa), o que é um processo muito lento.

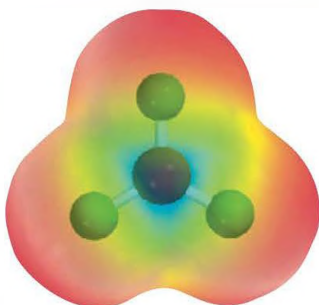
Os seguintes pontos são relevantes para o funcionamento de um forno de micro-ondas. Os plásticos e os vidros Pyrex não possuem moléculas polares, de modo que não são afetados pelas micro-ondas. (Além do isopor, há plásticos que não podem ser utilizados com micro-ondas porque derretem com o calor dos alimentos.) Os metais refletem as micro-ondas blindando os alimentos e devolvendo ao emissor de micro-ondas tanta energia que acabam por saturá-lo. Como as micro-ondas podem induzir uma corrente elétrica no metal, talvez saltem faíscas entre o contentor e o fundo ou as paredes do forno. Finalmente, embora as moléculas de água no gelo estejam fixas e não possam rodar, frequentemente descongelamos alimentos em um forno de micro-ondas. Isto porque, à temperatura ambiente, rapidamente se forma um filme líquido à superfície dos alimentos congelados e as moléculas móveis deste filme podem absorver radiação e iniciar o processo de descongelamento.



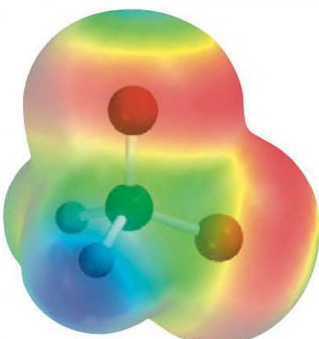
Forno de micro-ondas. As micro-ondas geradas pelo magnetron são refletidas em todas as direções pelas lâminas rotatórias da ventoinha.



Mapa de potencial eletrostático do BrCl mostrando que a densidade eletrônica se desloca para o átomo de Cl.



Mapa de potencial eletrostático mostrando que a densidade eletrônica está simetricamente distribuída na molécula de BF_3 .



Mapa de potencial eletrostático de CH_2Cl_2 . A densidade eletrônica está deslocada para os átomos eletronegativos de Cl.

Problemas semelhantes: 10.21, 10.22, 10.23.

Exemplo 10.2

Preveja se cada uma das seguintes moléculas possui momento de dipolo: (a) BrCl , (b) BF_3 (triangular plana), (c) CH_2Cl_2 (tetraédrica).

Estratégia Lembre-se de que o momento de dipolo de uma molécula depende não só da diferença de eletronegatividades entre os seus elementos, mas também da sua geometria. Uma molécula pode possuir ligações polares (se os átomos que se ligam têm eletronegatividades diferentes), mas não ter momento de dipolo se tiver uma geometria altamente simétrica.

Solução (a) Como o cloro de bromo é diatômico, ele tem geometria linear. Como o cloro é mais eletronegativo do que o bromo (ver Figura 9.5), o BrCl é polar, com o cloro como polo negativo.



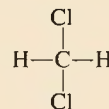
Consequentemente, a molécula possui momento de dipolo. De fato, todas as moléculas diatômicas contendo elementos diferentes possuem um momento de dipolo.

(b) O flúor é mais eletronegativo que o boro, assim, cada ligação $\text{B}-\text{F}$ em BF_3 (trifluoreto de boro) é polar e os três momentos das ligações são iguais. Contudo, a simetria de uma geometria triangular plana implica que os três momentos das ligações se cancelem entre si:

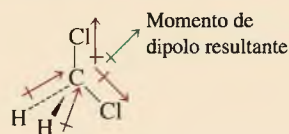


Uma analogia com esta situação é a de um objeto que seja puxado nas três direções dos momentos de dipolo das ligações. Se as forças se igualarem, o objeto não se moverá. Consequentemente, BF_3 não tem momento de dipolo, logo, é uma molécula apolar.

(c) A estrutura de Lewis de CH_2Cl_2 (diclorometano) é



Esta molécula é semelhante a CH_4 , pois ambas possuem uma estrutura tetraédrica. No entanto, como nem todas as ligações são iguais, há na molécula três ângulos de ligação diferentes: HCH , HCCl e ClCCl . Estes ângulos de ligação têm valores próximos, mas não iguais, a $109,5^\circ$. Como o cloro é mais eletronegativo que o carbono, o qual, por sua vez, é mais eletronegativo que o hidrogênio, os momentos de dipolo das ligações não se anulam e a molécula possui momento de dipolo:



Assim, CH_2Cl_2 é uma molécula polar.

Exercício A molécula de AlCl_3 possui momento de dipolo?

Revisão de conceitos

O dióxido de carbono tem uma geometria linear e é apolar. No entanto, sabemos que a molécula executa movimentos de flexão e de estiramento que criam um momento de dipolo. Como você conciliaria estas duas descrições conflitantes do CO_2 ?

10.3 Teoria da ligação de valência

O modelo RPECV, baseado principalmente nas estruturas de Lewis, é um método relativamente simples e direto de prever a geometria das moléculas. Mas, conforme salientado anteriormente, a teoria da ligação química de Lewis não explica com clareza por que se formam as ligações químicas. O estabelecimento de uma relação entre a formação de uma ligação covalente e o emparelhamento de elétrons foi um passo dado na direção certa, embora insuficiente. Por exemplo, a teoria de Lewis descreve essencialmente da mesma forma a ligação simples entre os átomos de hidrogênio na molécula H_2 e entre os átomos de F em F_2 – como o emparelhamento de dois elétrons. No entanto, estas duas moléculas possuem entalpias de dissociação e comprimentos de ligação bastante diferentes (436,4 kJ/mol e 74 pm para H_2 e 150,6 kJ/mol e 142 pm para F_2). Estes e muitos outros fatos não podem ser explicados pela teoria de Lewis. Para uma explicação mais completa do processo de formação de ligações químicas é necessário recorrer à mecânica quântica. De fato, o estudo das ligações químicas pela mecânica quântica também é um meio para compreender a geometria molecular.

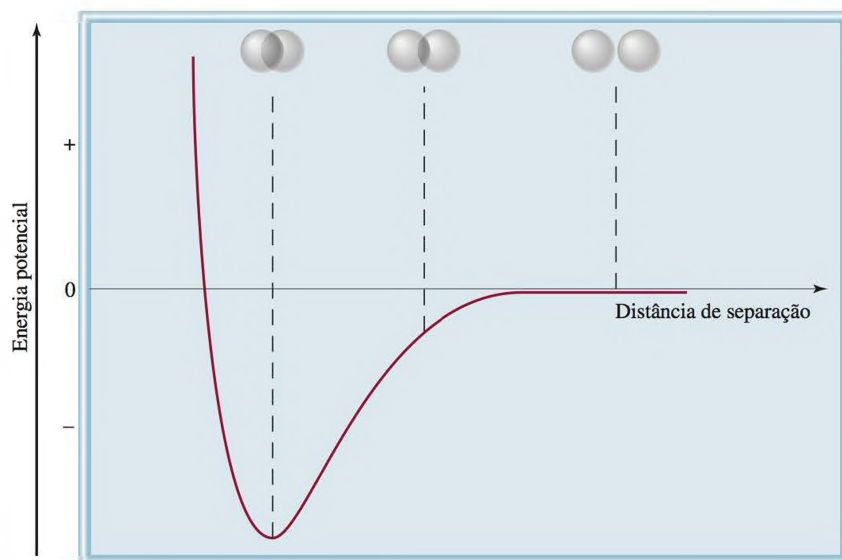
Atualmente, a mecânica quântica utiliza duas teorias para descrever a formação da ligação covalente e a estrutura eletrônica das moléculas. A *teoria da ligação de valência* (TLV) pressupõe que os elétrons em uma molécula ocupam orbitais atômicos dos átomos individuais. Ela permite reter uma imagem individual dos átomos que participam da formação das ligações. A segunda teoria, chamada *teoria dos orbitais moleculares* (TOM), pressupõe a formação de orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos. Embora nenhuma destas teorias explique completamente todos os aspectos das ligações químicas, cada uma delas tem dado a sua contribuição para a nossa compreensão de muitas propriedades moleculares observadas.

Começamos a nossa discussão sobre a teoria da ligação de valência considerando a formação de uma molécula de H_2 a partir de dois átomos de H. A teoria de Lewis descreve a ligação $H-H$ como o emparelhamento dos dois elétrons dos átomos de H. De acordo com a teoria da ligação de valência, a ligação covalente $H-H$ forma-se devido à *sobreposição* dos dois orbitais atômicos $1s$ dos átomos de H. Quando nos referimos à sobreposição queremos dizer que os dois orbitais partilham uma região comum no espaço.

O que acontece aos dois átomos de H à medida que se aproximam um do outro para formar uma ligação? No início, quando os dois átomos estão bastante afastados, não há interação. Dizemos então que a energia potencial deste sistema (isto é, dos dois átomos de H) é zero. À medida que os átomos se aproximam um do outro, cada elétron começa a ser atraído pelo núcleo do outro átomo; ao mesmo tempo, os elétrons começam a repelir-se entre si, tal como acontece com os núcleos. Enquanto os átomos ainda se encontram separados, a atração é mais forte do que a repulsão e a energia potencial do sistema *diminui* (isto é, torna-se negativa) à medida que os átomos vão se aproximando (Figura 10.5). Esta tendência mantém-se até a energia potencial atingir um valor mínimo. Neste ponto, quando o sistema tem a energia potencial mínima, atinge-se a sua maior estabilidade. Esta condição corresponde a uma sobreposição significativa dos orbitais $1s$ e à formação de uma molécula estável de H_2 . Se a distância entre os núcleos diminuísse ainda mais, a energia potencial aumentaria abruptamente e se tornaria positiva como resultado do aumento das repulsões elétron-elétron e núcleo-núcleo. De acordo com a lei de conservação de energia, a diminuição da energia potencial devido à formação da molécula de H_2 tem de ser acompanhada pela liberação de energia. Experimentalmente, verifica-se que à medida que se forma a molécula de H_2 a partir de dois átomos de H, calor vai sendo liberado. O inverso também é verdadeiro. É necessário fornecer energia à molécula para quebrar uma ligação $H-H$. A Figura 10.6 mostra outra visão da formação de uma molécula de H_2 .

Lembre-se de que a energia potencial de um objeto depende da sua posição espacial.

Figura 10.5 Variação da energia potencial de dois átomos de H em função da distância entre os seus núcleos. No ponto de energia potencial mínima, a molécula H_2 está no seu estado mais estável e o comprimento de ligação é 74 pm. As esferas representam os orbitais 1s.



Concluimos que a teoria da ligação de valência fornece uma imagem mais clara da formação das ligações químicas do que a teoria de Lewis. A teoria da ligação de valência afirma que se forma uma molécula estável a partir dos átomos reagentes quando a energia potencial do sistema atingir um mínimo; a teoria

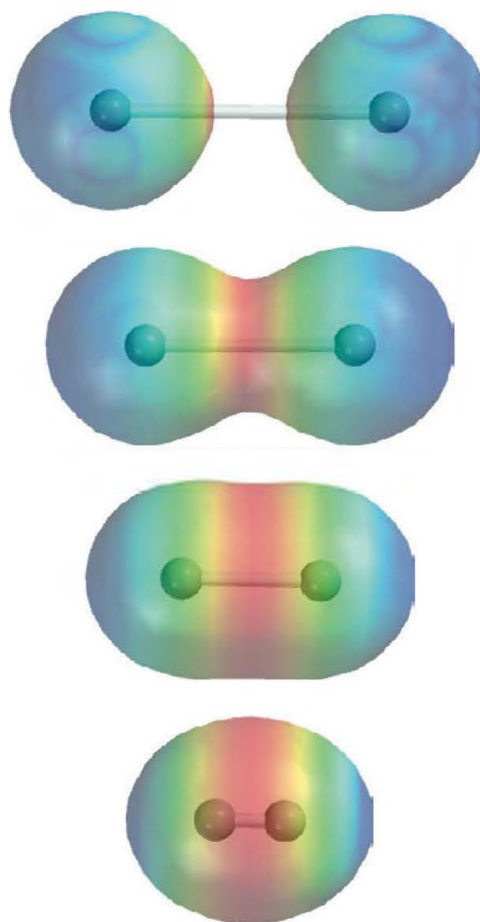


Figura 10.6 De cima para baixo: à medida que dois átomos de H se aproximam entre si, os seus orbitais 1s começam a interagir e cada elétron começa a sentir a atração do outro próton. Gradualmente, a densidade eletrônica aumenta na região internuclear (cor vermelha). Finalmente, forma-se uma molécula estável de H_2 quando a distância internuclear é de 74 pm.

de Lewis ignora as mudanças energéticas que ocorrem durante a formação de ligações químicas.

O conceito de sobreposição de orbitais atômicos aplica-se igualmente bem a outras moléculas diatômicas que não H_2 . Assim, forma-se uma molécula estável de F_2 quando os dois orbitais $2p$ (que contêm elétrons desemparelhados) de dois átomos de F se sobrepõem no espaço para formar uma ligação covalente. Do mesmo modo, a formação da molécula HF pode ser explicada pela sobreposição do orbital $1s$ de H ao orbital $2p$ de F. Em cada caso, a TLV dá conta das variações de energia potencial à medida que varia a distância entre os átomos envolvidos na ligação. Uma vez que os orbitais envolvidos não são do mesmo tipo em todos os casos, podemos perceber por que as entalpias e os comprimentos de ligação podem ser diferentes nas moléculas H_2 , F_2 e HF. Conforme mencionado anteriormente, a teoria de Lewis trata *todas* as ligações covalentes do mesmo modo e não explica as diferenças existentes entre elas.

O diagrama orbital do átomo de F é apresentado na página 308.

Revisão de conceitos

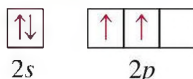
Compare as teorias de ligação química: teoria de Lewis e teoria da ligação de valência.

10.4 Hibridização de orbitais atômicos

O conceito de sobreposição de orbitais atômicos aplica-se também a moléculas poliatômicas. Contudo, para que um esquema de formação de ligações em moléculas poliatômicas seja satisfatório, ele deve explicar a geometria molecular. Discutiremos em seguida três exemplos de aplicação da TLV ao estudo das ligações químicas em moléculas poliatômicas.

Hibridização sp^3

Consideremos a molécula de CH_4 . Se nos concentrarmos apenas nos elétrons de valência, podemos representar o diagrama orbital do C como



Como o átomo de carbono no estado fundamental tem dois elétrons desemparelhados (ambos em orbitais $2p$), ele pode formar apenas duas ligações com átomos de hidrogênio. Embora se conheça a espécie CH_2 , ela é muito instável. Para explicar a formação de quatro ligações C—H no metano, podemos promover (ou seja, excitar energeticamente) um elétron do orbital $2s$ para um dos orbitais $2p$:



Agora, há no átomo de C quatro elétrons desemparelhados que podem formar quatro ligações. Contudo, a geometria está incorreta porque três dos ângulos de ligação HCH seriam de 90° (lembre-se de que os três orbitais $2p$ no átomo de carbono são perpendiculares entre si), quando é sabido experimentalmente que *todos* os ângulos HCH são de $109,5^\circ$.

Para explicar as ligações no metano, a TLV utiliza **orbitais híbridos** hipotéticos, que são *orbitais atômicos que se obtêm quando dois ou mais orbitais*

 **Animação**
Hibridização

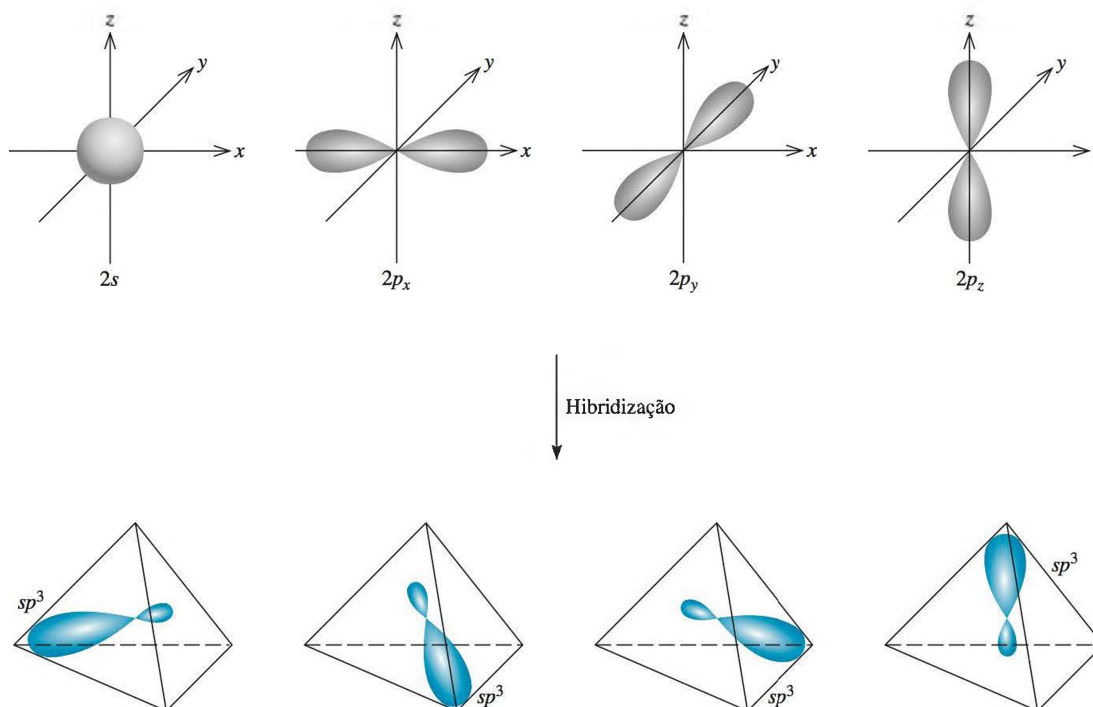
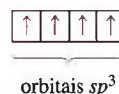


Figura 10.7 Formação de quatro orbitais híbridos sp^3 a partir de um orbital $2s$ e de três orbitais $2p$. Os orbitais sp^3 apontam para os vértices de um tetraedro.

Animação
Forma molecular e hibridização de orbitais

*não equivalentes do mesmo átomo se combinam para a formação de ligações covalentes. **Hibridização** é o termo aplicado para descrever a mistura de orbitais atômicos de um átomo (geralmente um átomo central) para gerar uma série de orbitais híbridos. Podemos gerar quatro orbitais híbridos equivalentes para o carbono se misturarmos o orbital $2s$ e os três orbitais $2p$:*



sp^3 lê-se “s-p três”

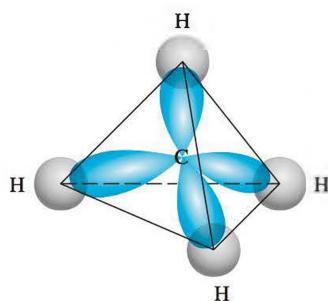


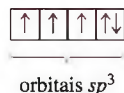
Figura 10.8 Formação de quatro ligações entre os orbitais híbridos sp^3 do carbono e os orbitais $1s$ do hidrogênio no CH_4 . Os lóbulos menores não estão representados.

Uma vez que os novos orbitais se formam a partir de um orbital s e de três orbitais p , eles são chamados de orbitais híbridos sp^3 . A Figura 10.7 mostra a geometria e a orientação relativa dos orbitais sp^3 . Estes quatro orbitais híbridos orientam-se na direção dos quatro vértices de um tetraedro regular. A Figura 10.8 mostra a formação de quatro ligações covalentes entre os orbitais híbridos do carbono sp^3 e os orbitais $1s$ do hidrogênio no CH_4 . Assim, CH_4 tem uma geometria tetraédrica e todos os ângulos HCH são de $109,5^\circ$. Note que, embora seja necessário fornecer energia para a hibridização, esta energia é mais do que compensada pela energia liberada devido à formação das ligações C—H. (Relembre que a formação de ligações químicas é um processo exotérmico.)

A analogia seguinte é útil para a compreensão do processo de hibridização. Suponha que temos um recipiente que contém uma solução vermelha e três outros com soluções azuis e que o volume de cada recipiente é de 50 mL. A solução vermelha corresponde a um orbital $2s$, as soluções azuis representam os três orbitais $2p$ e os quatro volumes iguais simbolizam quatro orbitais diferentes. Ao misturar as soluções, obtemos 200 mL de uma solução púrpura, a qual pode

ser dividida em porções de 50 mL (isto é, o processo de hibridização gera quatro orbitais sp^3). Tal como a cor púrpura resulta dos componentes de cor vermelha e azul das soluções originais, também os orbitais híbridos sp^3 possuem simultaneamente características dos orbitais s e p .

A molécula de amônia (NH_3) é outro caso de hibridização sp^3 . A Tabela 10.1 mostra que o arranjo dos quatro pares de elétrons é tetraédrico. Assim, as ligações na molécula NH_3 podem ser explicadas admitindo que o N, tal como o C no CH_4 , tem uma hibridização sp^3 . A configuração eletrônica do N no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^3$, de modo que o diagrama orbital para o átomo de N hibridizado é

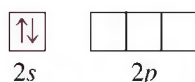


Três dos quatro orbitais híbridos formam ligações covalentes N—H e o quarto orbital híbrido acomoda o par isolado do nitrogênio (Figura 10.9). A repulsão entre os elétrons do par isolado e os elétrons dos orbitais ligantes diminui os ângulos HNH de $109,5^\circ$ para $107,3^\circ$.

É importante compreender a relação entre a hibridização e o modelo RPECV. Utilizamos o conceito de hibridização para descrever a formação de ligações químicas apenas quando o arranjo dos pares de elétrons foi previsto pelo modelo RPECV. Se o modelo RPECV prever um arranjo tetraédrico dos pares de elétrons, então admitimos que se formarão quatro orbitais híbridos sp^3 a partir de um orbital s e de três orbitais p . Em seguida são apresentados exemplos de outros tipos de hibridização.

Hibridização sp

O modelo RPECV prevê que a molécula de cloreto de berílio (BeCl_2) seja linear. O diagrama orbital para os elétrons de valência do berílio é



Sabemos que o Be no estado fundamental não forma ligações covalentes com o Cl porque os seus elétrons estão emparelhados no orbital $2s$. Recorremos à hibridização para explicar o comportamento do Be na formação de ligações. Em primeiro lugar, promovemos um elétron $2s$ a um orbital $2p$, resultando



Agora há dois orbitais do Be disponíveis para formar ligações, os orbitais $2s$ e $2p$. Contudo, se dois átomos de cloro fossem se ligar ao Be neste estado excitado, um deles iria partilhar um elétron $2s$ e o outro um elétron $2p$, resultando na formação de duas ligações BeCl não equivalentes. Esse resultado contradiz as evidências experimentais. Na molécula real de BeCl_2 , as duas ligações BeCl são idênticas sob todos os aspectos. Logo, os orbitais $2s$ e $2p$ devem se misturar ou hibridizar para formar dois orbitais híbridos sp equivalentes:

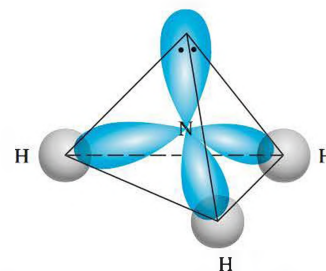
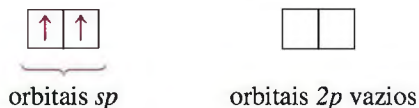


Figura 10.9 O átomo de N em NH_3 tem hibridização sp^3 . Três orbitais híbridos sp^3 formam ligações com os átomos de H. O quarto orbital híbrido é ocupado pelo par isolado do nitrogênio.

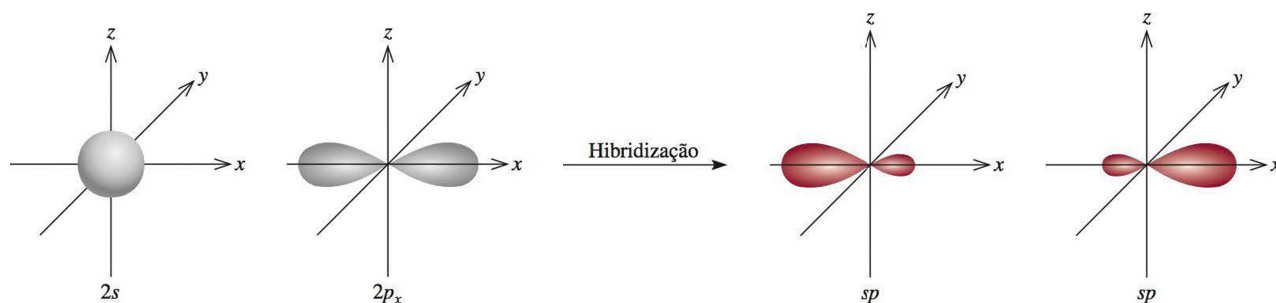


Figura 10.10 Formação de orbitais híbridos sp .

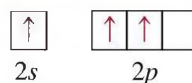
A Figura 10.10 mostra a geometria e orientação dos orbitais sp . Estes dois orbitais híbridos dispõem-se ao longo da mesma linha, o eixo x , de modo que o ângulo entre eles é de 180° . Cada uma das ligações BeCl é então formada pela sobreposição de um orbital híbrido sp do Be e de um orbital $3p$ do Cl. Assim, a molécula resultante de BeCl_2 tem uma geometria linear (Figura 10.11).

Hibridização sp^2

Olhemos em seguida para a molécula de BF_3 (trifluoreto de boro), conhecida pela sua geometria plana. Considerando apenas os elétrons de valência, o diagrama orbital do B é



Em primeiro lugar, promovemos um elétron $2s$ para um orbital $2p$ vazio:



sp^2 lê-se “s-p dois”.

A mistura do orbital $2s$ com os dois orbitais $2p$ gera três orbitais híbridos sp^2 :



Estes três orbitais sp^2 situam-se no mesmo plano e o ângulo entre quaisquer dois desses orbitais é de 120° (Figura 10.12). Cada uma das ligações BF é formada pela sobreposição de um orbital híbrido sp^2 do boro a um orbital $2p$ do flúor (Figura 10.13). A molécula BF_3 é plana com todos os ângulos FBF iguais a 120° . Este resultado está de acordo com as medidas experimentais e também com as previsões do modelo RPECV.

Você deve ter percebido uma interessante relação entre a hibridização e a regra do octeto. Qualquer que seja o tipo de hibridização, um átomo que possua inicialmente um orbital s e três orbitais p continuará a ter quatro orbitais, um número suficiente para acomodar um total de oito elétrons em um composto. Oito é o número máximo de elétrons que os átomos dos elementos do segundo período da Tabela Periódica podem acomodar na sua camada de valência. É por esta razão que a regra do octeto é normalmente obedecida pelos elementos do segundo período.

A situação é diferente para os átomos dos elementos do terceiro período. Se utilizarmos apenas os orbitais $3s$ e $3p$ de um átomo para formar os orbitais híbridos na molécula, então a regra do octeto será aplicável. Contudo, em algu-



Figura 10.11 A geometria linear do BeCl_2 pode ser explicada supondo que Be tem hibridização sp . Os dois orbitais híbridos sp sobrepõem-se com os dois orbitais $3p$ do cloro para formar duas ligações covalentes.

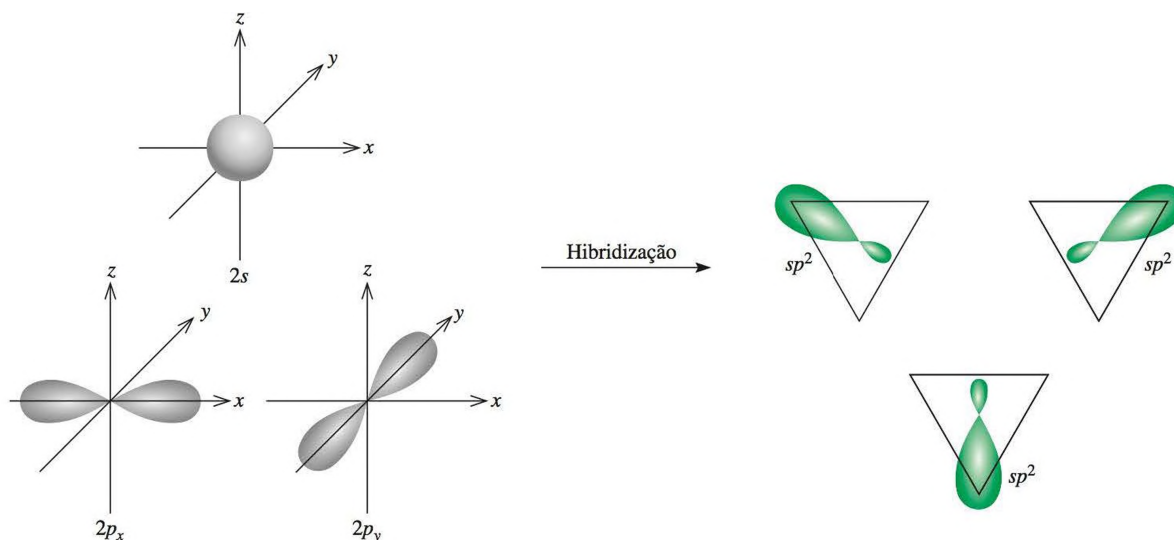


Figura 10.12 Formação de orbitais híbridos sp^2 .

mas moléculas, o mesmo átomo pode utilizar um ou mais orbitais $3d$, além dos orbitais $3s$ e $3p$, para formar orbitais híbridos. Nestes casos, a regra do octeto não é obedecida. Em breve, veremos exemplos específicos da participação de orbitais $3d$ no processo de hibridização.

Para resumir a nossa discussão sobre o processo de hibridização, salientamos que:

- O conceito de hibridização não se aplica a átomos isolados. É um modelo teórico utilizado apenas para explicar as ligações covalentes.
- A hibridização é o processo de mistura de, pelo menos, dois orbitais atômicos não equivalentes, por exemplo, orbitais s e p . Portanto, um orbital híbrido não é um orbital atômico puro. Os orbitais híbridos e os orbitais atômicos puros têm formas muito diferentes.
- O número de orbitais híbridos gerados é igual ao número de orbitais atômicos puros que participam do processo de hibridização.
- O processo de hibridização requer o fornecimento de energia; contudo, a energia liberada durante a formação de ligações químicas excede largamente a energia necessária para promover a hibridização.
- As ligações covalentes em moléculas e íons poliatômicos formam-se pela sobreposição entre orbitais híbridos ou entre orbitais híbridos e orbitais atômicos puros. Portanto, a descrição da formação de ligações por envolvimento de orbitais híbridos está de acordo com a teoria da ligação de valência; pressupõe-se que os elétrons em uma molécula ocupam os orbitais híbridos dos átomos individuais.

A Tabela 10.4 resume as hibridizações sp , sp^2 e sp^3 e ainda outros tipos que discutiremos em seguida.

Como construir orbitais híbridos

Antes de avançar para a discussão da hibridização de orbitais d , vamos esquematizar o que precisamos saber para aplicar o conceito de hibridização à formação de ligações nas moléculas poliatômicas em geral. Em essência, a hibridização simplesmente estende a teoria de Lewis e o modelo RPECV. Precisamos ter pelo menos uma ideia aproximada sobre a geometria de uma molécula a fim de atri-

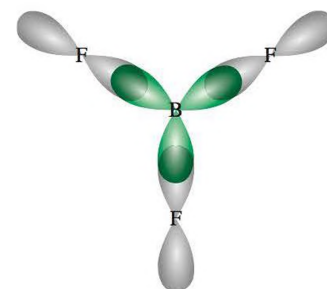
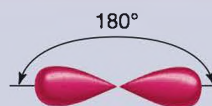
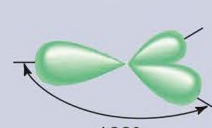
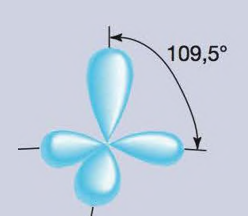
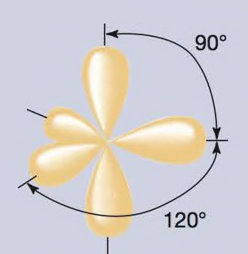
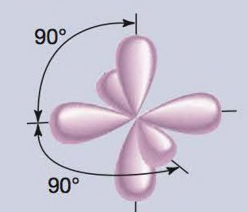


Figura 10.13 Os orbitais híbridos sp^2 do boro sobrepõem-se com os orbitais $2p$ do flúor. A molécula de BF_3 é plana e todos os ângulos FBF são de 120° .

Tabela 10.4 Orbitais híbridos importantes e suas respectivas geometrias

Orbitais atômicos puros do átomo central	Hibridização do átomo central	Número de orbitais híbridos	Geometria dos orbitais híbridos	Exemplo
s, p	sp	2	 180° Linear BeCl_2	
s, p, p	sp^2	3	 120° Trigonal planar BF_3	
s, p, p, p	sp^3	4	 109,5° Tetraédrica $\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$	
s, p, p, p, d	sp^3d	5	 90° 120° Bipirâmidal trigonal PCl_5	
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	6	 90° 90° Octaédrica SF_6	

buir um tipo de hibridização adequado ao átomo central da molécula. Os passos a seguir são:

1. Desenhar a estrutura de Lewis da molécula.
2. Prever o arranjo global dos pares de elétrons (tanto pares ligantes como pares isolados) utilizando o modelo RPECV (ver Tabela 10.1).
3. Deduzir o tipo de hibridização do átomo central ao relacionar o arranjo dos pares de elétrons com o arranjo dos orbitais híbridos conforme mostrado na Tabela 10.4.

O Exemplo 10.3 ilustra este procedimento.

Exemplo 10.3

Determine o tipo de hibridização do átomo central (sublinhado> de cada uma das seguintes moléculas: (a) BeH_2 , (b) AlI_3 e (c) PF_3 . Descreva o processo de hibridização e determine a geometria molecular em cada um dos casos.

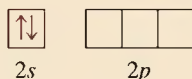
Estratégia Os passos para determinar o tipo de hibridização do átomo central são:

Desenhar a estrutura de Lewis da molécula	→	Utilizar o modelo RPECV para determinar o arranjo dos pares de elétrons em torno do átomo central	→	Utilizar a Tabela 10.4 para determinar o tipo de hibridização do átomo central
---	---	---	---	--

Solução (a) A configuração eletrônica do Be no estado fundamental é $1s^2 2s^2$ e o átomo de Be tem dois elétrons de valência. A estrutura de Lewis do BeH_2 é



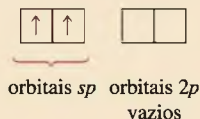
Há dois pares ligantes em torno de Be, portanto, o arranjo dos pares de elétrons é linear. Concluímos que o Be utiliza orbitais híbridos sp nas suas ligações com os átomos de H porque os orbitais sp têm geometria linear (ver Tabela 10.4). Imaginamos que o processo de hibridização ocorre conforme descrito a seguir. Em primeiro lugar, desenhamos o diagrama orbital para o Be no estado fundamental:



Se promovermos um elétron 2s para um orbital 2p, obtemos o estado excitado:

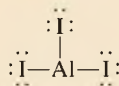


Em seguida, os orbitais 2s e 2p misturam-se para formar dois orbitais híbridos sp :

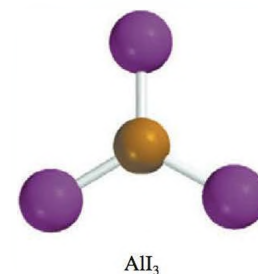
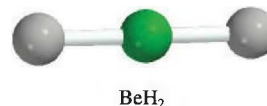
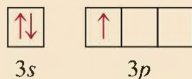


As duas ligações $\text{Be}-\text{H}$ formam-se por sobreposição dos orbitais sp do Be aos orbitais $1s$ dos átomos de H. Assim, a molécula de BeH_2 é linear.

(b) A configuração eletrônica do Al no estado fundamental é $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$. Logo, o átomo de Al tem três elétrons de valência. A estrutura de Lewis de AlI_3 é



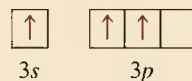
Há três pares de elétrons em torno de Al, portanto, o arranjo dos pares de elétrons é trigonal planar. Concluímos que Al utiliza orbitais híbridos sp^2 nas suas ligações com I porque estes orbitais também têm um arranjo trigonal planar (ver Tabela 10.4). O diagrama orbital do átomo de Al no estado fundamental é



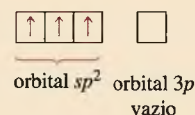
(Continua)

(Continuação)

Se promovermos um elétron $3s$ para um orbital $3p$, obtemos o seguinte estado excitado:

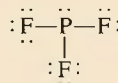


Os orbitais $3s$ e $3p$ misturam-se então para formar três orbitais híbridos sp^2 :

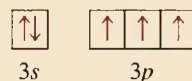


Os orbitais híbridos sp^2 e os orbitais $5p$ do I se sobrepõem para formar três ligações covalentes Al—I. Prevê-se então que a molécula AlI_3 seja trigonal planar e que todos os ângulos IAlI sejam de 120° .

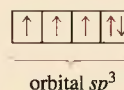
- (c) A configuração eletrônica do P no estado fundamental é $[Ne]3s^23p^3$. Portanto, o átomo P tem cinco elétrons de valência. A estrutura de Lewis do PF_3 é



Há quatro pares de elétrons em torno de P, portanto, o arranjo dos pares eletrônicos é tetraédrico. Concluímos que P utiliza orbitais híbridos sp^3 ao ligar-se a F porque os orbitais sp^3 têm um arranjo tetraédrico (ver Tabela 10.4). Imaginamos que o processo de hibridização ocorre conforme descrito a seguir. O diagrama orbital do P no estado fundamental é

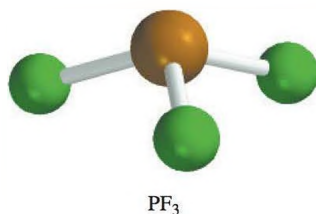


Se misturarmos os orbitais $3s$ e $3p$, obtemos quatro orbitais híbridos sp^3 .



Tal como no caso da molécula de NH_3 , um dos orbitais híbridos sp^3 é utilizado para acomodar o par isolado do P. Os outros três orbitais híbridos sp^3 formam ligações covalentes P—F com os orbitais $2p$ do F. Prevemos então que a geometria da molécula seja piramidal trigonal; o ângulo FPF deverá ser ligeiramente inferior a $109,5^\circ$.

Exercício Determine o tipo de hibridização dos átomos sublinhados em cada um dos seguintes compostos: (a) SiBr₄ e (b) BCl₃.



Problemas semelhantes: 10.31, 10.33.

Hibridização de orbitais s , p e d

Vimos que a hibridização explica com clareza a formação de ligações que envolvam orbitais s e p . Para os elementos do terceiro período e seguintes, contudo, nem sempre podemos explicar a geometria molecular se admitirmos apenas a hibridização dos orbitais s e p . Para compreender a formação de moléculas com geometria bipiramidal trigonal ou octaédrica, por exemplo, teremos de introduzir orbitais d no conceito de hibridização.

Considere a molécula de SF_6 como exemplo. Vimos na Seção 10.1 que esta molécula tem geometria octaédrica, pois esse é também o arranjo dos seis pares de elétrons em torno do átomo central. A Tabela 10.4 mostra que o átomo de S em

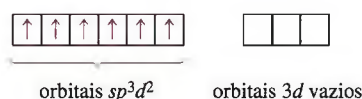
SF_6 tem hibridização sp^3d^2 . A configuração eletrônica do S no estado fundamental é $[\text{Ne}]3s^23p^4$. Focando apenas os elétrons de valência, temos o diagrama orbital



Como o nível $3d$ tem energia bastante próxima dos níveis $3s$ e $3p$, podemos promover um elétron s e um elétron p para dois orbitais $3d$:

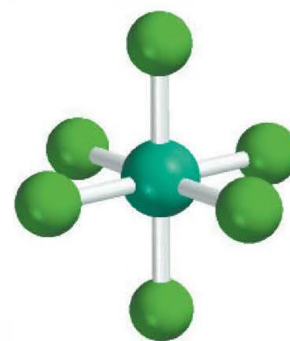


A mistura do orbital $3s$ com os três orbitais $3p$ e com os dois orbitais $3d$ gera seis orbitais híbridos sp^3d^2 :



As seis ligações S—F são formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos do átomo S aos orbitais $2p$ dos átomos de F. Uma vez que há 12 elétrons ao redor do átomo S, a regra do octeto é violada. A utilização de orbitais d , além dos orbitais s e p , para formar um octeto expandido (ver Seção 9.9) é um exemplo de *expansão da camada de valência*. Ao contrário do que acontece com os elementos do terceiro período, os elementos do segundo período não possuem níveis $2d$, assim, nunca poderão expandir as suas camadas de valência. (Lembre-se de que, quando $n = 2$, l pode assumir os valores 0 ou 1. Assim, só podemos ter orbitais $2s$ e $2p$.) Consequentemente, os átomos dos elementos do segundo período nunca podem ser rodeados por mais de oito elétrons nos seus compostos.

O Exemplo 10.4 mostra um caso de expansão da camada de valência de um elemento do terceiro período.



SF_6

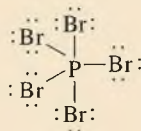
sp^3d^2 lê-se “s-p três d dois”.

Exemplo 10.4

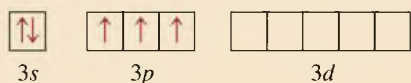
Descreva o tipo de hibridização do fósforo no pentabrometo de fósforo (PBr_5).

Estratégia Siga o mesmo procedimento do Exemplo 10.3.

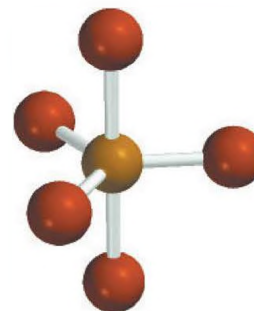
Solução A configuração eletrônica do P no estado fundamental é $[\text{Ne}]3s^23p^3$. Portanto, o átomo de P tem cinco elétrons de valência. A estrutura de Lewis de PBr_5 é



Há cinco pares de elétrons em torno de P, portanto, o arranjo dos pares de elétrons é bipiramidal trigonal. Concluímos que P utiliza orbitais híbridos sp^3d ao formar uma ligação com os átomos de bromo, uma vez que os orbitais híbridos sp^3d têm geometria bipiramidal trigonal (ver Tabela 10.4). Imaginamos que o processo de hibridização ocorre conforme descrito a seguir. O diagrama orbital do átomo P no estado fundamental é



(Continua)



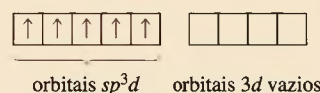
PBr_5

(Continuação)

Se promovermos um elétron $3s$ para um orbital $3d$ obtemos o seguinte estado excitado:



A mistura de um orbital $3s$ com três orbitais $3p$ e um orbital $3d$ gera cinco orbitais híbridos sp^3d :



Estes orbitais híbridos se sobrepõem aos orbitais $4p$ do Br para formar cinco ligações covalentes P—Br. Como não há pares isolados no átomo de P, a geometria da molécula de PBr_5 será bipiramidal trigonal.

Exercício Descreva o tipo de hibridização de Se em SeF_6 .

Problema semelhante: 10.40.

Revisão de conceitos

Qual é a hibridização do Xe em XeF_4 (ver Exemplo 9.12 na p. 398)?

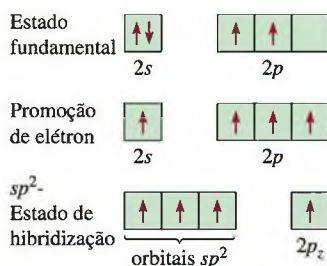


Figura 10.14 Hibridização sp^2 de um átomo de carbono. O orbital $2s$ combina-se apenas com dois dos três orbitais $2p$ para dar origem a três orbitais híbridos sp^2 equivalentes. O processo deixa um elétron em um orbital não hibridizado, o orbital $2p_z$.

Animação
Ligações sigma e pi

10.5 Hibridização em moléculas com ligações duplas e triplas

O conceito de hibridização também é útil para moléculas com ligações duplas e triplas. Considere, por exemplo, a molécula de etileno, C_2H_4 . No Exemplo 10.1 vimos que a molécula C_2H_4 contém uma ligação dupla carbono-carbono e tem geometria plana. Podemos explicar a geometria e as ligações no etileno se admitirmos que cada átomo de carbono tem uma hibridização sp^2 . A Figura 10.14 mostra diagramas orbitais deste processo de hibridização. Supomos que apenas os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ se combinam com o orbital $2s$ e que o orbital $2p_z$ permanece inalterado. A Figura 10.15 mostra que o orbital $2p_z$ é perpendicular ao plano dos orbitais híbridos. Agora, como explicar a ligação entre os átomos de carbono? Como mostra a Figura 10.16 (a), cada átomo de carbono usa os três orbitais híbridos sp^2 para formar duas ligações com os orbitais $1s$ de dois átomos de hidrogênio e uma ligação com o orbital híbrido sp^2 do átomo de carbono adjacente. Além disso, os dois orbitais $2p_z$ não hibridizados dos átomos de carbono se sobrepõem lateralmente e formam outra ligação [Figura 10.16 (b)].

Há dois tipos de ligação covalente na molécula de C_2H_4 . As três ligações formadas pelos átomos de C na Figura 10.16 (a) são todas **ligações sigma** (**ligações σ**), isto é, ligações covalentes formadas pela sobreposição frontal entre os orbitais, o que leva a uma concentração da densidade eletrônica entre os núcleos dos átomos envolvidos na ligação. O segundo tipo de ligação, designado por **ligação pi** (**ligação π**), é definido como uma ligação covalente formada por orbitais que se sobrepõem lateralmente, o que leva a uma concentração da densidade eletrônica acima e abaixo do plano que contém os núcleos dos átomos que participam da ligação. Como se observa na Figura 10.16 (b), os dois átomos de C formam uma ligação pi. É a formação desta ligação pi que confere ao etileno a sua geometria plana. A Figura 10.16 (c) mostra a orientação das ligações sigma e pi.

A Figura 10.17 mostra uma alternativa para representar a molécula plana C_2H_4 e o processo de formação da ligação pi. Embora representemos normalmente a ligação dupla carbono-carbono por $C=C$ (como fazemos em uma estrutura de Lewis), é importante não esquecer que as duas ligações covalentes são diferentes: uma é uma ligação sigma e a outra é uma ligação pi. De fato, as entalpias de ligação são 270 kJ/mol e 350 kJ/mol para a ligação pi carbono-carbono e para a ligação sigma carbono-carbono, respectivamente.

A molécula de acetileno (C_2H_2) contém uma ligação tripla carbono-carbono. Como a molécula é linear, podemos explicar sua geometria e ligações se admitirmos que cada átomo de carbono tem uma hibridização sp que resulta da mistura de seus orbitais $2s$ e $2p_x$ (Figura 10.18). Como mostra a Figura 10.19, os dois orbitais híbridos sp de cada átomo de carbono formam uma ligação sigma com o orbital $1s$ do hidrogênio e outra ligação sigma com o outro átomo de carbono. Além disso, formam-se duas ligações pi por sobreposição lateral dos dois orbitais $2p_y$ e $2p_z$ não híbridos. Assim, a ligação $C\equiv C$ é formada por uma ligação sigma e duas ligações pi.

A seguinte regra ajuda a prever o tipo de hibridização em moléculas com ligações múltiplas: se o átomo central formar uma ligação dupla, a sua hibridização é sp^2 ; se formar duas ligações duplas ou uma ligação tripla, a sua hibridização é sp . Note que esta regra só se aplica a átomos de elementos do segundo período. Os átomos de elementos a partir do terceiro período que formam ligações múltiplas constituem um problema mais complexo e não serão tratados aqui.

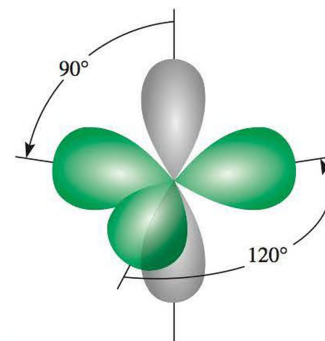


Figura 10.15 Cada átomo de carbono na molécula C_2H_4 tem três orbitais híbridos sp^2 (verde) e um orbital atômico puro $2p_z$ (cinza) que é perpendicular ao plano dos orbitais híbridos.

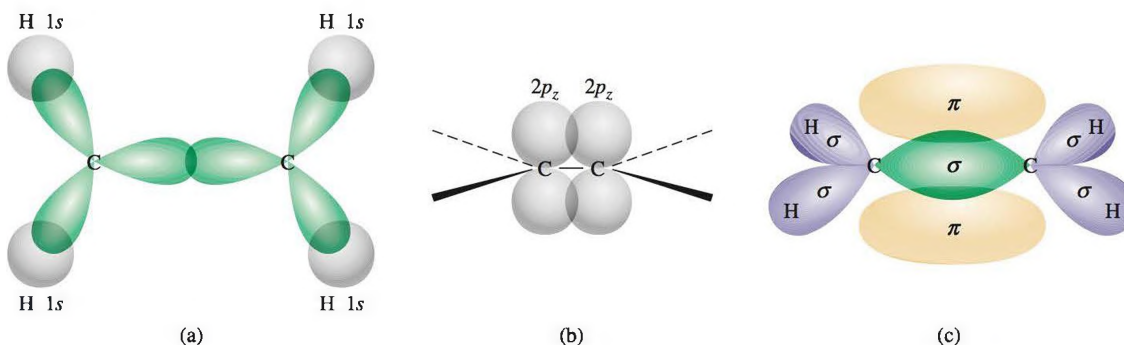


Figura 10.16 Formação das ligações na molécula de etileno, C_2H_4 . (a) Vista de cima das ligações sigma entre os átomos de carbono e de hidrogênio. A molécula é plana, pois os átomos encontram-se todos no mesmo plano. (b) Vista lateral mostrando como se forma uma ligação pi por sobreposição lateral dos dois orbitais $2p_z$ dos dois átomos de carbono. (c) As interações em (a) e (b) levam à formação das ligações sigma e pi no etileno. Repare que a nuvem eletrônica que corresponde à ligação pi se situa acima e abaixo do plano da molécula.

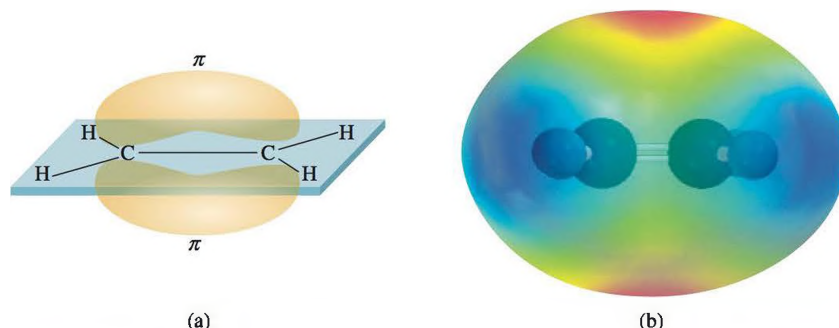


Figura 10.17 Outra vista da formação da ligação pi na molécula de C_2H_4 . Repare que os seis átomos estão todos no mesmo plano. É a sobreposição dos orbitais $2p_z$ que torna a molécula plana.

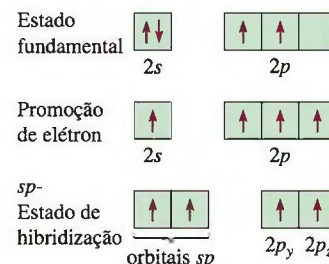


Figura 10.18 Hibridização sp de um átomo de carbono. O orbital $2s$ mistura-se apenas com um orbital $2p$ para formar dois orbitais híbridos sp . Este processo deixa um elétron em cada um dos dois orbitais atômicos puros, os orbitais $2p_y$ e $2p_z$.

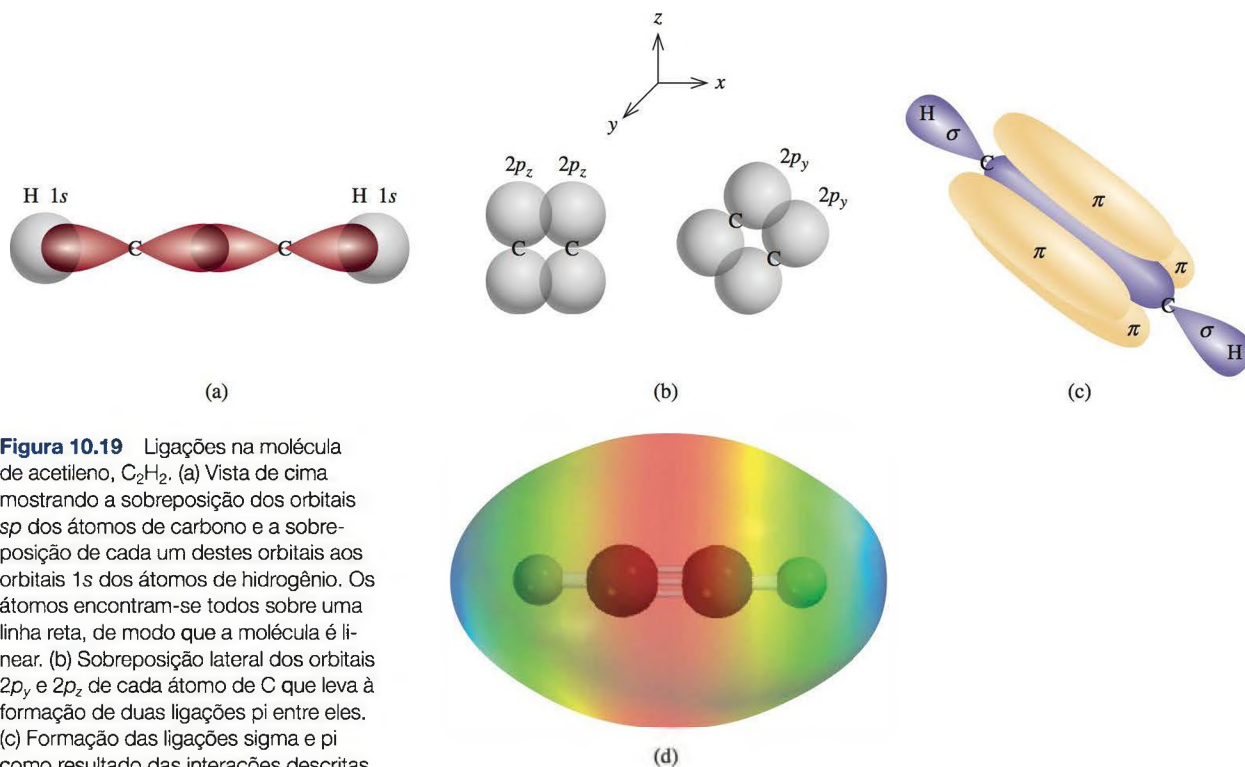
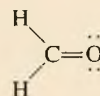


Figura 10.19 Ligações na molécula de acetileno, C_2H_2 . (a) Vista de cima mostrando a sobreposição dos orbitais sp dos átomos de carbono e a sobreposição de cada um destes orbitais aos orbitais $1s$ dos átomos de hidrogênio. Os átomos encontram-se todos sobre uma linha reta, de modo que a molécula é linear. (b) Sobreposição lateral dos orbitais $2p_y$ e $2p_z$ de cada átomo de C que leva à formação de duas ligações π entre eles. (c) Formação das ligações sigma e pi como resultado das interações descritas em (a) e (b). (d) Mapa do potencial eletrostático de C_2H_2 .

Exemplo 10.5

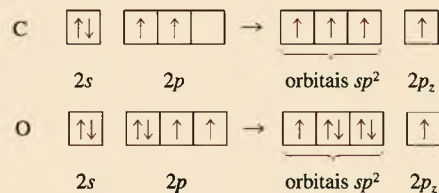
Descreva a formação das ligações químicas na molécula de formaldeído cuja estrutura de Lewis é



Suponha que o átomo O tem uma hibridização sp^2 .

Estratégia Siga o procedimento do Exemplo 10.3.

Solução Há três pares de elétrons em torno do átomo de C, portanto, o arranjo dos pares de elétrons é trigonal planar. (Lembre-se de que, no modelo RPECV, uma ligação dupla é tratada como se fosse uma ligação simples.) Concluímos que o átomo C usa orbitais híbridos sp^2 ao formar ligações porque estes orbitais híbridos têm um arranjo trigonal planar (ver Tabela 10.4). Imaginamos o processo de hibridização de C e de O conforme descrito a seguir.



O carbono tem um elétron em cada um dos três orbitais sp^2 que são usados para formar ligações sigma com os átomos de H e de O. Há também um elétron no orbital $2p_z$, o qual forma uma ligação pi com o oxigênio. Dois dos orbitais híbridos sp^2 do oxigênio têm dois elétrons cada. Estes são os pares isolados do oxigênio. O seu terceiro orbital híbrido sp^2 com apenas um elétron é utilizado para formar uma ligação

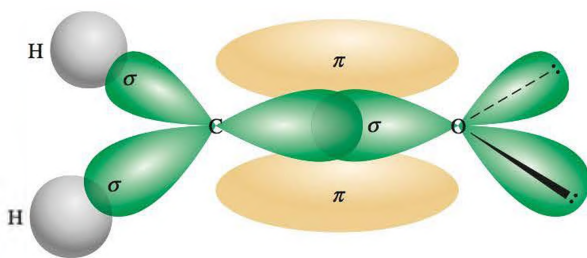


Figura 10.20 Ligações na molécula de formaldeído. Forma-se uma ligação sigma por sobreposição do orbital híbrido sp^2 do carbono ao orbital híbrido sp^2 do oxigênio; forma-se uma ligação pi por sobreposição dos orbitais $2p_z$ dos átomos de carbono e de oxigênio. Os dois pares isolados do oxigênio ocupam os outros dois orbitais sp^2 do mesmo átomo.

sigma com o carbono. O orbital $2p_z$ do oxigênio (com um elétron) se sobrepõe com o orbital $2p_z$ do carbono para formar uma ligação pi (Figura 10.20).

Exercício Descreva as ligações químicas na molécula de cianeto de hidrogênio, HCN. Suponha que N tem hibridização sp .

Problemas semelhantes: 10.36, 10.37, 10.39.

Revisão de conceitos

Quais dos seguintes pares de orbitais atômicos de átomos adjacentes podem se sobrepor para formar uma ligação sigma? E uma ligação pi? Quais não podem se sobrepor e, portanto, não formam ligações? Suponha que o eixo x é o eixo internuclear, ou seja, a linha que une os núcleos dos dois átomos: (a) $1s$ e $2s$; (b) $1s$ e $2p_x$; (c) $2p_y$ e $2p_y$; (d) $3p_y$ e $3p_z$; (e) $2p_x$ e $3p_x$.

10.6 Teoria dos orbitais moleculares

A teoria da ligação de valência é um dos dois métodos mecânico-quânticos utilizados para explicar a formação das ligações químicas nas moléculas. Ela se baseia na sobreposição espacial de orbitais atômicos para explicar, pelo menos qualitativamente, a estabilidade das ligações covalentes. Recorrendo ao conceito de hibridização, a teoria da ligação de valência explica as geometrias moleculares previstas pelo modelo RPECV. Contudo, a hipótese de que os elétrons em uma molécula ocupam os orbitais atômicos dos átomos isolados só pode ser uma aproximação, pois cada elétron ligante em uma molécula deve ocupar um orbital que é característico da molécula como um todo.

Em alguns casos, a teoria da ligação de valência não pode explicar satisfatoriamente algumas das propriedades das moléculas determinadas experimentalmente. Considere a molécula de oxigênio, cuja estrutura de Lewis é



De acordo com esta descrição, todos os elétrons de O_2 estão emparelhados e, portanto, a molécula deveria ser diamagnética. No entanto, verifica-se experimentalmente que a molécula de oxigênio é paramagnética com dois elétrons desemparelhados (Figura 10.21). Este resultado sugere a existência de uma deficiência fundamental na teoria da ligação de valência, a qual justifica a procura de um enfoque alternativo às ligações químicas, capaz de explicar as propriedades das moléculas, incluindo a de O_2 .

As propriedades das moléculas (e, particularmente, as propriedades magnéticas) são por vezes mais bem explicadas por outra teoria mecânico-quântica, chamada de *teoria dos orbitais moleculares (TOM)*. A teoria dos orbitais moleculares descreve as ligações covalentes por meio de **orbitais moleculares**, os quais *resultam da interação entre os orbitais atômicos dos átomos envolvidos na ligação e*

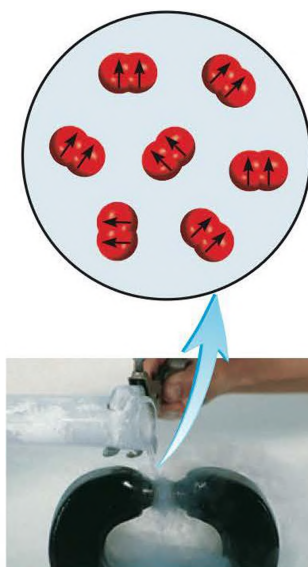


Figura 10.21 Como as moléculas de O_2 são paramagnéticas, o oxigênio líquido é atraído pelos polos de um ímã.

estão associados à molécula como um todo. A diferença entre um orbital molecular e um orbital atômico é que este último está apenas associado a um átomo.

Revisão de conceitos

Uma maneira de explicar o fato de uma molécula de O_2 conter dois elétrons desemparelhados é desenhando a seguinte estrutura de Lewis:



Sugira duas razões para justificar por que esta estrutura é insatisfatória.

Orbitais moleculares ligantes e antiligantes

De acordo com a *TOM*, a sobreposição dos orbitais $1s$ de dois átomos de hidrogênio leva à formação de dois orbitais moleculares: um orbital molecular ligante e um orbital molecular antiligante. Um **orbital molecular ligante** tem *menor energia e maior estabilidade do que os orbitais atômicos a partir dos quais se formou*. Um **orbital molecular antiligante** tem *maior energia e menor estabilidade do que os orbitais atômicos a partir dos quais se formou*. Como as designações “ligante” e “antiligante” sugerem, se colocarmos elétrons em um orbital molecular ligante, obtemos uma ligação covalente estável mas, se os colocarmos em um orbital molecular antiligante, obtemos uma ligação instável.

Em um orbital molecular ligante, a densidade eletrônica é máxima entre os núcleos dos átomos envolvidos na ligação. Por outro lado, em um orbital molecular antiligante, a densidade eletrônica é mínima (zero) entre os núcleos dos átomos. Podemos compreender esta diferença se nos recordarmos de que os elétrons em orbitais têm características ondulatórias. As ondas possuem uma propriedade única que permite que ondas do mesmo tipo interajam de modo que a onda resultante tenha uma amplitude superior ou inferior à das ondas que interagiram. No primeiro caso, chamamos essa interação de *interferência construtiva*; no segundo caso, trata-se de uma *interferência destrutiva* (Figura 10.22).

A formação de orbitais moleculares ligantes corresponde à interferência construtiva (o aumento da amplitude da onda é análogo ao acúmulo da densidade eletrônica entre os dois núcleos). A formação de orbitais moleculares antiligantes corresponde à interferência destrutiva (a diminuição da amplitude da onda é análoga ao decréscimo da densidade eletrônica entre os dois núcleos). As interações construtiva e destrutiva entre os dois orbitais $1s$ na molécula H_2 conduzem à formação de um orbital molecular sigma ligante (σ_{1s}) e de um orbital molecular sigma antiligante (σ_{1s}^*):

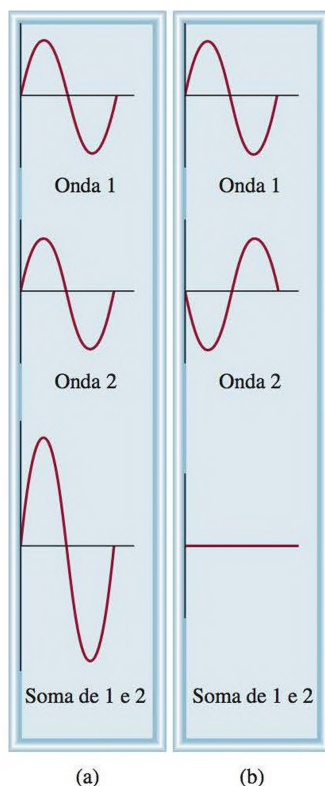
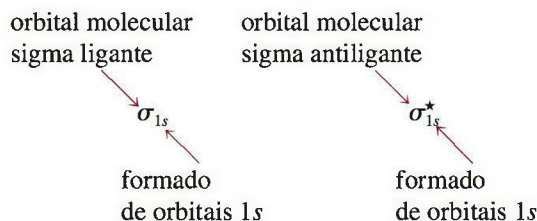


Figura 10.22 Interferência construtiva (a) e interferência destrutiva (b) de duas ondas com o mesmo comprimento de onda e amplitude.



em que o asterisco representa um orbital molecular antiligante.

Em um **orbital molecular sigma** (ligante ou antiligante), a *densidade eletrônica está concentrada simetricamente em torno do eixo entre os dois núcleos dos átomos envolvidos na ligação*. Forma-se uma ligação sigma quando dois elétrons ocupam um orbital molecular sigma (ver Seção 10.5). Lembre-se de que uma ligação covalente simples (por exemplo, $H-H$ ou $F-F$) é quase sempre uma ligação sigma.

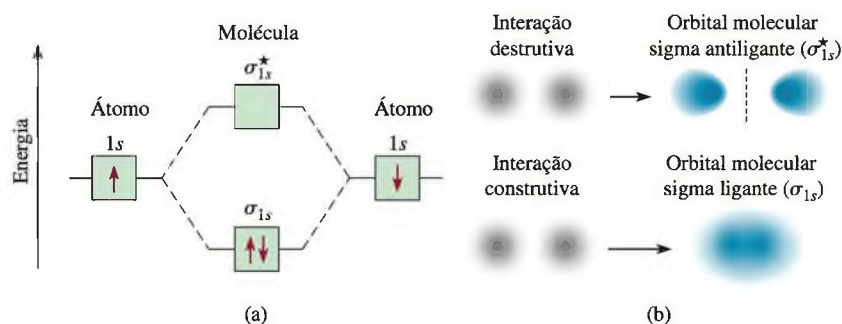
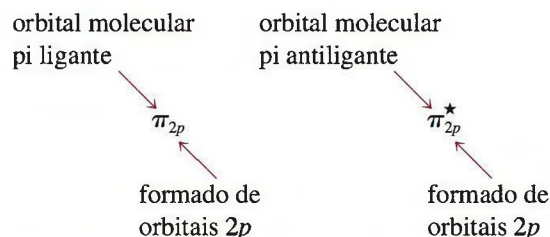


Figura 10.23 (a) Níveis de energia dos orbitais moleculares ligante e antiligante da molécula H_2 . Note que os dois elétrons no orbital σ_{1s} devem ter *spins* antiparalelos de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Lembre-se de que, quanto maior a energia de um orbital molecular, menos estáveis serão os elétrons que ocupam esse orbital. (b) As interações construtivas e destrutivas entre dois orbitais $1s$ do hidrogênio dão origem à formação de dois orbitais moleculares, um ligante e outro antiligante. No orbital molecular ligante há um aumento da densidade eletrônica na região internuclear que atua como uma "cola", carregada negativamente, que mantém juntos os núcleos, carregados positivamente. No orbital molecular antiligante, há um plano nodal entre os núcleos no qual a densidade eletrônica é zero.

A Figura 10.23 mostra o *diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares*, isto é, os níveis de energia relativos dos orbitais envolvidos na formação da molécula H_2 , e as interferências construtiva e destrutiva entre os dois orbitais $1s$. Repare que no orbital molecular antiligante há um *plano nodal* entre os núcleos, ou seja, uma região de densidade eletrônica nula. Como a densidade eletrônica na região internuclear é muito baixa, em vez de permanecerem juntos, os núcleos de carga positiva repelem-se. Os elétrons no orbital molecular antiligante têm maior energia (e menor estabilidade) do que teriam nos átomos isolados. Por outro lado, os elétrons no orbital molecular ligante têm menor energia (e, portanto, maior estabilidade) do que teriam nos átomos isolados.

Embora tenhamos utilizado a molécula de hidrogênio para ilustrar a formação de orbitais moleculares, podemos aplicar os mesmos conceitos a outras moléculas. Na molécula de H_2 , consideramos apenas as interações entre os orbitais $1s$; com moléculas mais complexas, é necessário considerar outros orbitais atômicos. De qualquer modo, para todos os orbitais s , o processo é idêntico ao que utilizamos para os orbitais $1s$. Assim, a interação entre dois orbitais $2s$ ou $3s$ pode ser tratada de forma análoga ao indicado no diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares [Figura 10.23 (a)] e no esquema de formação dos orbitais moleculares ligante e antiligante [Figura 10.23 (b)].

O processo é mais complexo para os orbitais p porque estes podem interagir entre si de dois modos. Por exemplo, dois orbitais $2p$ podem aproximar-se um do outro frontalmente para produzir dois orbitais moleculares sigma, um ligante e outro antiligante [Figura 10.24 (a)]. Alternativamente, os dois orbitais p podem se sobrepor lateralmente para dar origem a dois orbitais moleculares π , um ligante e outro antiligante [Figura 10.24 (b)].



Em um **orbital molecular π** (ligante ou antiligante), a densidade eletrônica concentra-se acima e abaixo do eixo que une os núcleos dos dois átomos envolvidos

Os dois elétrons no orbital molecular sigma estão emparelhados. O princípio de exclusão de Pauli aplica-se tanto a moléculas como a átomos.

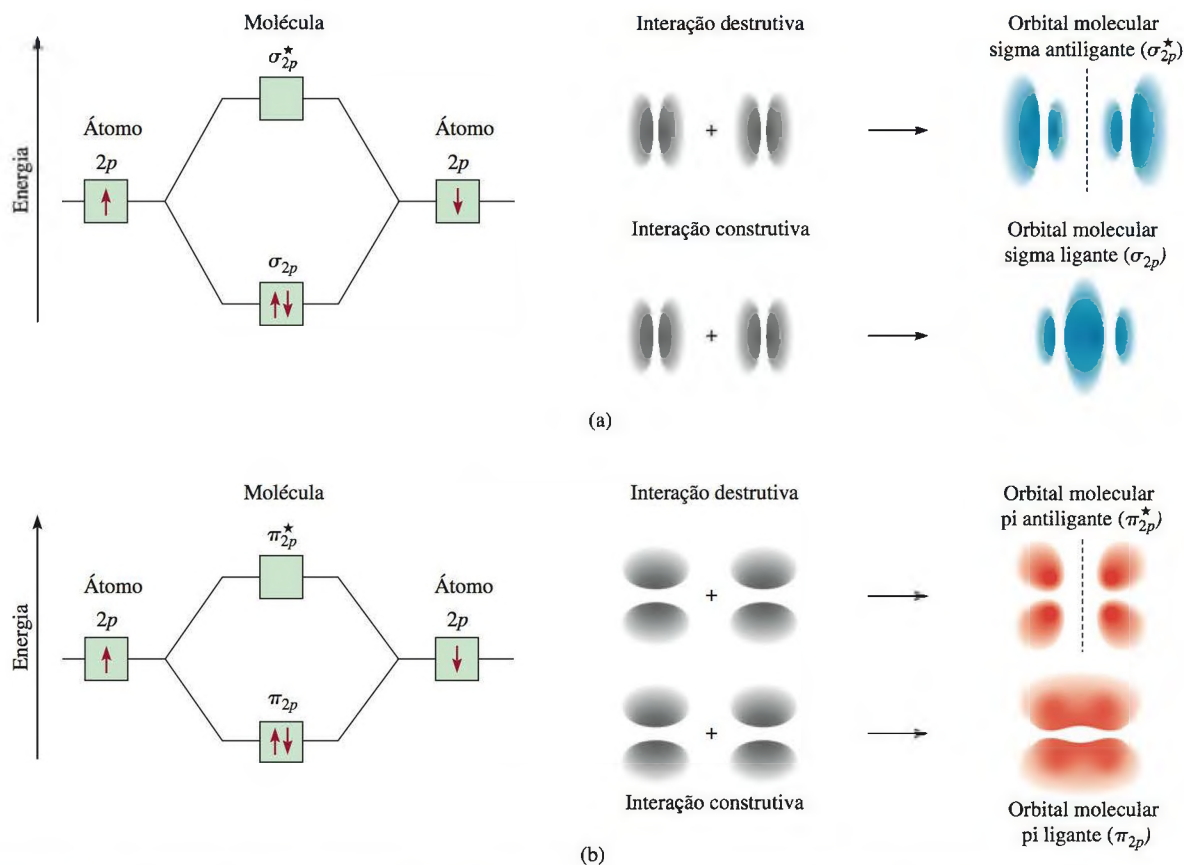


Figura 10.24 Duas interações possíveis entre dois orbitais p equivalentes e os orbitais moleculares correspondentes. (a) Quando os orbitais p se sobrepõem frontalmente, um orbital molecular sigma ligante e um orbital molecular sigma antiligante se formam. (b) Quando os orbitais p se sobrepõem lateralmente, um orbital molecular pi ligante e um orbital molecular pi antiligante se formam. Normalmente, um orbital molecular sigma ligante é mais estável do que um orbital molecular pi ligante, pois a interação lateral provoca uma menor sobreposição dos orbitais p do que a interação frontal. Supomos que os orbitais $2p_x$ participam da formação do orbital molecular sigma e que os orbitais $2p_y$ e $2p_z$ podem interagir para formar apenas orbitais moleculares pi. O comportamento apresentado em (b) representa a interação entre os orbitais $2p_y$ ou $2p_z$ de dois átomos adjacentes. Em ambos os casos, a linha tracejada representa um plano nodal entre os núcleos no qual a densidade eletrônica é zero.

na ligação. Dois elétrons em um orbital molecular pi formam uma ligação pi (ver Seção 10.5). Uma ligação dupla é quase sempre formada por uma ligação sigma e uma ligação pi; uma ligação tripla é sempre formada por uma ligação sigma e duas ligações pi.

10.7 Configurações dos orbitais moleculares

Para compreender as propriedades das moléculas, é necessário saber como estão distribuídos os elétrons pelos orbitais moleculares. O procedimento para determinar a configuração eletrônica de uma molécula é análogo ao utilizado para determinar as configurações eletrônicas dos átomos (ver Seção 7.8).

Regras que regem a configuração eletrônica e a estabilidade molecular

Para escrever a configuração eletrônica de uma molécula, devemos começar colocando os orbitais moleculares em ordem crescente de energia. Posteriormente, utilizamos as seguintes regras para preencher os orbitais moleculares com elétrons. As regras também ajudam a compreender as estabilidades dos orbitais moleculares.

1. O número de orbitais moleculares que se forma é sempre igual ao número de orbitais atômicos que se combina.
2. Quanto mais estável for o orbital molecular ligante, menos estável será o orbital molecular antiligante correspondente.
3. O preenchimento de orbitais moleculares é feito por ordem crescente de energia. Em uma molécula estável, o número de elétrons em orbitais moleculares ligantes é sempre superior ao número de elétrons em orbitais moleculares antiligantes, pois colocamos os elétrons primeiro nos orbitais moleculares ligantes de menor energia.
4. Tal como um orbital atômico, cada orbital molecular pode acomodar, no máximo, dois elétrons com spins opostos de acordo com o princípio de exclusão de Pauli.
5. Quando se preenchem orbitais moleculares com a mesma energia, o arranjo mais estável é o previsto pela regra de Hund, isto é, os elétrons ocupam estes orbitais moleculares com spins paralelos.
6. O número de elétrons nos orbitais moleculares é igual à soma de todos os elétrons dos átomos envolvidos na ligação.

Moléculas de hidrogênio e de hélio

Mais adiante nesta seção estudaremos moléculas formadas por átomos de elementos do segundo período. Antes, porém, será útil prever as estabilidades relativas das espécies simples H_2^+ , H_2 , H_2^+ e He_2 , utilizando os diagramas de níveis de energia de orbitais moleculares da Figura 10.25. Os orbitais σ_{1s} e σ_{1s}^* podem acomodar um máximo de quatro elétrons. O número total de elétrons aumenta, de um em H_2^+ , até quatro em He_2 . O princípio de exclusão de Pauli estipula que cada orbital molecular pode acomodar um máximo de dois elétrons com spins opostos. Nestes casos, apenas nos interessam as configurações eletrônicas no estado fundamental.

Para avaliar as estabilidades destas espécies, calculamos a sua **ordem de ligação**, definida como

$$\text{ordem de ligação} = \frac{1}{2} \left(\text{números de elétrons em OM ligantes} - \text{números de elétrons em OM antiligantes} \right) \quad (10.2)$$

A ordem de ligação indica aproximadamente a força de uma ligação. Por exemplo, se há dois elétrons no orbital molecular ligante e nenhum no orbital molecular antiligante, a ordem de ligação é um, isto é, existe uma ligação covalente e a molécula é estável. Repare que a ordem de ligação pode ser fracionária, mas se for zero (ou tiver um valor negativo), isso significa que a ligação não é estável e que a molécula não pode existir. A ordem de ligação só pode ser utilizada para fazer comparações qualitativas. Por exemplo, um orbital molecular sigma ligante com dois elétrons e um orbital molecular pi ligante, também com dois elétrons, têm ambos uma ordem de ligação um. Contudo, a força e o comprimento destas duas ligações são diferentes, pois a sobreposição dos orbitais atômicos é maior na ligação sigma do que na pi.

A energia de dissociação de uma ligação, ou energia de ligação (Seção 9.10), é uma medida quantitativa da força dessa ligação.

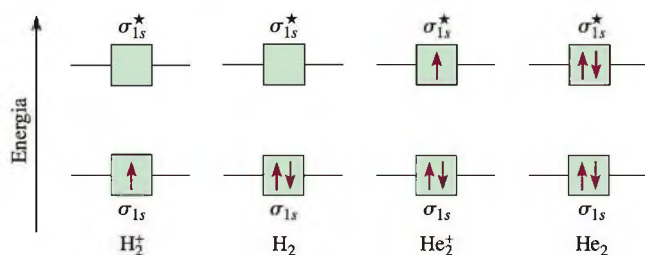


Figura 10.25 Níveis de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes em H_2^+ , H_2 , He_2^+ e He_2 . Em todas estas espécies, os orbitais moleculares formam-se pela interação de dois orbitais 1s.

O sobrescrito em $(\sigma_{1s})^1$ indica que existe um elétron no orbital molecular sigma ligante.

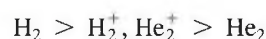
Agora estamos prontos para fazer previsões sobre a estabilidade de H_2^+ , H_2 , H_2^+ e He_2 (ver Figura 10.25). O íon molecular H_2^+ possui apenas um elétron no orbital σ_{1s} . Como se forma uma ligação covalente quando dois elétrons ocupam um orbital molecular ligante, H_2^+ possui apenas metade de uma ligação, ou seja, uma ordem de ligação de $\frac{1}{2}$. Assim, prevemos que a entidade H_2^+ seja estável. A sua configuração eletrônica é escrita como $(\sigma_{1s})^1$.

A molécula H_2 tem dois elétrons, ambos no orbital σ_{1s} . De acordo com o nosso esquema, dois elétrons equivalem a uma ligação completa; portanto, a molécula H_2 tem ordem de ligação um, ou seja, uma ligação covalente completa. A configuração eletrônica de H_2 é $(\sigma_{1s})^2$.

Em relação ao íon molecular He_2^+ , colocamos os primeiros dois elétrons no orbital σ_{1s} e o terceiro elétron no orbital σ_{1s}^* . Como o orbital molecular antiligante é desestabilizador, esperamos que He_2^+ seja menos estável do que H_2 . Em uma primeira aproximação, a instabilidade resultante do elétron no orbital σ_{1s}^* é cancelada pela presença de um dos elétrons σ_{1s} . A ordem de ligação é $\frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}$ e a estabilidade global de He_2^+ é semelhante à do íon molecular H_2^+ . A configuração eletrônica de He_2^+ é $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$.

Em He_2 existiriam dois elétrons na orbital σ_{1s} e dois elétrons na orbital σ_{1s}^* , pelo que a molécula teria ordem de ligação zero e seria instável. A configuração eletrônica de He_2 seria $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$.

Resumindo, podemos colocar estas quatro espécies em ordem decrescente de estabilidade:



Sabemos que a molécula de hidrogênio é uma espécie estável. O nosso método simples de orbitais moleculares prevê que H_2^+ e He_2^+ possuam também alguma estabilidade, pois ambas têm ordem de ligação $\frac{1}{2}$. Na verdade, a sua existência foi demonstrada experimentalmente. O íon molecular H_2^+ é ligeiramente mais estável do que He_2^+ pois possui apenas um elétron e assim não existe nele repulsão elétron-elétron. Além disso, H_2^+ tem também menor repulsão nuclear do que He_2^+ . A nossa previsão acerca de He_2 seria que esta molécula é instável. Contudo, em 1993, verificou-se experimentalmente que existem moléculas do gás He_2 , mas apenas sob condições especiais e com um tempo de vida muito curto.

Revisão de conceitos

Estime a entalpia de ligação (kJ/mol) do íon H_2^+ .

Moléculas diatômicas homonucleares de elementos do segundo período

Estamos agora em condições de estudar as configurações eletrônicas no estado fundamental de moléculas constituídas por elementos do segundo período. Consideraremos apenas o caso mais simples de **moléculas diatômicas homonucleares**, ou seja, *moléculas diatômicas que contêm átomos do mesmo elemento*.

A Figura 10.26 mostra o diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares para a molécula do primeiro elemento do segundo período, Li_2 . Estes orbitais moleculares são formados pela sobreposição de orbitais $1s$ e $2s$. Utilizaremos este diagrama para construir todas as moléculas diatômicas, como veremos em seguida.

A situação é mais complexa quando a ligação envolve também orbitais p . Dois orbitais p podem formar uma ligação sigma ou uma ligação pi. Como há três orbitais p em cada átomo de qualquer elemento do segundo período, da interação construtiva dos orbitais atômicos resulta um orbital molecular sigma e dois orbitais moleculares pi. O orbital molecular sigma forma-se por sobrepo-

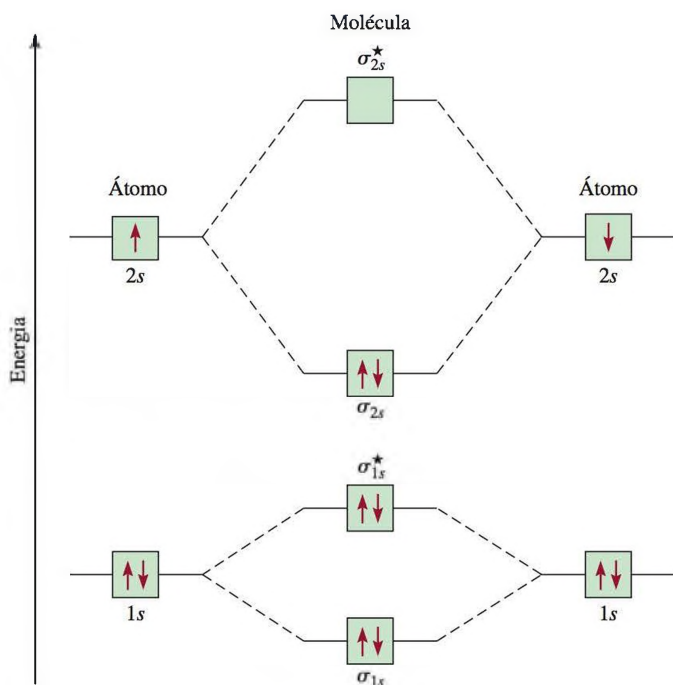


Figura 10.26 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares para a molécula Li_2 . Os seis elétrons em Li_2 (a configuração eletrônica de Li é $1s^2 2s^1$) estão nos orbitais σ_{1s} , σ_{1s}^* e σ_{2s} . Como existem dois elétrons em cada um dos orbitais σ_{1s} e σ_{1s}^* (tal como em He_2), a contribuição global destes orbitais para a ligação não é nem ligante nem antiligante. Assim, a ligação covalente simples em Li_2 deve-se apenas aos dois elétrons no orbital molecular ligante σ_{2s} . Note que o orbital antiligante σ_{1s}^* tem energia mais alta e, consequentemente, menor estabilidade do que o orbital ligante σ_{1s} . Contudo, este orbital antiligante σ_{1s} tem menor energia e maior estabilidade que o orbital ligante σ_{2s} .

sição dos orbitais $2p_x$ ao longo do eixo internuclear, isto é, do eixo x . Os orbitais $2p_y$ e $2p_z$ são perpendiculares ao eixo x e se sobrepõem lateralmente dando origem a dois orbitais moleculares π . Os orbitais moleculares que se formam são designados por orbitais σ_{2p_x} , π_{2p_y} e π_{2p_z} , onde os índices indicam quais são os orbitais atômicos que participam da formação dos orbitais moleculares. A Figura 10.24 mostra que a sobreposição de dois orbitais p , quando formam um orbital molecular σ , é geralmente maior do que a sobreposição dos mesmos orbitais quando formam um orbital molecular π . Assim, deveríamos esperar que o orbital σ tivesse menor energia do que π . Contudo, as energias dos orbitais moleculares aumentam na seguinte ordem:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

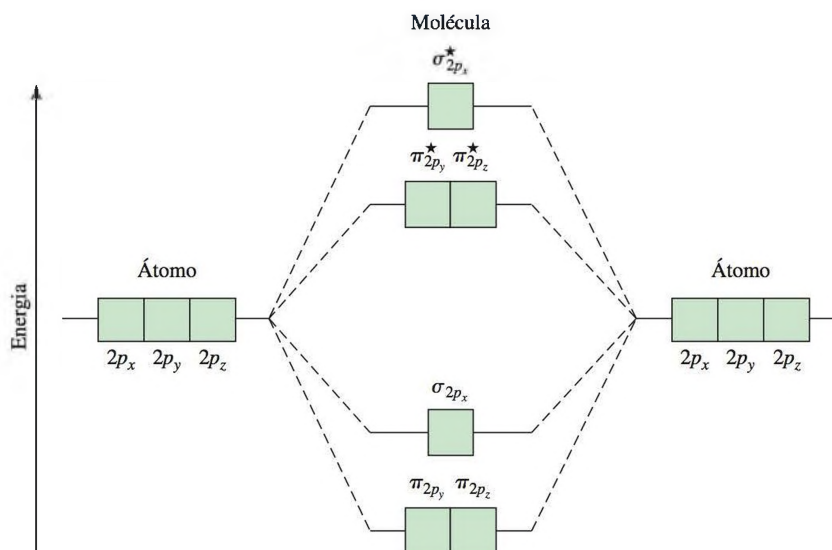
A inversão das energias entre o orbital σ_{2p_x} e os orbitais π_{2p_y} e π_{2p_z} é devida à interação entre o orbital $2s$ de um átomo e o orbital $2p$ do outro. Na terminologia da TOM, dizemos que estes orbitais se misturam. Contudo, para que haja mistura, os orbitais $2s$ e $2p$ precisam ter energias semelhantes. Esta condição é cumprida para as moléculas dos elementos de menor número atômico, B_2 , C_2 e N_2 , e tem como resultado o orbital σ_{2p_x} ficar com energia superior aos orbitais π_{2p_y} e π_{2p_z} , como mostramos anteriormente. O processo de mistura é menos saliente para O_2 e F_2 , de modo que nestas moléculas σ_{2p_x} fica com energia inferior aos orbitais π_{2p_y} e π_{2p_z} .

Com estes conceitos e recorrendo à Figura 10.27, que mostra a ordem crescente de energia para os orbitais moleculares $2p$, podemos escrever as configurações eletrônicas e prever as propriedades magnéticas e as ordens de ligação das moléculas diatômicas homonucleares de elementos do segundo período. Consideraremos em seguida alguns exemplos.

Molécula de lítio (Li_2)

Como a configuração eletrônica do Li é $1s^2 2s^1$, a molécula Li_2 tem um total de seis elétrons. De acordo com a Figura 10.26, estes elétrons ocupam os orbitais moleculares σ_{1s} , σ_{1s}^* e σ_{2s} (dois em cada um). As contribuições dos elétrons de σ_{1s} e de σ_{1s}^* para a ligação em Li_2 anulam-se. Assim, a configuração eletrônica

Figura 10.27 Diagrama geral de níveis de energia dos orbitais moleculares para as moléculas diatômicas homonucleares de elementos do segundo período: Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 e N_2 . Por uma questão de simplicidade, os orbitais σ_{1s} e σ_{2s} foram omitidos. Repare que, nestas moléculas, o orbital σ_{2p_x} tem energia maior do que os orbitais π_{2p_y} e π_{2p_z} . Isso significa que os elétrons nos orbitais σ_{2p_x} são menos estáveis do que os elétrons nos orbitais π_{2p_y} e π_{2p_z} . Esse ordenamento inesperado resulta das diferentes interações entre os elétrons no orbital σ_{2p_x} de um lado, e nos orbitais π_{2p_y} e π_{2p_z} de outro, com os elétrons nos orbitais σ_s de menor energia. Para O_2 e F_2 , o orbital σ_{2p_x} tem menor energia do que π_{2p_y} e π_{2p_z} .



dos orbitais moleculares em Li_2 é $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2$. Uma vez que há dois elétrons a mais nos orbitais moleculares ligantes do que nos orbitais moleculares antiligantes, a ordem de ligação é 1 [ver Equação (10.2)]. Concluímos que a molécula de Li_2 é estável e, como não há spins eletrônicos desemparelhados, ela deverá ser diamagnética. De fato, a existência de moléculas de Li_2 diamagnéticas na fase gasosa foi comprovada experimentalmente.

Molécula de carbono (C_2)

O átomo de carbono tem a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$; portanto, há 12 elétrons na molécula de C_2 . Usando como referência as Figuras 10.26 e 10.27, colocamos os últimos quatro elétrons nos orbitais π_{2p_y} e π_{2p_z} . Assim, a configuração eletrônica de C_2 é

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2$$

A ordem de ligação é 2 e a molécula não tem elétrons desemparelhados, de modo que é diamagnética. Tal como aconteceu com a molécula de Li_2 , também foi comprovada experimentalmente a existência de moléculas diamagnéticas de C_2 na fase gasosa. Repare que a ligação dupla em C_2 é constituída por duas ligações pi (devido aos quatro elétrons existentes nos dois orbitais moleculares pi). Na maior parte das moléculas, uma ligação dupla é formada por uma ligação sigma e por uma ligação pi.

Molécula de oxigênio (O_2)

A configuração eletrônica do oxigênio no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^4$; portanto, há 16 elétrons na molécula de O_2 . Seguindo a ordem crescente de energia dos orbitais moleculares discutida anteriormente, podemos escrever a configuração eletrônica da molécula de O_2 no estado fundamental como

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\pi_{2p_y}^*)^1 (\pi_{2p_z}^*)^1$$

De acordo com a regra de Hund, os últimos dois elétrons são colocados nos orbitais $\pi_{2p_y}^*$ e $\pi_{2p_z}^*$ com spins paralelos. Ignorando os orbitais σ_{1s} e σ_{2s} (porque os seus efeitos na formação da ligação se anulam), calculamos a ordem de ligação de O_2 pela Equação (10.2):

$$\text{ordem de ligação} = \frac{1}{2}(6 - 2) = 2$$

Tabela 10.5 Propriedades de moléculas diatômicas homonucleares de elementos do segundo período*

	Li ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	
$\sigma_{2p_x}^*$							$\sigma_{2p_x}^*$
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$							$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$
σ_{2p_x}							π_{2p_y}, π_{2p_z}
π_{2p_y}, π_{2p_z}							σ_{2p_x}
σ_{2s}^*							σ_{2s}^*
σ_{2s}							σ_{2s}
Ordem de ligação	1	1	2	3	2	1	
Comprimento da ligação (pm)	267	159	131	110	121	121	
Energia de ligação (kJ/mol)	104,6	288,7	627,6	941,4	498,7	156,9	
Propriedades magnéticas	Diamagnética	Paramagnética	Diamagnética	Diamagnética	Paramagnética	Diamagnética	

* Para simplificar, os orbitais σ_{1s} e σ_{1s}^* são omitidos. Estes dois orbitais acomodam um total de quatro elétrons. Lembre-se de que para O₂ e F₂, σ_{2p_x} tem menor energia do que π_{2p_y} .

Portanto, a molécula de O₂ tem uma ordem de ligação 2 e é paramagnética, uma previsão comprovada experimentalmente.

A Tabela 10.5 resume as propriedades gerais das moléculas diatômicas de elementos do segundo período que são estáveis.

O Exemplo 10.6 mostra como a TOM ajuda na previsão das propriedades dos íons.

Exemplo 10.6

O íon N₂⁺ pode ser preparado bombardeando-se a molécula N₂ com elétrons rápidos. Preveja as seguintes propriedades de N₂⁺: (a) configuração eletrônica, (b) ordem de ligação, (c) propriedades magnéticas e (d) comprimento de ligação em relação ao comprimento de ligação de N₂ (será maior ou menor?).

Estratégia Utilizando a Tabela 10.5, podemos deduzir as propriedades dos íons gerados a partir das moléculas homonucleares. Como a estabilidade de uma molécula depende do número de elétrons nos orbitais moleculares ligantes e antiligantes? De que orbital molecular o elétron é removido quando se forma N₂⁺ a partir de N₂? Que propriedades determinam se uma espécie é diamagnética ou paramagnética?

Solução Utilizando a Tabela 10.5, deduzimos as propriedades de íons gerados a partir de moléculas diatômicas homonucleares.

(a) Como N₂⁺ tem um elétron a menos que N₂, a sua configuração eletrônica é

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^1$$

(b) A ordem de ligação de N₂⁺ é determinada pela Equação (10.2):

$$\text{ordem de ligação} = \frac{1}{2}(9 - 4) = 2,5$$

(c) N₂⁺ é paramagnético, pois tem um elétron desemparelhado.

(Continua)

Problemas semelhantes: 10.57, 10.58.

(Continuação)

(d) Como são os elétrons dos orbitais moleculares ligantes que mantêm os átomos unidos, N_2^+ deverá ter uma ligação mais fraca e, portanto, mais comprida do que N_2 . (Na realidade, o comprimento de ligação de N_2^+ é de 112 pm, enquanto o de N_2 é de 110 pm.)

Verificação Devemos esperar que a ordem de ligação diminua quando um elétron é removido de um orbital molecular ligante. O íon N_2^+ tem um número ímpar de elétrons (13), de modo que deve ser paramagnético.

Exercício Qual das seguintes espécies tem maior comprimento de ligação: F_2 ou F_2^- ?

10.8 Orbitais moleculares deslocalizados

Até agora discutimos as ligações químicas apenas em termos de pares de elétrons. Contudo, nem sempre é possível explicar as propriedades de uma molécula por meio de uma única estrutura. Um exemplo é o da molécula O_3 , discutida na Seção 9.8. Superamos este dilema introduzindo o conceito de ressonância. Nesta seção, abordaremos o problema de outro modo – aplicando a teoria dos orbitais moleculares. Tal como na Seção 9.8, vamos usar a molécula de benzeno e o íon carbonato como exemplos. Note que, ao discutir as ligações químicas em moléculas poliatômicas ou íons, é conveniente determinar primeiro o estado de hibridização dos átomos presentes (abordagem pela TLV) e só depois construir os orbitais moleculares apropriados.

Molécula de benzeno

O benzeno (C_6H_6) é uma molécula hexagonal plana com os seus átomos de carbono nos vértices do hexágono. As ligações carbono-carbono são todas equivalentes em comprimento e força. As ligações carbono-hidrogênio também são todas equivalentes e os ângulos CCC e HCC são todos de 120° . Assim, os átomos de carbono têm todos hibridização sp^2 e formam três ligações sigma, duas com átomos de carbono adjacentes e uma terceira com um átomo de hidrogênio (Figura 10.28). Este arranjo deixa um orbital $2p_z$ não hibridizado em cada átomo de carbono perpendicular ao plano da molécula de benzeno ou, como é comumente designada, *anel benzênico*. Até agora, a descrição da molécula de benzeno lembra a descrição da molécula do etileno (C_2H_4), discutida na Seção 10.5, exceto que neste caso existem seis orbitais atômicos puros $2p_z$ em um arranjo cíclico.

Devido à sua forma e orientação semelhantes, cada orbital $2p_z$ se sobrepõe lateralmente com outros dois orbitais $2p_z$ dos átomos de carbono adjacentes. De acordo com as regras enunciadas na página 449, a interação de seis orbitais $2p_z$ dá origem a seis orbitais moleculares pi, sendo que três são ligantes e três antiligantes. Portanto, uma molécula de benzeno no estado fundamental tem seis elétrons nos três orbitais moleculares pi ligantes, tendo os dois elétrons de cada orbital os seus spins antiparalelos (Figura 10.29).

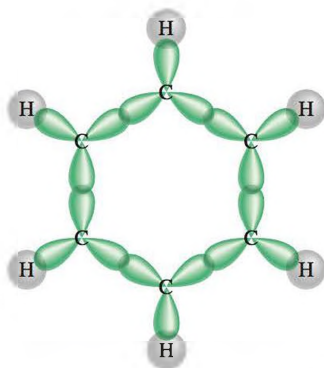
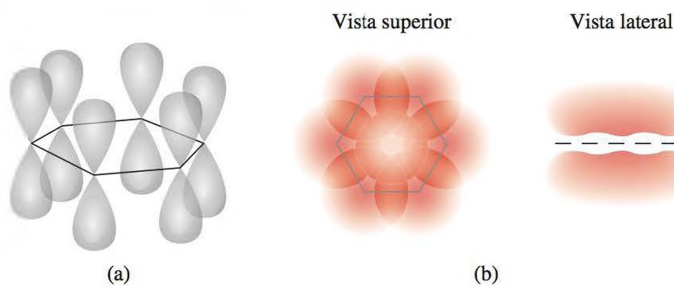


Figura 10.28 Estrutura das ligações sigma na molécula de benzeno. Cada átomo de carbono tem hibridização sp^2 e forma duas ligações sigma com dois átomos de carbono adjacentes e uma ligação sigma com um átomo de hidrogênio.

Figura 10.29 (a) Os seis orbitais $2p_z$ dos átomos de carbono do benzeno. (b) O orbital molecular deslocalizado formado pela sobreposição dos orbitais $2p_z$. O orbital molecular deslocalizado possui simetria pi e situa-se acima e abaixo do plano do anel benzênico. Na verdade, os seis orbitais $2p_z$ podem combinar-se de seis modos diferentes dando origem a três orbitais moleculares ligantes e a três antiligantes. O orbital representado é o mais estável de todos.



Ao contrário do que acontece com os orbitais moleculares π ligantes do etileno, os do benzeno formam **orbitais moleculares deslocalizados**, que *não estão confinados ao espaço entre dois átomos adjacentes ligados, mas, na verdade, se estendem sobre três ou mais átomos*. Portanto, os elétrons de cada um destes orbitais estão livres para se mover em volta do anel benzênico. Por esta razão, a estrutura do benzeno é muitas vezes representada por



em que o círculo indica que as ligações π entre os átomos de carbono não se confinam a um determinado par de átomos; em vez disso, a densidade eletrônica das nuvens π está uniformemente distribuída na molécula de benzeno. No diagrama simplificado não são mostrados os átomos de carbono nem os de hidrogênio.

Agora podemos descrever cada ligação carbono-carbono no benzeno como formada por uma ligação sigma e uma ligação π “parcial”. Cada ligação entre dois átomos de carbono adjacentes terá uma ordem de ligação entre 1 e 2. Assim, a TOM oferece uma alternativa ao conceito de ressonância, o qual se baseia na TLV. (As estruturas de ressonância do benzeno são apresentadas na página 392).

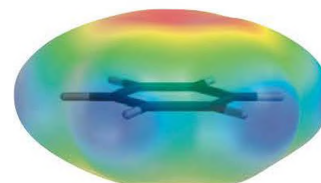
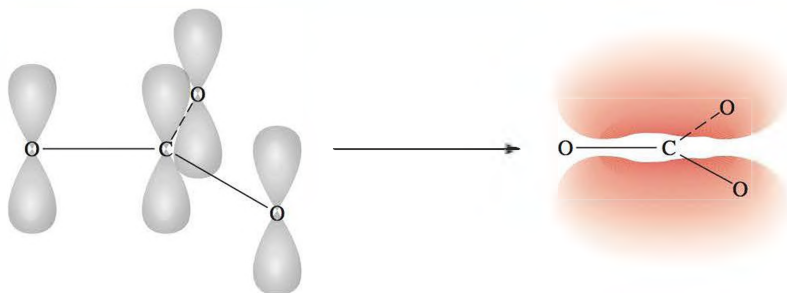
Íon carbonato

Os compostos cíclicos como o benzeno não são os únicos com orbitais moleculares deslocalizados. Vamos ver as ligações no íon carbonato (CO_3^{2-}). O modelo RPECV prevê uma geometria trigonal plana para o íon carbonato, tal como para o BF_3 . A estrutura plana do íon carbonato pode ser explicada se supusermos que o átomo de carbono tem uma hibridização sp^2 . O átomo de C forma ligações sigma com os três átomos de oxigênio. Assim, o orbital $2p_z$ não hibridizado do átomo C pode se sobrepor simultaneamente aos orbitais $2p_z$ dos três átomos de O (Figura 10.30). Desta sobreposição simultânea resulta um orbital molecular deslocalizado que se estende pelos quatro núcleos, de modo que as nuvens eletrônicas (e, portanto, as ordens de ligação) nas ligações carbono-oxigênio são iguais. A teoria dos orbitais moleculares proporciona uma explicação alternativa aceitável das propriedades do íon carbonato em comparação com as estruturas de ressonância do íon apresentadas na página 392.

Devemos notar que as moléculas com orbitais moleculares deslocalizados são geralmente mais estáveis do que aquelas que contêm orbitais moleculares localizados, isto é, orbitais moleculares confinados a apenas dois átomos. Por exemplo, a molécula de benzeno, que contém orbitais moleculares deslocalizados, é quimicamente menos reativa (e, por isso, mais estável) do que as moléculas que contêm ligações $\text{C}=\text{C}$ “localizadas”, como o etileno.

Revisão de conceitos

Descreva as ligações no íon nitrato (NO_3^-) em termos de estruturas de ressonância e de orbitais moleculares deslocalizados.



O mapa de potencial eletrostático do benzeno mostra a densidade eletrônica (em vermelho) acima e abaixo do plano da molécula. Para simplificar, apenas a estrutura da molécula foi representada.

Figura 10.30 Ligações no íon carbonato. O átomo de carbono forma três ligações sigma com os três átomos de oxigênio. Além disso, os orbitais $2p_z$ dos átomos de carbono e oxigênio se sobrepõem para formar orbitais moleculares deslocalizados. Assim, há também uma ligação π parcial entre o átomo de carbono e cada um dos átomos de oxigênio.



Alguém pediu um fulereno?

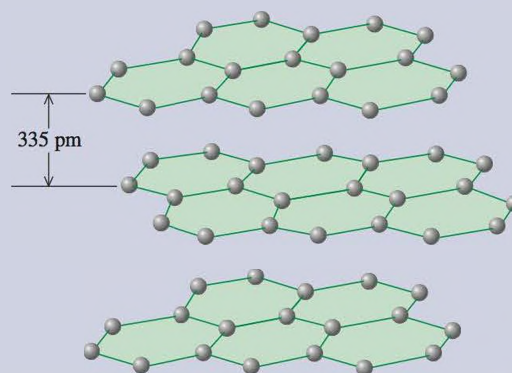
Em 1985, os químicos da Universidade de Rice, no Texas, utilizaram um laser de grande potência para vaporizar grafite em um esforço para criar moléculas incomuns, que se acreditava existir no espaço interestelar. A espectrometria de massa revelou que um dos produtos era uma espécie desconhecida de fórmula C_{60} . Devido ao seu tamanho e ao fato de ser constituída apenas por carbono, esta molécula tinha uma forma exótica. Trabalhando com papel, tesoura e fita adesiva, os investigadores conseguiram construir uma esfera oca, com um total de 60 vértices, cada um deles correspondente a um átomo de carbono. Medidas espectroscópicas e por raios X confirmaram experimentalmente esta estrutura. Geometricamente, é a molécula mais simétrica que se conhece. Apesar de sua geometria incomum, o esquema de ligações nesta molécula é muito simples – cada átomo de carbono tem hibridização sp^2 e há orbitais moleculares deslocalizados por toda a sua estrutura.

A descoberta do fulereno gerou um enorme interesse na comunidade científica, representando uma nova forma alotrópica do carbono com uma geometria intrigante e propriedades desconhecidas para investigar. A partir de 1985, os químicos criaram outros *fulerenos* com 70, 76 e mais átomos de carbono. Entretanto, descobriu-se que o fulereno é um componente natural da fuligem.

O C_{60} e os demais fulerenos representam um conceito inteiramente novo de arquitetura molecular, com implicações

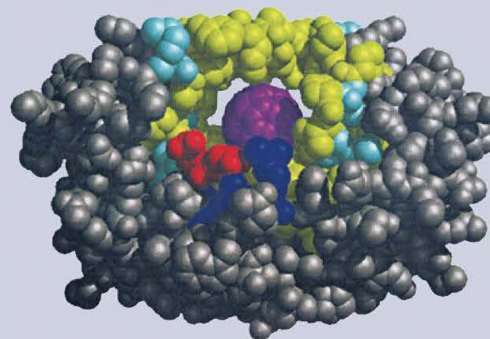


A geometria do fulereno (esquerda) lembra uma bola de futebol (direita). Os cientistas chegaram a esta estrutura colando hexágonos e pentágonos de papel em número suficiente para acomodar 60 átomos de carbono nos pontos de interseção.



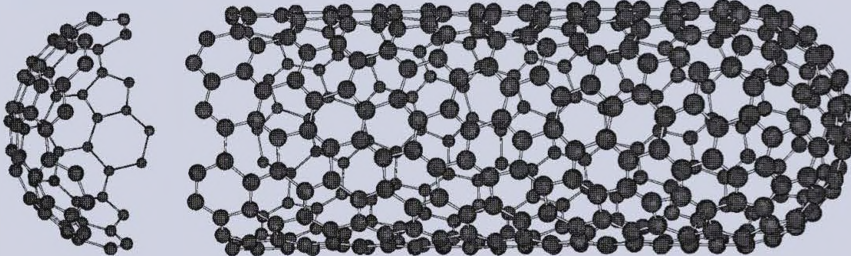
A grafite é formada por camadas de anéis de carbono com seis átomos.

interessantes. Por exemplo, foram preparados fulerenos com um átomo de hélio confinado em sua gaiola. Os futebolenos também reagem com o potássio para dar K_3C_{60} , que age como um supercondutor a 18 K. Também é possível fixar metais de transição nos fulerenos. Estes derivados são promissores como catalisadores. Devido à sua forma original, o fulereno pode ser usado como lubrificante.



Modelo gerado em computador da interação de um derivado do fulereno com o centro ativo da HIV-protease, que normalmente se liga à proteína necessária para a reprodução do vírus do HIV. A estrutura do fulereno se fixa ao centro ativo, impedindo que a enzima desempenhe suas funções.

Esta molécula foi chamada “buckminsterfulereno”, em homenagem a R. Buckminster Fuller, cujos projetos de arquitetura e engenharia incluíam frequentemente cúpulas geodésicas. Devido à complexidade desta designação e à semelhança desta molécula com uma bola de futebol, utiliza-se frequentemente a abreviatura de “buckyball” ou fulereno.



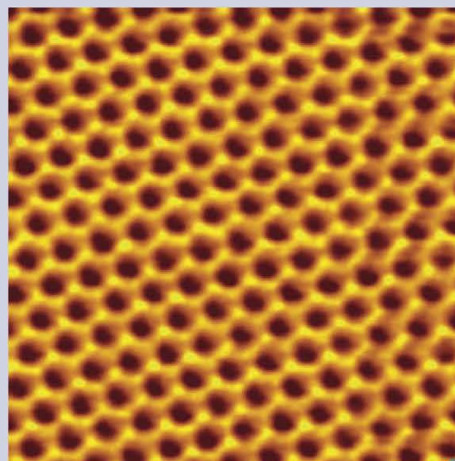
Estrutura de um "nanotubo" constituído por uma só camada de átomos de carbono. Repare que a molécula de fulereno truncada, que serve de "tampa" e que na figura está separada do resto do "nanotubo", tem uma estrutura diferente da grafite que forma a parte cilíndrica do tubo. Os químicos encontraram métodos de "destapar" o tubo a fim de introduzir moléculas no seu interior.

Uma descoberta fascinante, feita em 1991 por cientistas japoneses, foi a identificação de parentes estruturais do fulereno. Estas moléculas são tubulares, têm comprimentos de centenas de nanômetros e uma cavidade interna com cerca de 15 nanômetros de diâmetro. Designadas por "buckytubos" ou "nanotubos" (devido ao seu tamanho), estas moléculas apresentam duas estruturas inteiramente diferentes. Uma dessas estruturas é formada por uma folha de grafite simples enrolada em tubo, o qual é tapado em ambas as extremidades com uma molécula de fulereno truncada. A outra estrutura é formada por camadas de 2 a 30 folhas de grafite enroladas em tubo. Os nanotubos são muito mais fortes que fios de aço de dimensões semelhantes. Inúmeras aplicações potenciais foram propostas para eles, como materiais condutores e de alta intensidade, meios de armazenamento de hidrogênio, sensores moleculares, dispositivos semicondutores e sondas moleculares. O estudo desses materiais gerou uma nova área, a *nanotecnologia*, assim chamada porque os cientistas conseguem manipular os materiais em escala molecular a fim de criar dispositivos úteis.

A primeira aplicação biológica do fulereno foi feita por químicos da Universidade da Califórnia em São Francisco e Santa Bárbara, que descobriram, em 1993, que esta molécula poderia ajudar a desenvolver fármacos para tratar a AIDS. O vírus da imunodeficiência humana (HIV), causador da AIDS, sintetiza uma longa cadeia proteica para se reproduzir. Esta cadeia é quebrada em fragmentos menores por uma enzima chamada protease do HIV. Então, um processo para parar a doença seria desativar a enzima. Quando os químicos reagiram um derivado do fulereno solúvel em água com a HIV-protease, eles verificaram que ele se liga à parte da enzima que vai quebrar a proteína reprodutiva, impedindo deste modo a reprodução do vírus. Consequentemente, o vírus não conseguia mais infectar as células humanas cultivadas em laboratório. O próprio derivado do fulereno não pode ser

utilizado como fármaco contra a AIDS, devido a potenciais efeitos colaterais e a dificuldades de administração. No entanto, constitui um modelo útil para o desenvolvimento de tais fármacos.

Em um avanço recente (2004), os cientistas usaram fita adesiva (do tipo fita Scotch) para remover uma camada de carbono de um fragmento de grafite (como o dos lápis) com a espessura de apenas um átomo. Este material recém-descoberto, chamado grafeno, um cristal bidimensional com propriedades elétricas e ópticas únicas, é um excelente condutor de calor. O grafeno é quase totalmente transparente, apesar de os átomos de carbono serem tão densos que nem mesmo o hélio, que tem o menor dos átomos gasosos, consegue atravessá-lo. Parece que muitas descobertas interessantes e úteis serão feitas a partir do estudo desta incomum substância nos próximos anos.



Uma microfotografia eletrônica do grafeno mostrando a sua estrutura hexagonal, semelhante a um favo de mel.

Equações-chave

$\mu = Q \times r$ (10.1) Momento de dipolo em termos da carga (Q) e da distância (r) de separação entre as cargas.

$$\text{ordem de ligação} = \frac{1}{2} \left(\begin{array}{c} \text{número de elétrons} \\ \text{em OM ligantes} \end{array} - \begin{array}{c} \text{número de elétrons} \\ \text{em OM antiligantes} \end{array} \right) \quad (10.2)$$

Resumo de fatos e conceitos

1. O modelo RPECV utilizado na previsão da geometria molecular baseia-se no pressuposto de que os pares de elétrons da camada de valência se repelem mutuamente e tendem a permanecer tão afastados entre si quanto possível.
2. De acordo com o modelo RPECV, a geometria molecular pode ser prevista a partir do número de pares de elétrons ligantes e do número de pares isolados. Os pares isolados repelem os outros pares mais fortemente do que os pares ligantes e, por isso, distorcem os ângulos de ligação dos seus valores ideais.
3. O momento de dipolo é uma medida da separação de carga em moléculas que possuem átomos de eletronegatividades diferentes. O momento de dipolo de uma molécula é a resultante dos momentos de ligação presentes nessa molécula. As medidas de momentos de dipolo fornecem informações acerca da geometria molecular.
4. Há duas explicações mecânico-quânticas para a formação de ligações químicas covalentes: a teoria da ligação de valência e a teoria dos orbitais moleculares. Na TLV formam-se orbitais atômicos híbridos por combinação e rearranjo de orbitais do mesmo átomo. Os orbitais híbridos têm todos energia e densidade eletrônica iguais e o seu número é igual ao de orbitais atômicos puros que se combinam.
5. A expansão da camada de valência pode ser explicada se pressupormos que ocorre hibridização entre os orbitais s , p e d .
6. Na hibridização sp , os dois orbitais híbridos dispõem-se em linha reta; na hibridização sp^2 , os três orbitais híbridos apontam para os vértices de um triângulo equilátero; na hibridização sp^3 , os quatro orbitais híbridos apontam do centro para os vértices de um tetraedro; na hibridização sp^3d , os cinco orbitais apontam para os vértices de uma bipirâmide trigonal; na hibridização sp^3d^2 os seis orbitais híbridos apontam para os vértices de um octaedro.
7. Em um átomo com hibridização sp^2 (por exemplo, carbono), o orbital p puro que não participa da hibridização pode formar uma ligação π sobrepondo-se a outro orbital p . Uma ligação dupla carbono-carbono é constituída por uma ligação sigma e por uma ligação π . Em um átomo de carbono com hibridização sp , os dois orbitais p puros podem formar duas ligações π com dois orbitais p de outro átomo (ou átomos). Uma ligação tripla carbono-carbono é constituída por uma ligação sigma e por duas ligações π .
8. A TOM descreve a ligação química em termos da combinação e do rearranjo de orbitais atômicos para formar orbitais que estão associados à molécula como um todo.
9. Os orbitais moleculares ligantes provocam um aumento da densidade eletrônica na região internuclear e têm menor energia do que os orbitais atômicos que os originam. Os orbitais moleculares antiligantes têm uma zona de densidade eletrônica nula na região internuclear e têm maior energia do que os orbitais atômicos que os originam.
10. Escrevemos as configurações eletrônicas para os orbitais moleculares do mesmo modo como as escrevemos para os orbitais atômicos, isto é, preenchemos com elétrons os orbitais moleculares por ordem crescente de energia. O número de orbitais moleculares é sempre igual ao número de orbitais atômicos que se combinaram. O princípio de exclusão de Pauli e a regra de Hund governam o preenchimento dos orbitais moleculares.
11. As moléculas são estáveis se o número de elétrons em orbitais moleculares ligantes for superior ao número de elétrons em orbitais moleculares antiligantes.
12. Os orbitais moleculares deslocalizados, nos quais os elétrons são livres para se mover por toda a molécula ou grupo de átomos, são formados por elétrons de orbitais p de átomos adjacentes. Os orbitais moleculares deslocalizados são uma alternativa às estruturas de ressonância na explicação de propriedades moleculares.

Palavras-chave

Camada de valência, p. 415
Hibridização, p. 434

Ligação π (ligação π), p. 442
Ligação sigma (ligação σ), p. 442

Modelo de repulsão dos pares eletrônicos da camada

de valência (RPECV), p. 415

Molécula apolar, p. 426
Molécula diatômica

homonuclear, p. 450

Molécula polar, p. 426

Momento de dipolo (μ), p. 425

Orbital híbrido, p. 433

Orbital molecular antiligante, p. 446

Orbital molecular deslocalizado, p. 455

Orbital molecular ligante, p. 446

Orbital molecular π , p. 447

Orbital molecular sigma, p. 442

Orbital molecular, p. 445

Ordem de ligação, p. 449

Questões e problemas

Geometria molecular

Questões de revisão

- 10.1** Defina a geometria de uma molécula. Por que é importante o estudo da geometria molecular?
- 10.2** Faça um esboço de uma molécula triatômica linear, de uma molécula trigonal planar com quatro átomos, de uma molécula tetraédrica, de uma molécula bipiramidal trigonal e de uma molécula octaédrica. Dê os ângulos de ligação em cada caso.
- 10.3** Quantos átomos estão diretamente ligados ao átomo central em uma molécula tetraédrica, em uma molécula bipiramidal trigonal e em uma molécula octaédrica?
- 10.4** Indique as características fundamentais do modelo RPECV. Explique por que a intensidade da repulsão decresce na seguinte ordem: par isolado-par isolado > par isolado-par ligante > par ligante-par ligante.
- 10.5** Por que, em um arranjo bipiramidal trigonal, um par isolado ocupa uma posição equatorial e não uma posição axial?
- 10.6** A geometria de CH_4 poderia ser quadrado planar, com os quatro átomos de H nos vértices de um quadrado e o C no centro. Faça um esboço desta geometria e compare a sua estabilidade com a da molécula CH_4 tetraédrica.

Problemas

- 10.7** Utilize o modelo RPECV para prever as geometrias das seguintes espécies: (a) PCl_3 , (b) CHCl_3 , (c) SiH_4 e (d) TeCl_4 .
- 10.8** Quais são as geometrias das seguintes espécies químicas? (a) AlCl_3 , (b) ZnCl_2 e (c) ZnCl_4^{2-} .
- 10.9** Utilize o modelo RPECV para prever a geometria das seguintes espécies: (a) CBr_4 , (b) BCl_3 , (c) NF_3 , (d) H_2Se e (e) NO_2 .
- 10.10** Utilize o modelo RPECV para prever as geometrias das seguintes moléculas e íon: (a) CH_3I , (b) ClF_3 , (c) H_2S , (d) SO_3 e (e) SO_4^{2-} .
- 10.11** Utilizando o modelo RPECV, preveja a geometria das seguintes moléculas: (a) HgBr_2 , (b) N_2O (o arranjo dos átomos é NNO) e (c) SCN^- (o arranjo dos átomos é SCN).
- 10.12** Qual é a geometria dos seguintes íons? (a) NH_4^+ , (b) NH_2^- , (c) CO_3^{2-} , (d) ICl_2^- , (e) ICl_4^- , (f) AlH_4^- , (g) SnCl_5^- , (h) H_3O^+ e (i) BeF_4^{2-} .
- 10.13** Descreva a geometria em torno de cada um dos três átomos centrais na molécula de CH_3COOH .
- 10.14** Quais das seguintes espécies são tetraédricas? SiCl_4 , SeF_4 , XeF_4 , Cl_4 e CdCl_4^{2-} .

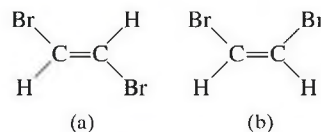
Momentos de dipolo

Questões de revisão

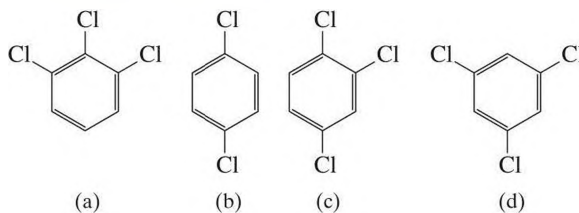
- 10.15** Defina momento de dipolo. Quais são as unidades e o símbolo para o momento de dipolo?
- 10.16** Qual é a relação entre momento de dipolo de uma molécula e momento de dipolo associado a uma ligação? Como é possível uma molécula ter momentos de dipolo não nulos associados a ligações e, no entanto, ser apolar?
- 10.17** Um átomo não pode possuir momento de dipolo permanente. Por quê?
- 10.18** As ligações nas moléculas de hidreto de berílio (BeH_2) são polares e, apesar disso, o momento de dipolo da molécula é zero. Explique.

Problemas

- 10.19** Tendo em consideração a Tabela 10.3, disponha as seguintes moléculas em ordem crescente de momento de dipolo: H_2O , H_2S , H_2Te e H_2Se .
- 10.20** Os momentos de dipolo dos haletos de hidrogênio decrescem de HF para HI (ver Tabela 10.3). Explique esta tendência.
- 10.21** Coloque as seguintes moléculas em ordem crescente de momento de dipolo: H_2O , CBr_4 , H_2S , HF, NH_3 e CO_2 .
- 10.22** A molécula de OCS tem um momento de dipolo superior ou inferior ao da molécula de CS_2 ?
- 10.23** Qual das seguintes moléculas tem um momento de dipolo mais elevado?



- 10.24** Disponha os seguintes compostos em ordem crescente de momento de dipolo:



Teoria da ligação de valência

Questões de revisão

- 10.25** Em que consiste a teoria da ligação de valência? Em que difere esta teoria do conceito de Lewis de ligação química?

- 10.26** Utilize a teoria da ligação de valência para explicar as ligações químicas em Cl_2 e HCl . Mostre como os orbitais atômicos se sobrepõem quando se forma uma ligação.
- 10.27** Desenhe a curva de variação de energia potencial para a formação da ligação na molécula de F_2 .

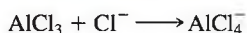
Hibridização

Questões de revisão

- 10.28** (a) O que é hibridização de orbitais atômicos? Por que é impossível que um átomo isolado apresente orbitais atômicos híbridos? (b) Quais são as diferenças entre um orbital híbrido e um orbital atômico puro? Dois orbitais $2p$ de um átomo podem se combinar para formar dois orbitais híbridos?
- 10.29** Qual é o ângulo entre os dois orbitais híbridos a seguir, pertencentes ao mesmo átomo? (a) Orbitais híbridos sp e sp , (b) Orbitais híbridos sp^2 e sp^2 , (c) Orbitais híbridos sp^3 e sp^3 .
- 10.30** Como distinguir uma ligação sigma de uma ligação pi?

Problemas

- 10.31** Utilize a hibridização de orbitais atômicos para descrever as ligações na molécula de AsH_3 .
- 10.32** Qual é o estado de hibridização do Si em SiH_4 e em $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$?
- 10.33** Descreva a mudança de hibridização (se existir) do átomo de Al na seguinte reação.



- 10.34** Considere a reação:



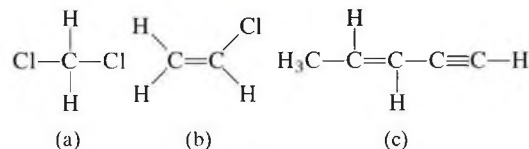
Descreva as mudanças de hibridização (se existirem) dos átomos B e N como resultado da reação.

- 10.35** Que orbitais híbridos são utilizados pelos átomos de nitrogênio nas seguintes espécies? (a) NH_3 , (b) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, (c) NO_3^- .
- 10.36** Quais são os orbitais híbridos do carbono nas seguintes moléculas?
- $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
 - $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$
 - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$
 - CH_3COOH
- 10.37** Que orbitais híbridos são utilizados pelos átomos de carbono nas seguintes espécies? (a) CO , (b) CO_2 , (c) CN^- .
- 10.38** Qual é o estado de hibridização do átomo central de N no íon azida, N_3^- (Arranjo dos átomos: NNN .)
- 10.39** A molécula de aleno $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ é linear (os três átomos C situam-se ao longo de uma linha reta). Quais

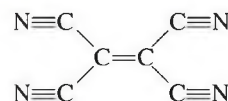
são os estados de hibridização dos átomos de carbono? Desenhe diagramas que mostrem a formação das ligações sigma e pi na molécula de aleno.

- 10.40** Descreva a hibridização do fósforo em PF_5 .

- 10.41** Quantas ligações sigma e pi existem em cada uma das seguintes moléculas?



- 10.42** Quantas ligações pi e sigma existem na molécula de tetracianoetileno?



- 10.43** Qual é a fórmula de um cátion composto de iodo e flúor cujo átomo de iodo tem uma hibridização sp^3d ?
- 10.44** Qual é a fórmula de um ânion composto de iodo e flúor cujo átomo de iodo tem uma hibridização sp^3d^2 ?

Teoria dos orbitais moleculares

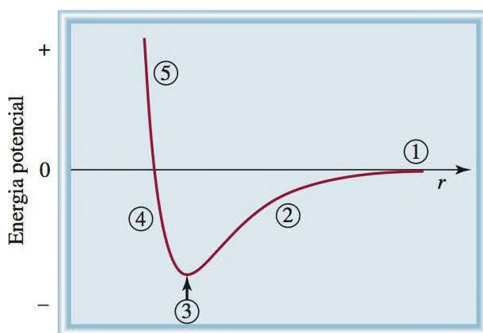
Questões de revisão

- 10.45** O que é a teoria dos orbitais moleculares? Quais são as diferenças entre esta teoria e a teoria da ligação de valência?
- 10.46** Faça um esboço dos seguintes orbitais moleculares: σ_{1s} , σ_{1s}^* , π_{2p} e π_{2p}^* . Compare as suas energias.
- 10.47** Compare as seguintes teorias de ligação química: teoria de Lewis, teoria da ligação de valência e teoria dos orbitais moleculares.
- 10.48** Explique o significado de ordem de ligação. A ordem de ligação pode ser utilizada para fazer comparações quantitativas da força de ligações químicas?

Problemas

- 10.49** Utilize orbitais moleculares para explicar as variações da distância internuclear que ocorrem quando a molécula de H_2 é ionizada primeiro a H_2^+ e depois a H_2^{2+} .
- 10.50** A formação de H_2 a partir de dois átomos de H é um processo energeticamente favorável. Apesar disso, em termos estatísticos, a probabilidade de dois átomos de H reagirem para formar a molécula de H_2 é menor que 100%. Além de argumentos energéticos, como você justificaria esta observação apenas a partir dos valores de spin eletrônico dos dois átomos de H?
- 10.51** Desenhe um diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares para cada uma das seguintes espécies: He_2 , HHe , He_2^+ . Utilize os valores de ordem de ligação para comparar as suas estabilidades relativas. (Trate HHe como uma molécula diatômica com três elétrons.)

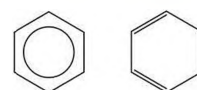
- 10.52** Disponha as seguintes espécies em ordem crescente de estabilidade: Li_2 , Li_2^+ , Li_2^- . Justifique a sua resposta desenhando um diagrama de nível de energia de orbital molecular.
- 10.53** Utilize a teoria dos orbitais moleculares para explicar por que a molécula Be_2 não existe.
- 10.54** Qual é a espécie com maior comprimento de ligação: B_2 ou B_2^+ ? Explique em termos da teoria dos orbitais moleculares.
- 10.55** O acetileno (C_2H_2) tem tendência em perder dois prótons e formar o íon carbetto (C_2^{2-}), que está presente em diversos compostos iônicos, como CaC_2 e MgC_2 . Descreva as ligações no íon C_2^{2-} utilizando a teoria dos orbitais moleculares. Compare a ordem de ligação de C_2^{2-} com a ordem de ligação de C_2 .
- 10.56** Compare as descrições da molécula de oxigênio pela teoria de Lewis e pela teoria dos orbitais moleculares.
- 10.57** Explique por que a ordem de ligação de N_2 é maior do que a de N_2^+ mas a ordem de ligação de O_2 é menor do que a de O_2^+ .
- 10.58** Compare as estabilidades relativas das seguintes espécies e indique suas propriedades magnéticas (isto é, se são diamagnéticas ou paramagnéticas): O_2 , O_2^+ , O_2^- (íon superóxido), O_2^{2-} (íon peróxido).
- 10.59** Utilize a teoria dos orbitais moleculares para comparar as estabilidades relativas de F_2 e F_2^+ .
- 10.60** Uma ligação simples é, quase sempre, uma ligação sigma, enquanto uma ligação dupla é quase sempre constituída por uma ligação sigma e uma ligação pi. Há muito poucas exceções a esta regra. Mostre que as moléculas B_2 e C_2 são exemplos dessas exceções.
- 10.61** Em 2009, o íon N_2^{3-} foi isolado. Use um diagrama de orbital molecular para comparar as suas propriedades (ordem de ligação e magnetismo) com o íon isoeletrônico O_2^- .
- 10.62** A seguinte curva de energia potencial representa a formação de F_2 a partir de dois átomos de F. Descreva o estado da ligação nas regiões marcadas.



Orbitais moleculares deslocalizados

Questões de revisão

- 10.63** Em que difere um orbital molecular deslocalizado de um orbital molecular idêntico aos que se encontram nas moléculas de H_2 ou de C_2H_4 ? Quais são as condições mínimas (por exemplo, número de átomos e tipos de orbitais) para que se forme um orbital molecular deslocalizado?
- 10.64** Vimos no Capítulo 9 que o conceito de ressonância é útil para descrever espécies químicas como a molécula de benzeno e o íon carbonato. Como a teoria dos orbitais moleculares trata estas espécies?
- Problemas**
- 10.65** O etileno (C_2H_4) e o benzeno (C_6H_6) contêm ambos a ligação $\text{C}=\text{C}$. A reatividade do etileno é maior do que a do benzeno. Por exemplo, o etileno reage facilmente com o bromo molecular, enquanto o benzeno é em geral inerte em relação ao bromo molecular e a muitos outros compostos. Explique esta diferença de reatividade.
- 10.66** Explique por que o símbolo da esquerda representa melhor a molécula de benzeno do que o símbolo da direita.



- 10.67** Diga qual das seguintes moléculas tem um orbital mais deslocalizado e justifique a sua escolha.



(Sugestão: ambas as moléculas contêm dois anéis benzênicos. No naftaleno (à direita), os dois anéis estão fundidos. No bifenilo (à esquerda), os dois anéis estão unidos por uma ligação simples e podem rodar em torno dessa ligação.)

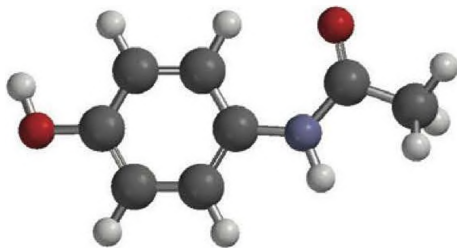
- 10.68** O fluoreto de nitrila (FNO_2) é muito reativo quimicamente. Os átomos de flúor e de oxigênio estão ligados ao átomo de nitrogênio. (a) Escreva uma estrutura de Lewis para o FNO_2 . (b) Indique qual é a hibridização do átomo de nitrogênio. (c) Utilize a teoria dos orbitais moleculares para descrever as ligações nesta molécula. Onde se situam os orbitais moleculares deslocalizados?
- 10.69** Utilize orbitais moleculares deslocalizados para descrever as ligações no íon nitrato NO_3^- .
- 10.70** Qual é o estado de hibridização do átomo central O na molécula O_3 ? Utilize orbitais moleculares deslocalizados para descrever as ligações nesta molécula.

Problemas adicionais

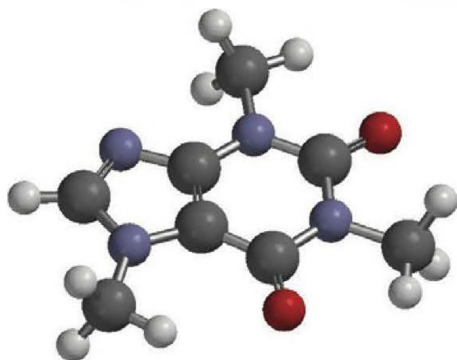
- 10.71** Das seguintes espécies químicas, qual é a que não deverá ter uma geometria tetraédrica? (a) SiBr_4 , (b) NF_4^+ , (c) SF_4 , (d) BeCl_4^{2-} , (e) BF_4^- , (f) AlCl_4^- .
- 10.72** Desenhe a estrutura de Lewis do brometo de mercúrio(II). Esta molécula é linear ou angular? Como você estabelecerá a sua geometria?
- 10.73** Faça o esquema dos momentos de dipolo associados às ligações e dos momentos de dipolo resultantes para as seguintes moléculas: H_2O , PCl_3 , XeF_4 , PCl_5 e SF_6 .

10.74 Embora o carbono e o silício sejam ambos elementos do Grupo 14, há poucos casos conhecidos de ligações $\text{Si}=\text{Si}$. Explique por que as ligações duplas silício-silício são, em geral, instáveis. (*Sugestão*: o átomo de Si é mais volumoso que o átomo de C, ver raios na Figura 8.5. Que efeito este fato terá na formação de ligações duplas?)

10.75 O acetaminofeno é a substância ativa do Tylenol. (a) Escreva a fórmula molecular do composto. (b) Qual é o estado de hibridização de cada átomo de C, N e O? (c) Descreva a geometria ao redor de cada átomo C, N e O.



10.76 A cafeína é uma droga estimulante presente no café. (a) Escreva a fórmula molecular do composto. (b) Qual é o estado de hibridização de cada átomo de C, N e O? (c) Descreva a geometria ao redor de cada átomo C, N e O.



10.77 Preveja a geometria da molécula de dicloreto de enxofre (SCl_2) e a hibridização do átomo de enxofre.

10.78 O pentafluoreto de antimônio, SbF_5 , reage com XeF_4 e com XeF_6 para formar os compostos iônicos $\text{XeF}_3^+\text{SbF}_6^-$ e $\text{XeF}_5^+\text{SbF}_6^-$. Descreva a geometria dos cátions e do ânion destes dois compostos.

10.79 Escreva as estruturas de Lewis das seguintes moléculas e forneça as informações adicionais pedidas em cada caso: (a) BF_3 . Geometria: planar ou não planar? (b) ClO_3^- . Geometria: planar ou não planar? (c) H_2O . Mostre a direção do momento de dipolo resultante. (d) OF_2 . Molécula polar ou apolar? (e) NO_2 . Faça uma estimativa do ângulo ONO .

10.80 Preveja os ângulos de ligação nas seguintes moléculas: (a) BeCl_2 , (b) BCl_3 , (c) CCl_4 , (d) CH_3Cl , (e) Hg_2Cl_2 (arranjo dos átomos: ClHgHgCl), (f) SnCl_2 , (g) H_2O_2 , (h) SnH_4 .

10.81 Faça uma comparação sucinta entre o modelo RPECV e a hibridização com o estudo da geometria molecular.

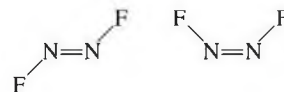
10.82 Descreva o estado de hibridização do arsênio na molécula de pentafluoreto de arsênio (AsF_5).

10.83 Escreva as estruturas de Lewis das seguintes moléculas e íon e forneça as informações adicionais pedidas em cada caso: (a) SO_3 . Polar ou apolar? (b) PF_3 . Polar ou apolar? (c) F_3SiH . Mostre a direção do momento de dipolo resultante. (d) SiH_3^- . Geometria plana ou piramidal? (e) Br_2CH_2 . Molécula polar ou apolar?

10.84 Quais das seguintes moléculas e íons são lineares? ICl_2^- , IF_2^+ , OF_2 , SnI_2 e CdBr_2 .

10.85 Escreva a estrutura de Lewis do íon BeCl_4^{2-} . Preveja a sua geometria e descreva o estado de hibridização do átomo de Be.

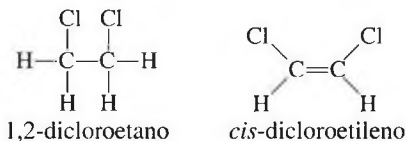
10.86 A molécula N_2F_2 pode existir com duas geometrias alternativas:



- (a) Qual é a hibridização do átomo N na molécula?
(b) Qual das duas geometrias alternativas tem momento de dipolo não nulo?

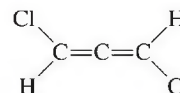
10.87 O ciclopropano (C_3H_6) tem a forma de um triângulo, com um átomo C em cada vértice ligado a dois átomos de H e a dois outros átomos de C. O cubano (C_8H_8) tem a forma de um cubo em que um átomo C está ligado a um átomo de H e a três outros átomos de C situados em vértices do cubo. (a) Desenhe estruturas de Lewis para estas moléculas. (b) Compare os ângulos CCC nestas moléculas com os ângulos previstos para um átomo de C com hibridização sp^3 . (c) Estas moléculas serão fáceis de sintetizar?

10.88 O composto 1,2-dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) é apolar, enquanto o *cis*-dicloroetileno ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) tem um momento de dipolo não nulo:



Esta diferença deve-se ao fato de os grupos ligados por uma ligação simples poderem efetuar uma rotação em torno dessa ligação, enquanto os grupos ligados por uma ligação dupla não podem fazer isso. Com base nos seus conhecimentos sobre ligação química, explique por que existe rotação na molécula de 1,2-dicloroetano mas não na de *cis*-dicloroetileno.

10.89 A molécula seguinte possui momento de dipolo?

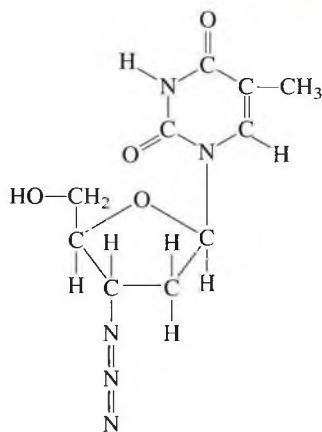


(*Sugestão*: ver resposta ao Problema 10.39.)

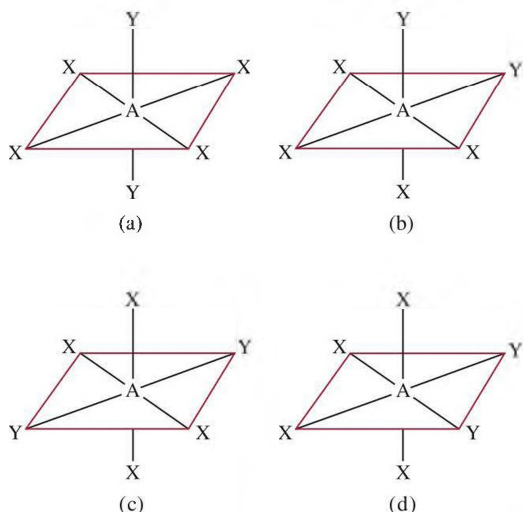
10.90 Os gases de efeito estufa contribuem para o aquecimento global da atmosfera e possuem momento de dipolo ou podem adotar formas angulares ou distorcidas com momento de dipolo não nulo. Quais dos seguintes gases promovem o efeito estufa? N_2 , O_2 , O_3 , CO , CO_2 , NO_2 , N_2O , CH_4 , CFCl_3 .

10.91 O ângulo de ligação na molécula de SO_2 é próximo de 120° , apesar de haver um par isolado no átomo S. Explique.

10.92 O composto 3'-azido-3'-desoxitimidina, conhecido como AZT, apresentado aqui, é um dos medicamentos usados no tratamento da síndrome da imunodeficiência adquirida (AIDS). Quais são os estados de hibridização dos átomos de C e de N nesta molécula?



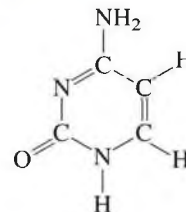
10.93 As seguintes moléculas (AX_4Y_2) têm todas geometria octaédrica. Agrupe as moléculas que são equivalentes entre si.



10.94 O tetracloreto de carbono (CCl_4) e o tetracloreto de silício (SiCl_4) são semelhantes em geometria e hibridização. Contudo, o CCl_4 não reage com a água, mas o SiCl_4 reage. Explique esta diferença entre as suas reatividades químicas. (*Sugestão:* acredita-se que a primeira etapa da reação é a adição de uma molécula de água ao átomo de Si em SiCl_4 .)

10.95 Escreva a configuração eletrônica da molécula B_2 no estado fundamental. A molécula é diamagnética ou paramagnética?

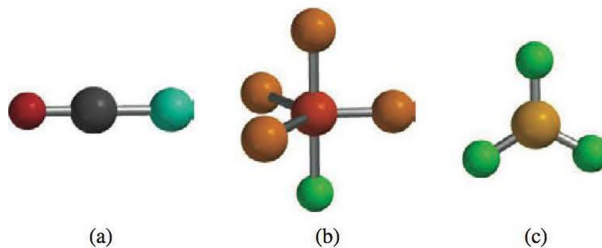
10.96 Quais são os estados de hibridização dos átomos C e N na seguinte molécula?



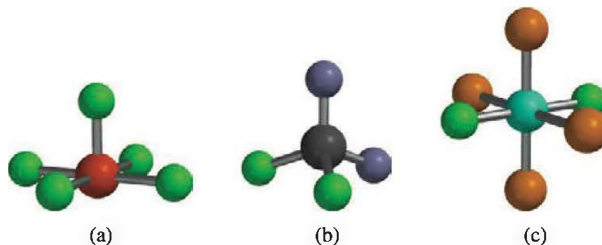
10.97 Utilize a teoria dos orbitais moleculares para explicar a diferença entre as entalpias de ligação de F_2 e F_2^- (ver Problema 9.110).

10.98 A partir do texto em *Química em Ação* na página 428, responda às seguintes perguntas: (a) Se você quisesse cozinhar um assado (cabrito ou vitela), você utilizaria um forno de micro-ondas ou um forno convencional? (b) O radar permite localizar um objeto ao medir o intervalo de tempo que o eco de uma micro-onda necessita para retornar à origem e ao determinar a direção por ele seguida. O radar funcionaria se oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono fossem moléculas polares? (c) Quando o radar foi inicialmente testado no Canal da Mancha, durante a Segunda Guerra Mundial, os resultados foram inconclusivos, apesar de o equipamento estar funcionando perfeitamente. Por quê? (*Sugestão:* na região há frequentes nevoeiros.)

10.99 Quais das seguintes moléculas são polares?



10.100 Quais das seguintes moléculas são polares?



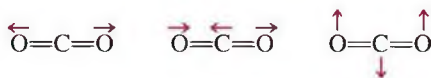
10.101 A forma alotrópica estável do fósforo é P_4 , no qual cada átomo P está ligado a três outros átomos P. Desenhe uma estrutura de Lewis para esta molécula e descreva a sua geometria. A altas temperaturas, o P_4 dissocia-se e forma moléculas de P_2 que têm uma ligação $\text{P}=\text{P}$. Explique por que o P_4 é mais estável do que o P_2 .

- 10.102** Com base na Tabela 9.4, explique por que a entalpia de ligação de Cl_2 é maior do que a de F_2 . (*Sugestão:* os comprimentos de ligação de F_2 e de Cl_2 são 142 pm e 199 pm, respectivamente.)
- 10.103** Utilize a teoria dos orbitais moleculares para explicar as ligações químicas no íon azida (N_3^-). (O arranjo dos átomos é NNN.)
- 10.104** O caráter iônico da ligação em uma molécula diatômica pode ser estimado pela fórmula

$$\frac{\mu}{ed} \times 100\%$$

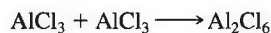
onde μ é o momento de dipolo determinado experimentalmente (em C m), e é a carga eletrônica e d é o comprimento de ligação em metros. (A quantidade ed é o momento de dipolo hipotético para o caso em que a transferência de um elétron do átomo menos eletronegativo para o mais eletronegativo é completa.) Sabendo que o momento de dipolo e o comprimento de ligação de HF são, respectivamente, 1,92 D e 91,7 pm, calcule a porcentagem de caráter iônico da molécula.

- 10.105** Desenhe três estruturas de Lewis para os compostos com a fórmula $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$. Indique o(s) composto(s) polar(es).
- 10.106** Os gases de efeito estufa absorvem radiação infravermelha (calor) emitida a partir da Terra e contribuem para o aquecimento global. A molécula de um destes gases possui um momento de dipolo permanente ou então um momento de dipolo transitório como resultado dos seus movimentos vibratórios. Considere três dos modos vibracionais do dióxido de carbono



onde as setas indicam o movimento dos átomos. (Durante uma vibração completa, os átomos movem-se para uma posição extrema e em seguida voltam em direção oposta para a outra posição extrema.) Quais das vibrações anteriores são responsáveis pelo CO_2 atuar como um gás de efeito estufa? Quais das seguintes moléculas podem atuar como um gás de efeito estufa: N_2 , O_2 , CO , NO_2 e N_2O ?

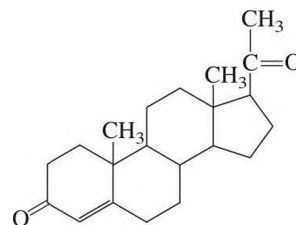
- 10.107** O tricloreto de alumínio (AlCl_3) é uma molécula deficiente em elétrons e que tem tendência a formar um dímero (uma molécula formada por duas unidades AlCl_3):



- (a) Desenhe uma estrutura de Lewis para o dímero.
- (b) Descreva o estado de hibridização do Al em AlCl_3 e Al_2Cl_6 .
- (c) Faça um esboço da geometria do dímero.
- (d) Estas moléculas possuem momento de dipolo?
- 10.108** As moléculas de *cis*-dicloroetileno e de *trans*-dicloroetileno apresentadas na página 427 podem interconverter-

-se por irradiação ou aquecimento. (a) Começando com o *cis*-dicloroetileno, mostre que a rotação de 180° em torno da ligação $\text{C}=\text{C}$ quebrará a ligação pi mas deixará a ligação sigma intacta. Explique como se forma o *trans*-dicloroetileno por este processo. (Trate a rotação de 180° como duas rotações consecutivas de 90° .) (b) Explique a diferença entre as energias de ligação da ligação pi (270 kJ/mol) e da ligação sigma (350 kJ/mol). (c) Calcule o maior comprimento de onda da radiação necessária para realizar esta conversão.

- 10.109** A progesterona é um hormônio responsável pelas características sexuais femininas. A sua estrutura, escrita de modo simplificado, é apresentada a seguir (os vértices dos anéis representam átomos de carbono e a maior parte dos átomos de H são omitidos). Desenhe a estrutura completa da molécula mostrando todos os átomos de C e de H. Identifique os átomos de C que têm hibridização sp^2 e os que têm hibridização sp^3 .



- 10.110** Para cada um dos pares listados a seguir, diga qual deles tem a energia de primeira ionização mais elevada e justifique a sua escolha: (a) H ou H_2 ; (b) N ou N_2 ; (c) O ou O_2 ; (d) F ou F_2 .
- 10.111** A molécula de benzina (C_6H_4) é uma espécie muito reativa, que é parecida com o benzeno porque tem um anel formado por seis átomos de carbono. Desenhe uma estrutura de Lewis da molécula e justifique a sua alta reatividade.
- 10.112** Suponha que o fósforo, elemento do terceiro período, forma uma molécula P_2 assim como o nitrogênio forma uma molécula de N_2 . (a) Escreva a configuração eletrônica de P_2 . Use $[\text{Ne}_2]$ para representar a configuração eletrônica para os primeiros dois períodos. (b) Calcule a sua ordem de ligação. (c) Quais são as suas propriedades magnéticas (diamagnética ou paramagnética)?
- 10.113** Considere uma molécula de N_2 no seu primeiro estado excitado; isto é, quando um elétron no mais alto orbital molecular é promovido para o orbital molecular mais baixo. (a) Identifique os orbitais moleculares envolvidos e desenhe um diagrama que mostre a transição. (b) Compare a ordem e o comprimento de ligação do N_2^* com o N_2 , onde o asterisco representa a molécula excitada. (c) N_2^* é diamagnético ou paramagnético? (d) Quando N_2^* perde o seu excesso de energia e é convertido ao estado fundamental N_2 , ele emite um fóton com um comprimento de onda de 470 nm, que faz parte das luzes da aurora. Calcule a diferença de energia entre estes dois níveis.

- 10.114** Conforme mencionado neste capítulo, a estrutura de Lewis do O_2 é

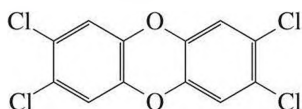


Use a teoria dos orbitais moleculares para demonstrar que a estrutura corresponde realmente a um estado excitado da molécula do oxigênio.

- 10.115** Com base no Problema 9.137, descreva o estado de hibridização dos átomos de N e a forma geral do íon.
- 10.116** Descreva a geometria e a hibridização dos reagentes e do produto da seguinte reação



- 10.117** Desenhe a estrutura de Lewis da cetena (C_2H_2O) e descreva os estados de hibridização dos átomos de C. A molécula não tem ligações O—H. Desenhe, em diagramas separados, a formação das ligações sigma e pi.
- 10.118** TCDD, ou 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina, é um composto altamente tóxico



Ele ganhou notoriedade em 2004, quando foi implicado no assassinato de um político ucraniano. (a) Descreva a sua geometria e indique se a molécula tem um momento de dipolo. (b) Quantas ligações pi e sigma há na molécula?

- 10.119** Escreva a configuração eletrônica do íon cianeto (CN^-). Indique o nome de uma molécula estável que seja isoeletrônica com o íon.

- 10.120** O monóxido de carbono (CO) é um composto venenoso devido à sua capacidade para se ligar fortemente com o Fe^{2+} da molécula de hemoglobina. Os orbitais moleculares do CO têm a mesma ordem de energia que os da molécula do N_2 . (a) Desenhe a estrutura de Lewis do CO e atribua cargas formais. Explique por que o CO tem um momento de dipolo de apenas 0,12 D. (b) Compare a ordem de ligação do CO com aquela obtida da teoria dos orbitais moleculares. (c) Qual dos átomos (C ou O) mais provavelmente formará ligações com o íon Fe^{2+} da hemoglobina?

- 10.121** Todas as geometrias discutidas neste capítulo se prestam à elucidação dos ângulos de ligação. A exceção é o tetraedro, pois os seus ângulos de ligação são difíceis de visualizar. Considere a molécula do CCl_4 , que tem geometria tetraédrica e é apolar. Equacionando o momento de dipolo de uma determinada ligação C—Cl com os momentos de dipolo das outras três ligações C—Cl nas direções opostas, mostre que os ângulos de ligação são todos iguais a $109,5^\circ$.

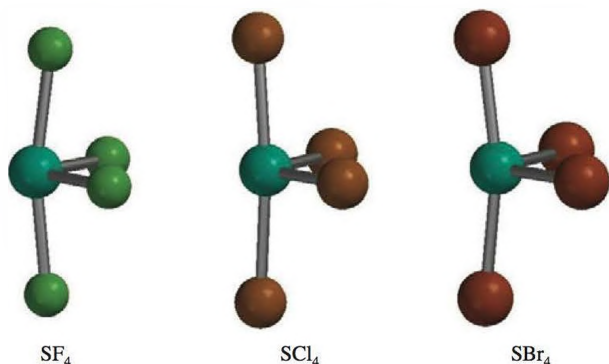
- 10.122** O subóxido de carbono (C_3O_2) é um gás incolor de cheiro pungente. Ele possui momento de dipolo?

- 10.123** Quais dos seguintes íons possuem momento de dipolo? (a) CF_2^+ , (b) ClF_2^- , (c) IF_4^+ , (d) IF_4^- .

- 10.124** Dado que a ordem dos orbitais moleculares do NO é semelhante à do O_2 , coloque as seguintes espécies em ordem crescente de ligação: NO^{2-} , NO^- , NO , NO^+ , NO^{2+} .

Interpretação, modelagem e estimativa

- 10.125** Apresentamos a seguir modelos moleculares de SF_4 , SCl_4 e SBr_4 . Comente as tendências no ângulo de ligação entre as ligações axiais S—F nestas moléculas.



- 10.126** Com base no que foi apresentado neste capítulo e no Capítulo 9, indique a molécula diatômica com a ligação química conhecida mais forte e a molécula diatômica com a ligação química conhecida mais fraca.

- 10.127** A estabilidade do benzeno se deve ao fato de conseguirmos desenhar estruturas de ressonância razoáveis para a molécula, o que equivale a dizer que existe deslocalização de elétrons. A *energia de ressonância* é uma medida da maior estabilidade do benzeno comparada com a molécula hipotética, que pode ser representada por uma única estrutura de ressonância. Mostramos na página 466 as entalpias de hidrogenação (a adição de hidrogênio) do ciclohexeno (C_6H_{10}) para o ciclo-hexano (C_6H_{12}) e do benzeno para o ciclo-hexano.



(Nestas estruturas simplificadas, cada ponto onde as linhas se encontram representa um átomo de C. Existe um átomo de H ligado a um átomo de C com hibridiza-

ção sp^2 e há dois átomos de H ligados a um átomo de C com hibridização sp^3 .) Estime a energia de ressonância do benzeno a partir destes dados.

10.128 Quantos átomos de carbono há em um centímetro quadrado de grafeno (consulte o texto *Química em ação* na página 457 para ver a descrição do grafeno)? Qual seria a massa de uma seção de grafeno com 1 cm^2 ?

Respostas dos exercícios

10.1 (a) Tetraédrica, (b) linear, (c) trigonal plana. **10.2** Não. **10.3** (a) sp^3 , (b) sp^2 . **10.4** sp^3d^2 . **10.5** O átomo de C tem hibridização sp . Ele forma uma ligação sigma com o átomo de H e outra ligação sigma com o átomo de N. Os dois orbitais p não hibridizados do átomo de C são usados para formar duas ligações pi com o átomo de N. O par isolado no átomo de N é colocado no orbital sp . **10.6** F_2^- .