

# Licenciatura em Física

# Química Geral

Prof. Dr. Márcio Marques Martins  
Unidade 2 – Periodicidade Química

<http://digichem.org>

## 1.13 Estrutura Eletrônica e Tabela Periódica

### A PERIODICIDADE DAS PROPRIEDADES DOS ÁTOMOS

1.14 Raio Atômico

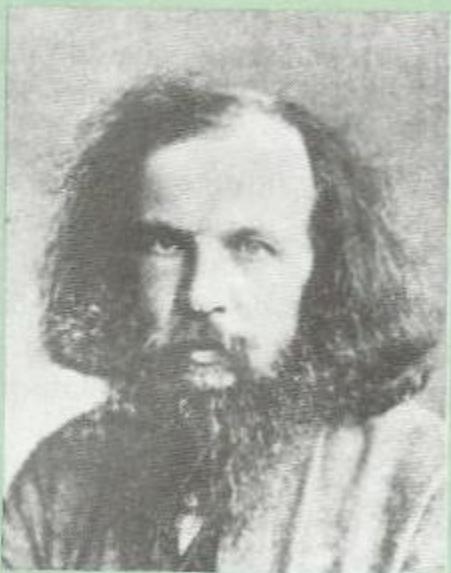
1.15 Raio Iônico

1.16 Energia de Ionização

1.17 Afinidade Eletrônica

# 1.13 Estrutura Eletrônica e Tabela Periódica

A Tabela Periódica é uma das realizações mais notáveis da química porque ela ajuda a organizar o que de outra forma seria um arranjo confuso de propriedades dos elementos. O fato de que a estrutura da Tabela corresponde à estrutura eletrônica dos átomos, entretanto, era desconhecido para seus descobridores. A Tabela Periódica foi desenvolvida exclusivamente a partir das propriedades físicas e químicas dos elementos.



Dmitri Ivanovich  
Mendeleev  
(1834-1907)

Em 1860, o Congresso de Karlsruhe reuniu muitos químicos importantes para tentar resolver questões como a existência de átomos e as massas atômicas corretas. Uma das novas idéias apresentadas foi o princípio de Avogadro – estabelecendo que o número de moléculas em amostras de gases diferentes de mesmo volume, pressão e temperatura é o mesmo (veja Seção 4.6). Este princípio permitiu que as massas atômicas relativas dos gases pudessem ser determinadas. Dois dos cientistas que participaram do Congresso, o alemão Lothar Meyer e o russo Dmitri Mendeleev, partiram levando cópias do trabalho de Avogadro. Em 1869, Meyer e Mendeleev descobriram, independentemente, que os elementos caiam em famílias com propriedades semelhantes quando eles eram arranjados na ordem crescente das massas atômicas. Mendeleev chamou essa observação de *lei periódica*.

A intuição química de Mendeleev levou-o a deixar espaços para elementos que seriam necessários para completar as tendências observadas, mas eram desconhecidos na época. Quando, mais tarde, eles foram descobertos, viu-se que Mendeleev estava correto (na maior parte dos casos). A organização que ele sugeriu, por exemplo, exigia um elemento, a que ele chamou de “eka-silício”, sob o silício e entre o gálio e o arsênio. Ele predisse que o elemento deveria ter massa atômica relativa de 72 (fazendo a massa do hidrogênio igual a 1) e propriedades semelhantes às do silício. Essa predição levou o químico alemão Clemens Winkler, em 1886, a procurar o eka-silício, que ele eventualmente descobriu e denominou germânio. O novo elemento tinha a massa atômica relativa de 72,59 e propriedades semelhantes às do silício, como pode-se ver na tabela abaixo.

# 1.13 Estrutura Eletrônica e Tabela Periódica

Um dos problemas com a Tabela de Mendeleev era que alguns elementos pareciam fora de lugar. Quando o argônio foi isolado, sua massa não correspondia aparentemente com sua posição na Tabela. Sua massa atômica relativa é 40, a mesma do cálcio, mas o argônio é um gás inerte e o cálcio é um metal reativo. Essas anomalias levaram os cientistas a questionar o uso das massas atômicas relativas como a base de organização dos elementos. Quando Henry Moseley examinou os espectros de raios X dos elementos no começo do século XX, ele percebeu que poderia inferir o número atômico. Cedo percebeu-se que os elementos têm a organização uniformemente repetida da Tabela Periódica se forem organizados por número atômico e não pela massa atômica.

## ОПЫТ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВЪСЬ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
V = 51	Nb = 94	Ta = 182.
Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,1.
Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.
Ni = Co = 59	Pt = 106,6	O = 199.
H = 1	Cu = 63,4	Ag = 108 Hg = 200.
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2 Cd = 112
B = 11	Al = 27,1	? = 68 Ur = 116 Au = 197?
C = 12	Si = 28	? = 70 Sn = 118
N = 14	P = 31	As = 75 Sb = 122 Bi = 210?
O = 16	S = 32	Se = 79,4 Te = 128?
F = 19	Cl = 35,6	Br = 80 I = 127
Li = 7 Na = 23	K = 39	Rb = 85,4 Cs = 133 Tl = 204.
		Ca = 40 Sr = 87,6 Ba = 137 Pb = 207.
		? = 45 Ce = 92
		?Er = 56 La = 94
		?Y = 60 Di = 95
		?In = 75,6 Th = 118?

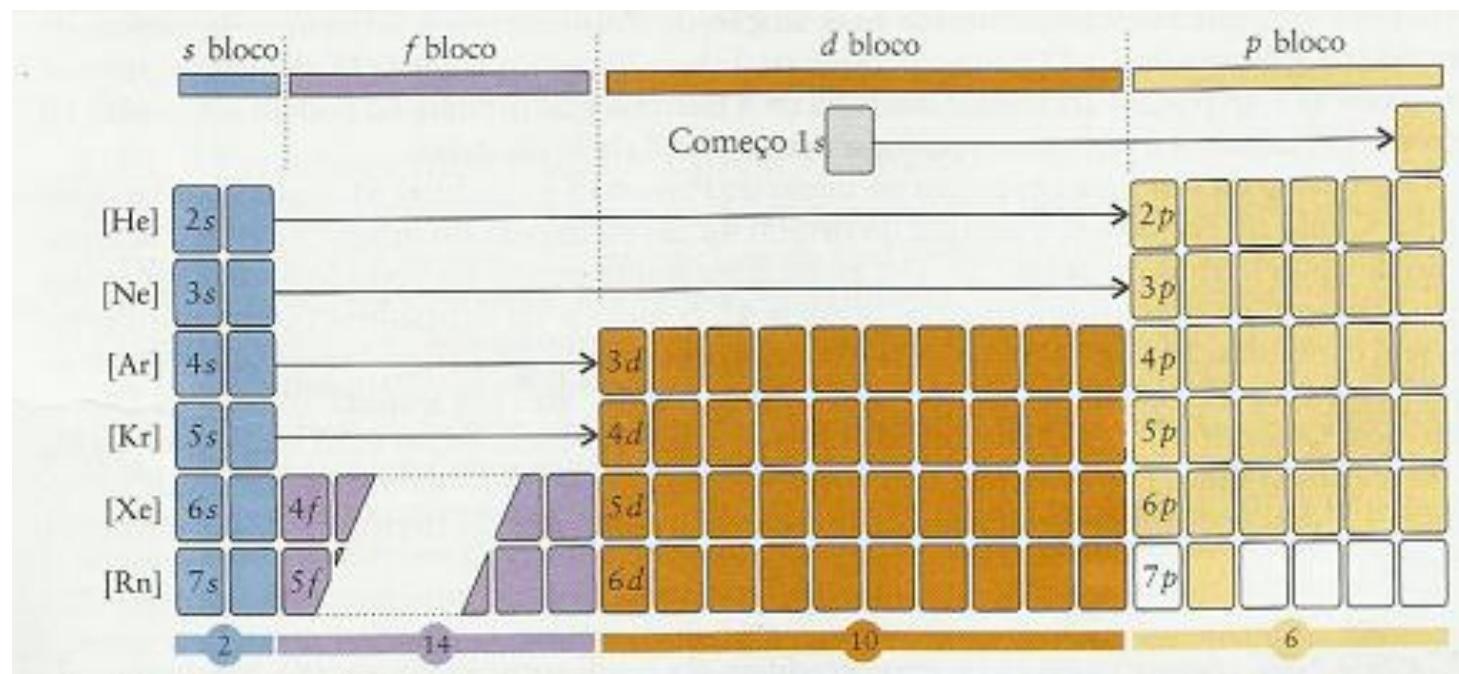
Д. Менделеевъ

# 1.13 Estrutura Eletrônica e Tabela Periódica

Predições de Mendeleev para o Eka-Silício (Germânio)

Propriedade	Eka-silíco, E	Germânio, Ge
massa molar	$72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$72,59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
densidade	$5,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$5,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
ponto de fusão	alto	$937^\circ\text{C}$
aparência	cinza escuro	cinza-claro
óxido	$\text{EO}_2$ ; sólido branco, anfotérico, densidade $4,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{GeO}_2$ ; sólido branco, anfotérico, densidade $4,23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
cloreto	$\text{ECl}_4$ ; ferve acima de $100^\circ\text{C}$ ; densidade $1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{GeCl}_4$ ; ferve acima de $84^\circ\text{C}$ ; densidade $1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

## 1.13 Estrutura Eletrônica e Tabela Periódica



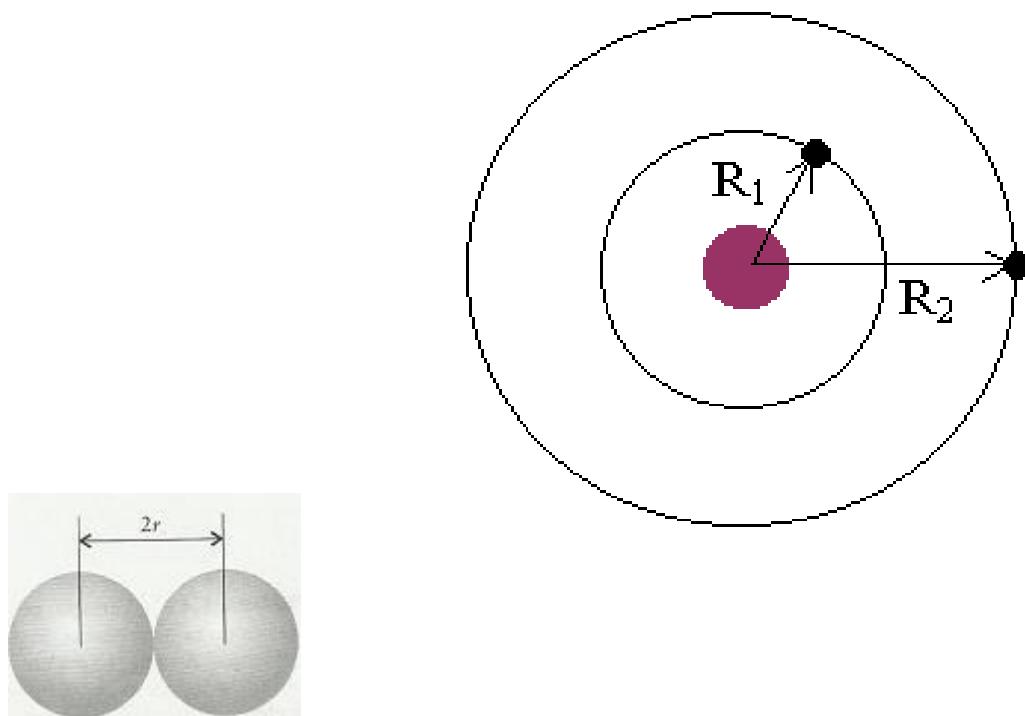
Os blocos da Tabela Periódica são nomeados segundo o último orbital que é ocupado de acordo com o princípio da construção. Os períodos são numerados de acordo com o número quântico principal da camada de valência.

### A PERIODICIDADE DAS PROPRIEDADES DOS ÁTOMOS

A Tabela Periódica pode ser usada na previsão de muitas propriedades, muitas das quais são cruciais para a compreensão dos materiais (Seções 1.20 e 1.21) e das ligações químicas (Capítulos 2 e 3), e para a organização dos elementos de acordo com essas propriedades (Capítulos 14 a 16). A variação da carga nuclear efetiva na Tabela Periódica tem papel importante na explicação das tendências da periodicidade. A Figura 1.40 mostra a variação da carga efetiva nos três primeiros períodos. Ela cresce da esquerda para a direita em cada período e cai rapidamente na passagem de um período para o outro.

## 1.14 Raio Atômico

- É a distância que vai do núcleo do átomo até o seu elétron mais externo (como medir?).



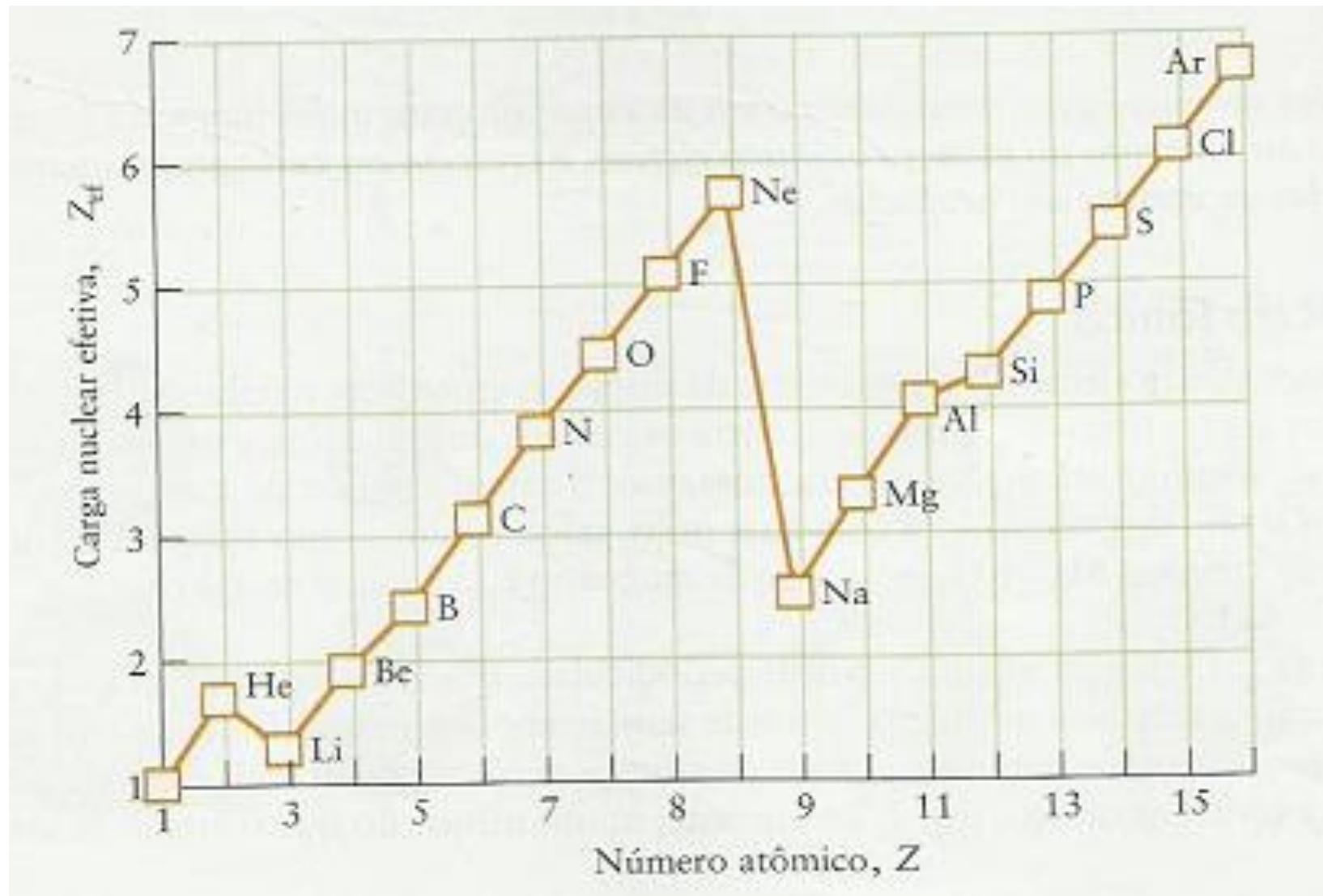
## 1.14 Raio Atômico

1. **Número de níveis (camadas):** quanto maior o número de níveis, maior será o tamanho do átomo.

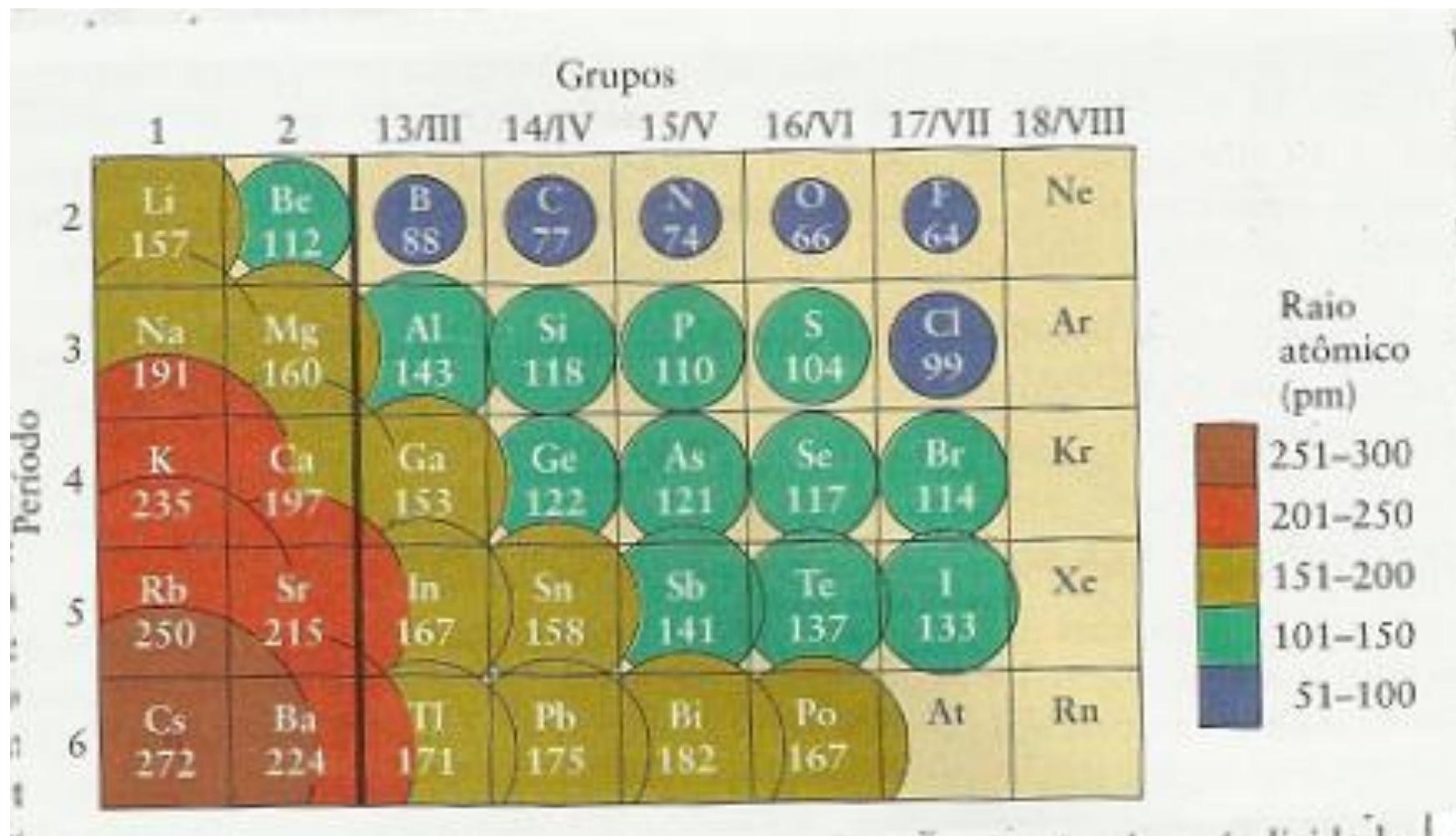
*Caso os átomos comparados apresentem o mesmo número de níveis (camadas), devemos usar outro critério.*

2. **Número de prótons:** o átomo que apresenta maior número de prótons exerce uma maior atração sobre seus elétrons, o que ocasiona uma redução no seu tamanho.

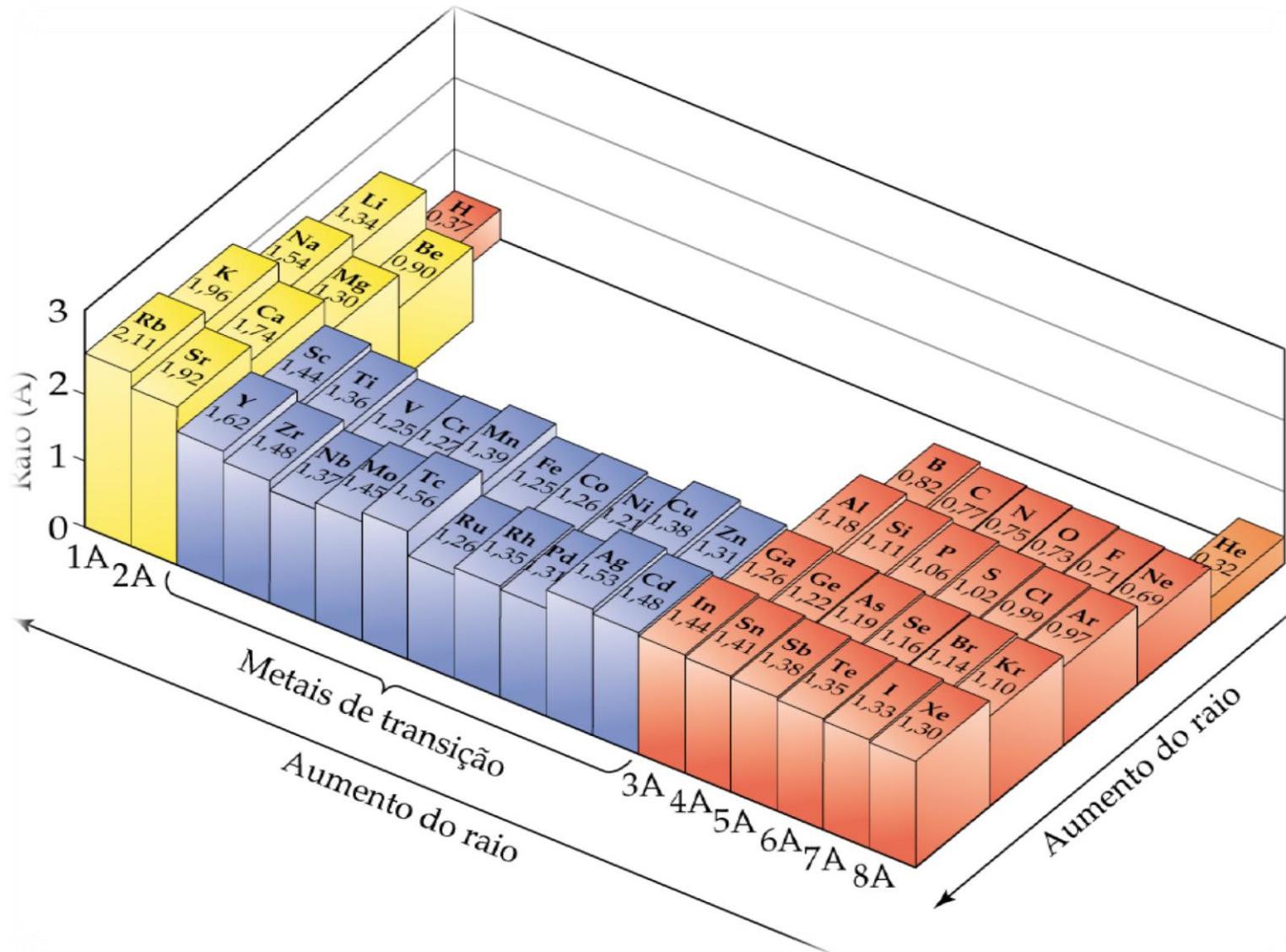
# 1.14 Raio Atômico



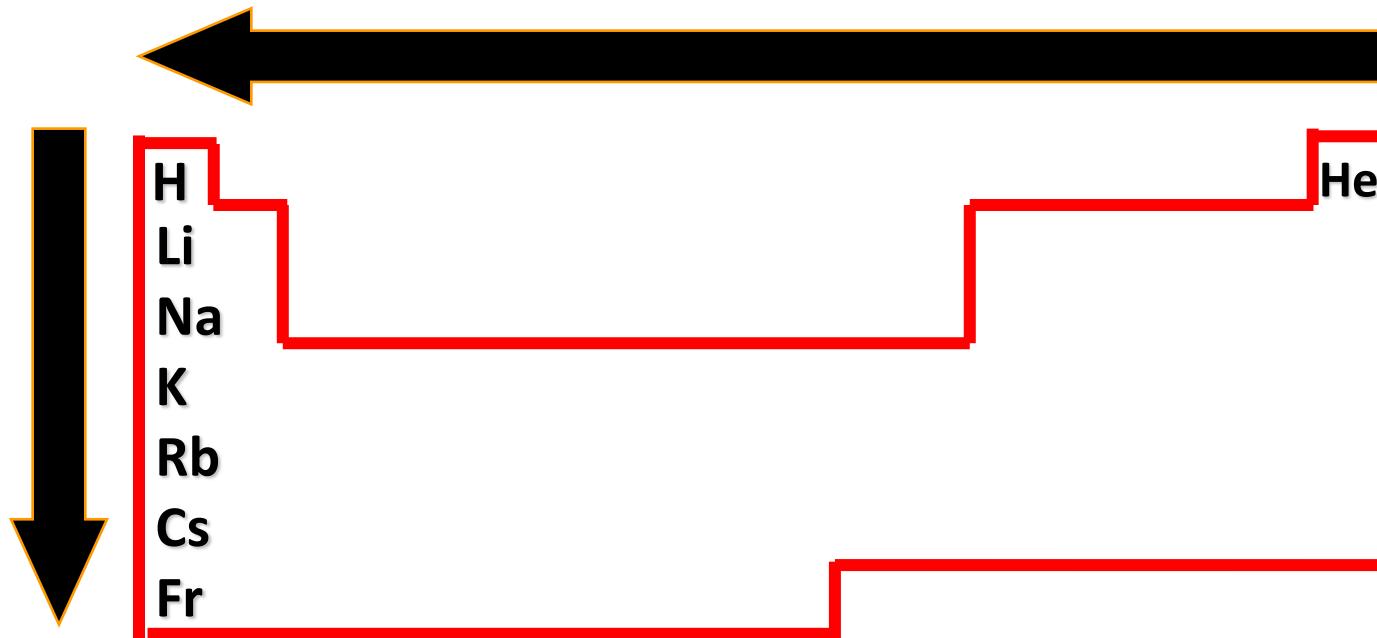
# 1.14 Raio Atômico



# 1.14 Raio Atômico



## 1.14 Raio Atômico

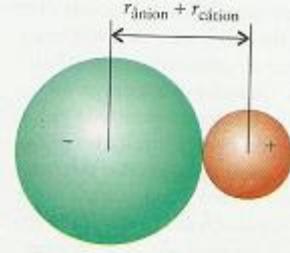


## 1.14 Raio Atômico

HISTÓRICO

O aumento em cada grupo, como do Li para o Cs, por exemplo, faz sentido: a cada novo período, os elétrons mais externos ocupam uma camada mais distante do núcleo. O decréscimo em cada período, como do Li para o Ne, por exemplo, é surpreendente a princípio, porque o número de elétrons cresce com o número de prótons. A explicação é que os novos elétrons estão na mesma camada e estão tão próximos do núcleo como os demais elétrons da mesma camada. Como eles estão espalhados, a blindagem da carga nuclear sobre um elétron pelos demais não é muito eficiente e a carga nuclear efetiva cresce ao longo do período. A carga nuclear efetiva crescente atrai o elétron para o núcleo e, como resultado, o átomo é mais compacto.

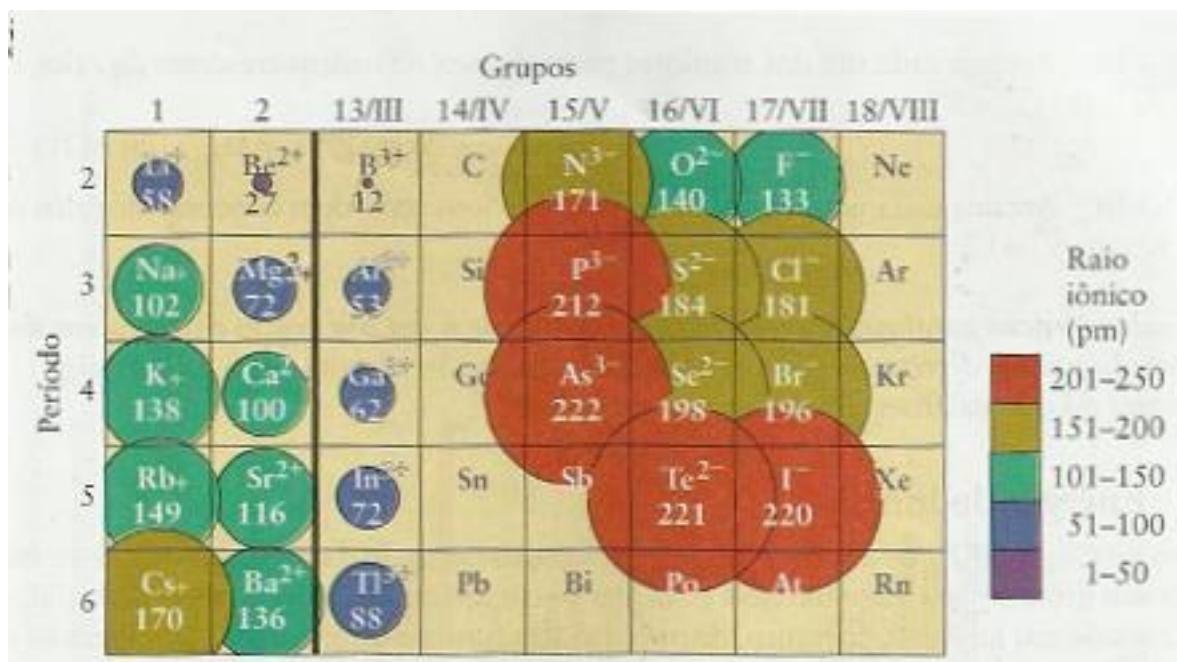
*Os raios atômicos geralmente decrescem da esquerda para a direita em cada período devido ao aumento do número atômico efetivo, e crescem em cada grupo quando camadas sucessivas são ocupadas.*



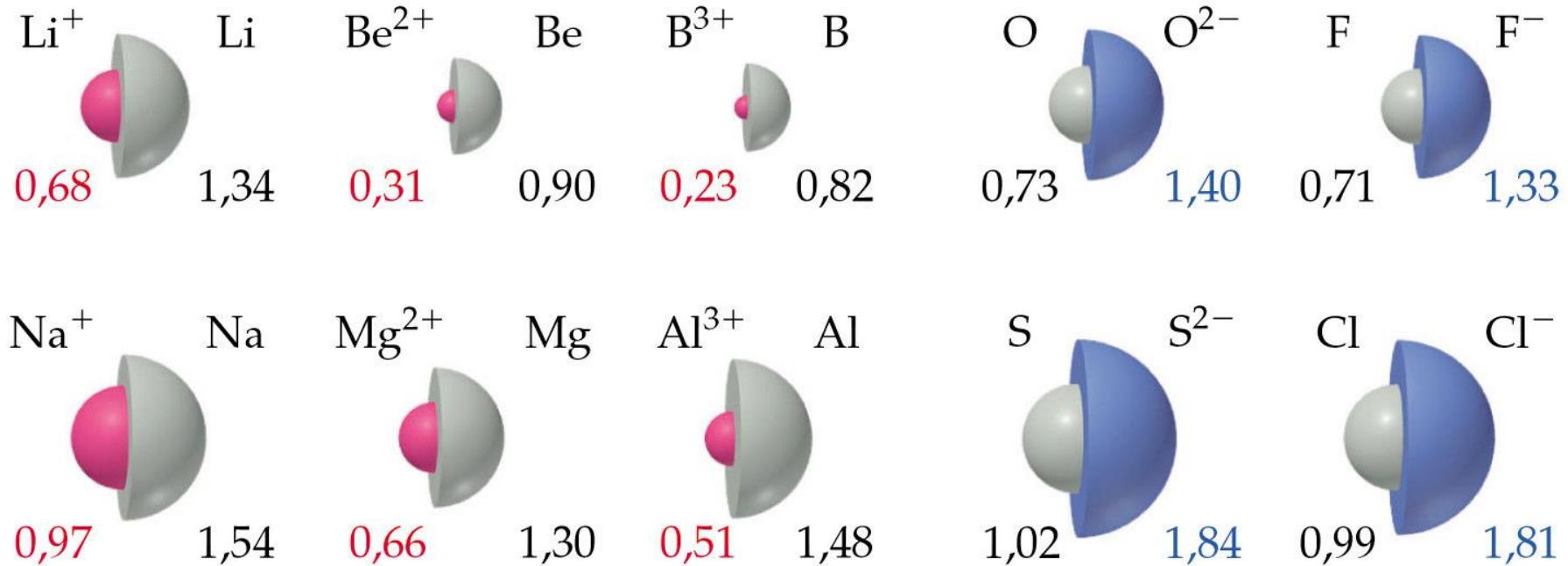
12 Raio iônico

# 1.15 Raio Iônico

O raio iônico de um elemento é a sua parte da distância entre íons vizinhos em um sólido iônico (12). Em outras palavras, a distância entre os centros de um cátion e um ânion vizinhos é a soma dos dois raios iônicos. Na prática, tomamos o raio do íon óxido como sendo 140 pm e calculamos o raio dos outros íons com base neste valor. Assim, como a distância entre os centros dos íons vizinhos  $Mg^{2+}$  e  $O^{2-}$  no óxido de magnésio é 212 pm, o raio do íon  $Mg^{2+}$  é  $212\text{ pm} - 140\text{ pm} = 72\text{ pm}$ .



## 1.15 Raio Iônico



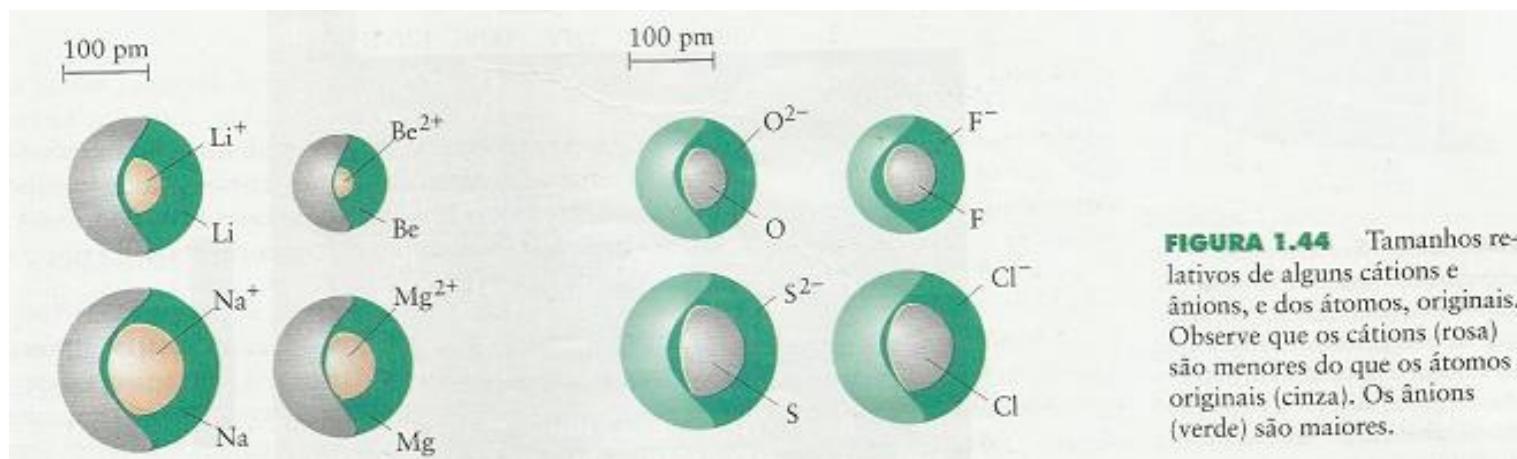
## 1.15 Raio Iônico

- Cátions = perdem elétron(s)
  - Raio do Cátion < Raio do Átomo Neutro  
Exemplo: Raio do  $Mg^{2+}$  <  $Mg^0$
- Ânions = recebem elétron(s)
  - Raio do Ânion > Raio do Átomo  
Exemplo: Raio do  $S^{2-}$  >  $S^0$

## 1.15 Raio Iônico

A Figura 1.44 mostra que os ânions são maiores do que os átomos originais. Isso pode ser atribuído ao aumento do número de elétrons da camada de valência do ânion e aos efeitos de repulsão que os elétrons exercem uns sobre os outros. A variação dos raios dos ânions mostra a mesma tendência diagonal observada nos átomos e nos cátions, que são menores no extremo superior à direita da Tabela Periódica, perto do flúor.

Os átomos e íons que têm o mesmo número de elétrons são chamados de isoeletrónicos. Assim, por exemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{Mg}^{2+}$  são isoeletrónicos. Esses três íons têm a mesma configuração eletrônica,  $[\text{He}]2s^22p^6$ , porém seus raios são diferentes, porque eles têm diferentes cargas nucleares (veja a Fig. 1.43). O íon  $\text{Mg}^{2+}$  tem a maior carga nuclear; logo, a atração do núcleo sobre os elétrons é maior e, portanto, ele tem o menor raio. O íon  $\text{F}^-$  tem a menor carga nuclear, dentre os três íons isoeletrónicos, e, como resultado, tem o maior raio.



**FIGURA 1.44** Tamanhos relativos de alguns cátions e ânions, e dos átomos, originais. Observe que os cátions (rosa) são menores do que os átomos originais (cinza). Os ânions (verde) são maiores.

## 1.15 Raio Iônico

### EXEMPLO 1.10 Amostra de exercício: Decisão dos tamanhos relativos dos íons

Arranje cada um dos seguintes pares de íons na ordem crescente do raio iônico: (a)  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ; (b)  $O^{2-}$  e  $F^-$ .

**SOLUÇÃO** O menor membro de um par de íons isoeletatrônicos é um íon do elemento que está mais à direita no período. Se os dois íons estão, no mesmo grupo, o menor íon é o do elemento que está mais alto no grupo. (a) Como Mg está acima de Ca no Grupo 2,  $Mg^{2+}$  tem o raio iônico menor (os valores experimentais são 72 pm e 100 pm, respectivamente). (b) Como F está à direita de O no Período 2,  $F^-$  tem o menor raio iônico (os valores experimentais são 133 pm para  $F^-$  e 140 pm para  $O^{2-}$ ).

**TESTE 1.14A** Arranje cada um dos seguintes pares de íons na ordem crescente de raios iônicos:  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ ; (b)  $O^{2-}$  e  $S^{2-}$ .

[Resposta: (a)  $r(Al^{3+}) < r(Mg^{2+})$ ; (b)  $r(O^{2-}) < r(S^{2-})$ ]

**TESTE 1.14B** Arranje cada um dos seguintes pares de íons na ordem crescente de raios iônicos:  $Ca^{2+}$  e  $K^+$ ; (b)  $S^{2-}$  e  $Cl^-$ .

*Os raios iônicos geralmente crescem com o valor de  $n$  em um grupo e decrescem da esquerda para a direita em um período. Os cátions são menores e os ânions são maiores do que os átomos originais.*

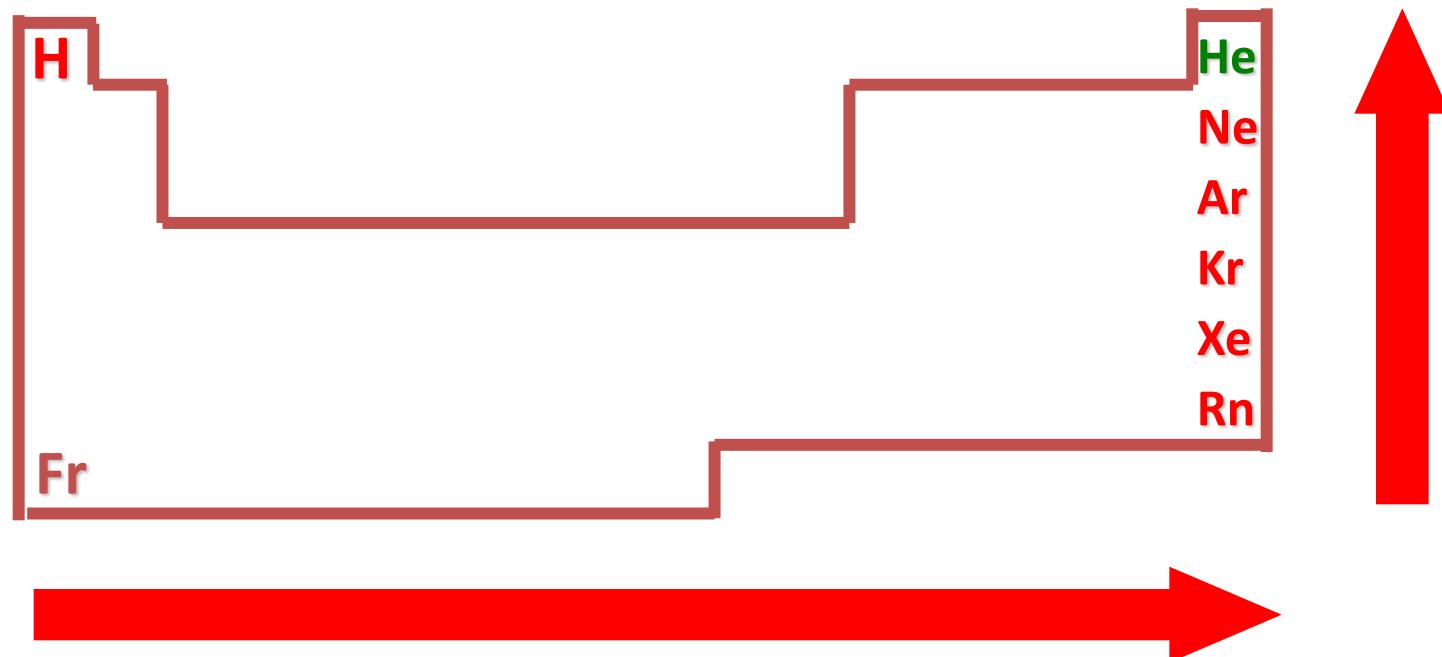
## 1.16 Energia de Ionização

É a **energia (potencial) necessária para remover um ou mais elétrons de um átomo** isolado no estado gasoso.

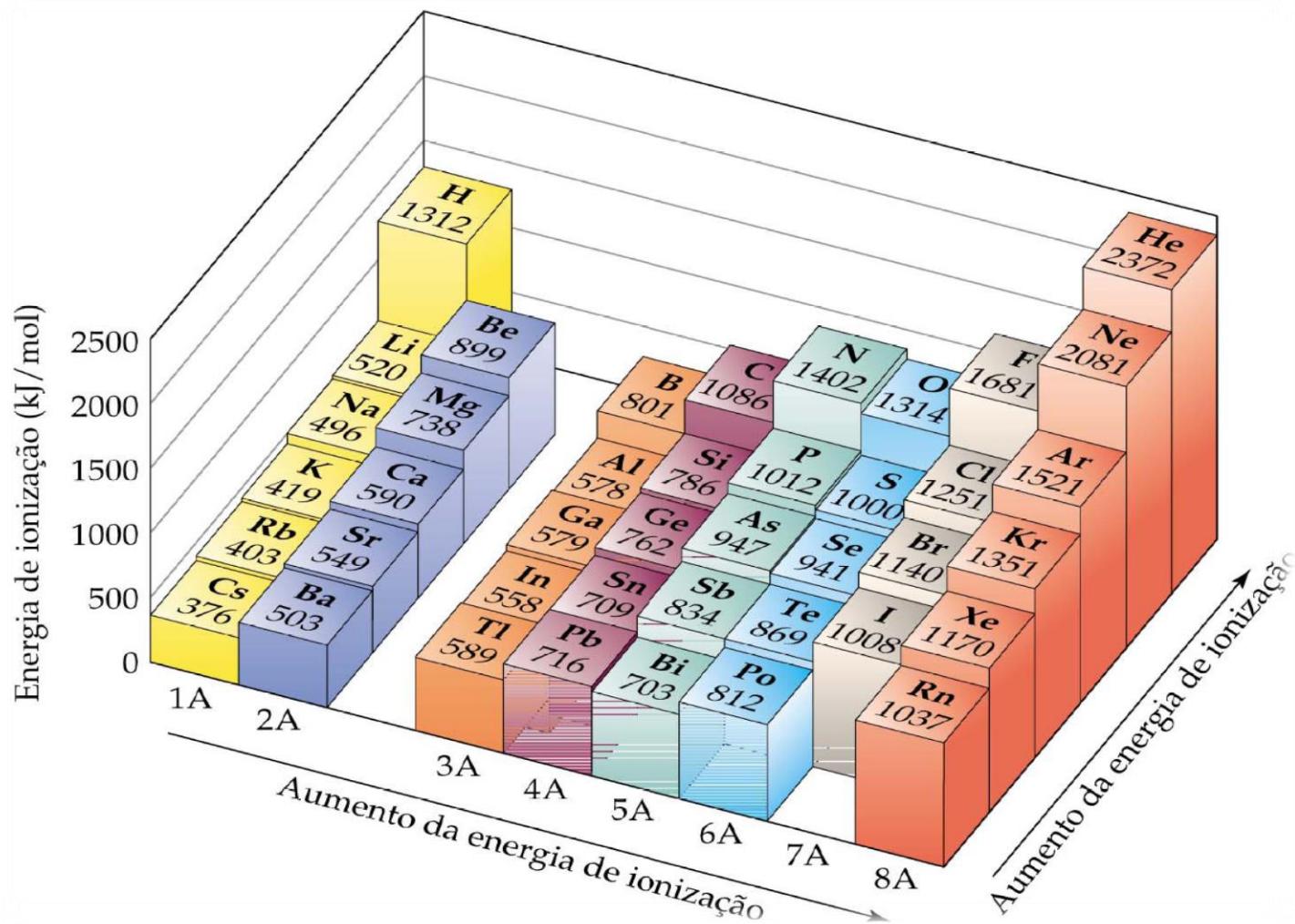


## 1.16 Energia de Ionização

Quanto maior o tamanho do átomo, menor será a energia de ionização.



# 1.16 Energia de Ionização



## 1.16 Energia de Ionização

- $\text{Mg}_{(\text{g})} + 7,6 \text{ eV} \rightarrow \text{Mg}^+ + 1 \text{ e}^-$  (1<sup>a</sup> EI)
- $\text{Mg}^+_{(\text{g})} + 14,9 \text{ eV} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 1 \text{ e}^-$  (2<sup>a</sup> EI)
- $\text{Mg}^{2+}_{(\text{g})} + 79,7 \text{ eV} \rightarrow \text{Mg}^{3+} + 1 \text{ e}^-$  (3<sup>a</sup> EI)
- Assim:  $EI_1 < EI_2 < EI_3 < \dots$

## 1.16 Energia de Ionização

Elemento	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$	$I_5$	$I_6$	$I_7$
Na	496	4.560					elétrons dos níveis mais internos
Mg	738	1.450	7.730				
Al	578	1.820	2.750	11.600			
Si	786	1.580	3.230	4.360	16.100		
P	1.012	1.900	2.910	4.960	6.270	22.200	
S	1.000	2.250	3.360	4.560	7.010	8.500	27.100
Cl	1.251	2.300	3.820	5.160	6.540	9.460	11.000
Ar	1.521	2.670	3.930	5.770	7.240	8.780	12.000

## 1.16 Energia de Ionização

**TESTE 1.15A** Explique o pequeno decréscimo da primeira energia de ionização entre o berílio e o boro.

[*Resposta:* No boro, o elétron perdido vem de uma subcamada de maior energia do que no caso do berílio.]

**TESTE 1.15B** Explique a grande diminuição da terceira energia de ionização entre o berílio e o boro.

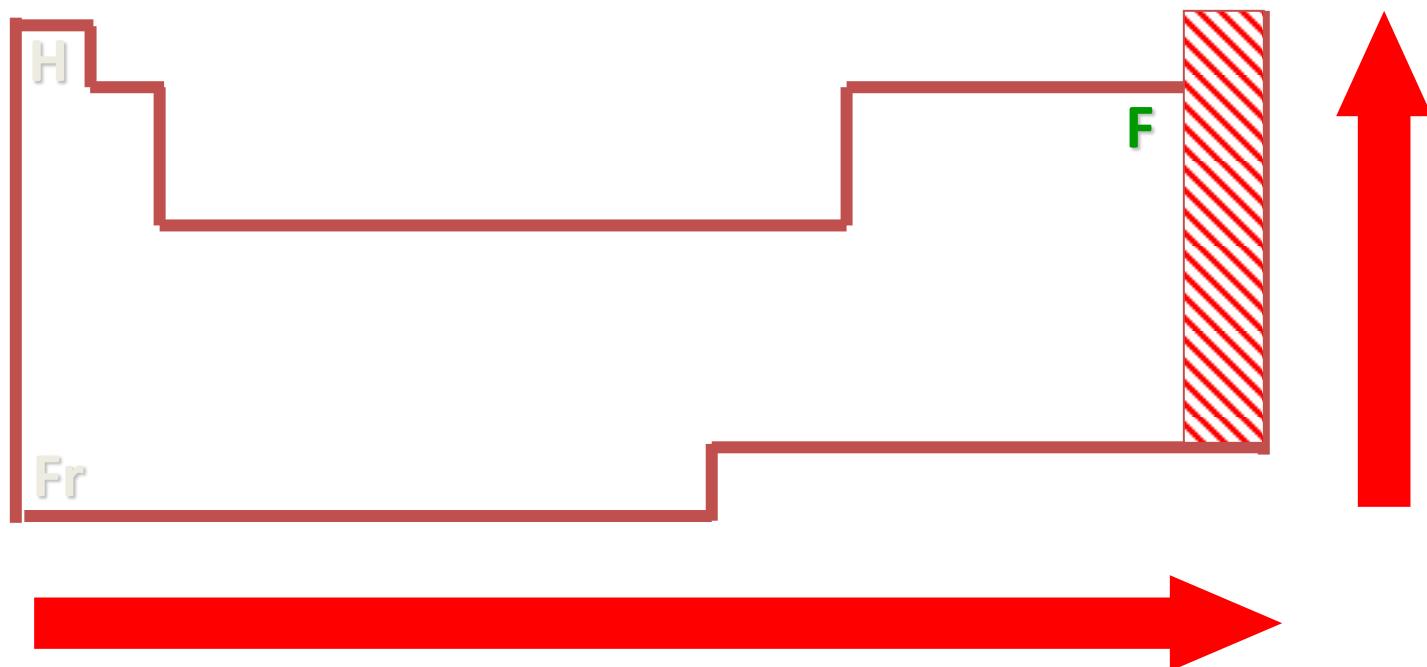
*A primeira energia de ionização é maior para os elementos próximos do hélio e menor para os próximos do césio. A segunda energia de ionização é maior do que a primeira energia de ionização (do mesmo elemento) e a diferença é muito maior se o segundo elétron for retirado de uma camada fechada. Os metais são encontrados na parte inferior, à esquerda, da Tabela Periódica porque esses elementos têm baixa energia de ionização e podem perder elétrons facilmente.*

## 1.17 Afinidade Eletrônica

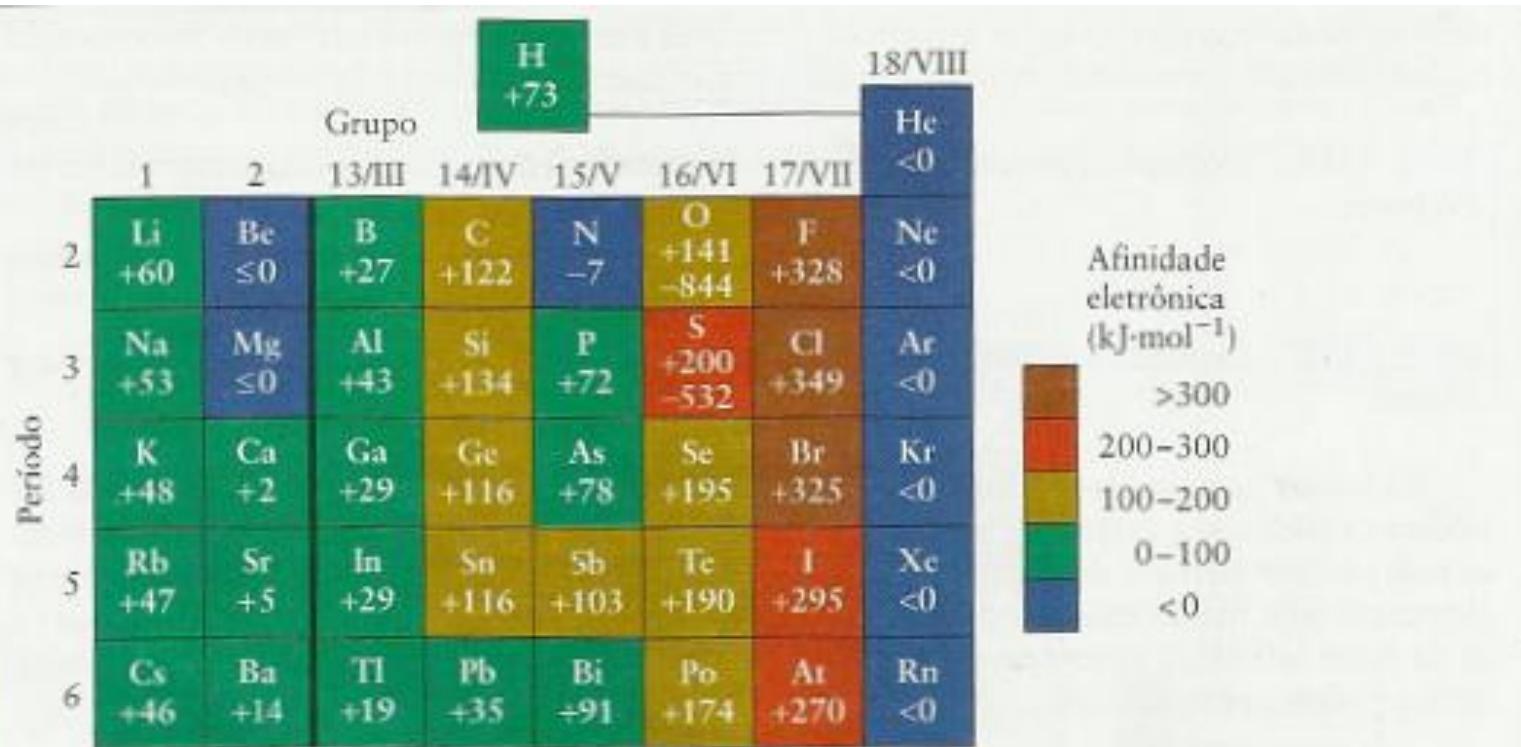
- É a energia liberada quando um átomo isolado, no estado gasoso, “captura” um elétron.



# 1.17 Afinidade Eletrônica



# 1.17 Afinidade Eletrônica



**FIGURA 1.49** Variação da afinidade eletrônica em quilojoules por mol dos elementos do grupo principal. Quando dois valores são fornecidos, o primeiro refere-se à formação do íon com carga unitária e, o segundo, à energia adicional necessária para produzir um ânion com duas cargas. Os sinais negativos dos segundos valores indicam que é necessário energia para adicionar um elétron a um ânion com uma carga unitária. A variação é menos sistemática do que aquela para a energia de ionização, mas altos valores tendem a ser encontrados perto do flúor (mas não para os gases nobres).

# 1.17 Afinidade Eletrônica

H -73						He >0
Li -60	Be >0	B -27	C -122	N >0	O -141	F -328
Na -53	Mg >0	Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349
K -48	Ca -2	Ga -30	Ge -119	As -78	Se -195	Br -325
Rb -47	Sr -5	In -30	Sn -107	Sb -103	Te -190	Xe -295

# 1.17 Afinidade Eletrônica

## EXEMPLO 1.11 Amostra de exercício: Predição das tendências da afinidade eletrônica

A afinidade eletrônica do carbono é maior do que a do nitrogênio. Na verdade, a afinidade eletrônica do nitrogênio é negativa. Sugira uma explicação para isto.

**SOLUÇÃO** Espera-se a liberação de mais energia quando um elétron se adiciona a um átomo de nitrogênio porque ele é menor do que um átomo de carbono e seu núcleo tem carga maior: a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos *dos átomos neutros* é 3,8 para N e 3,1 para C (Fig.; 1.50). Entretanto, o oposto é observado e, portanto, devemos considerar também as cargas nucleares efetivas experimentadas pelos elétrons de valência dos ânions. Quando  $C^-$  se forma a partir de C, o elétron adicional ocupa um orbital  $2p$  vazio (veja 6). O elétron adicional está bem separado dos demais elétrons  $p$  e, por isso, experimenta *mais ou menos* a mesma carga nuclear efetiva. Quando  $N^-$  se forma a partir de N, o elétron adicional deve ocupar um orbital  $2p$  que já está parcialmente cheio (veja 7). A carga nuclear efetiva nesse íon é, portanto, muito menor do que a do átomo neutro, e, por isso, é necessário energia para a formação de  $N^-$ , e a afinidade eletrônica do nitrogênio é menor do que a do carbono.

# 1.17 Afinidade Eletrônica

**TESTE 1.16A** Explique o grande decréscimo da afinidade eletrônica entre o lítio e o berílio.

[*Resposta:* No Li, o elétron adicional entra no orbital  $2s$ ; e, no Be, em um orbital  $2p$ . Um elétron  $2s$  está mais firmemente ligado ao núcleo do que um elétron  $2p$ .]

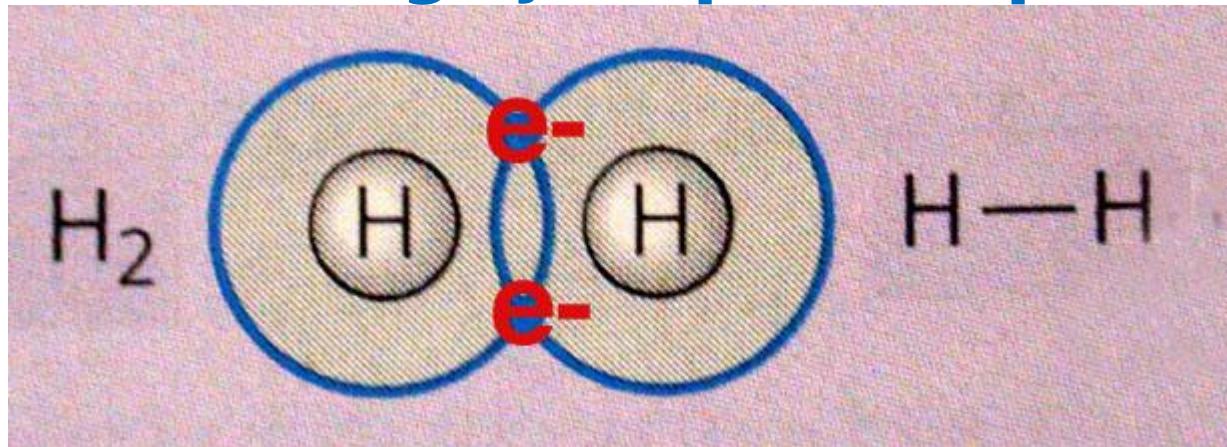
**TESTE 1.16B** Explique o grande decréscimo de afinidade eletrônica entre o flúor e o neônio.

*Os elementos dos Grupos 16/VI e 17/VII têm afinidades eletrônicas mais altas.*

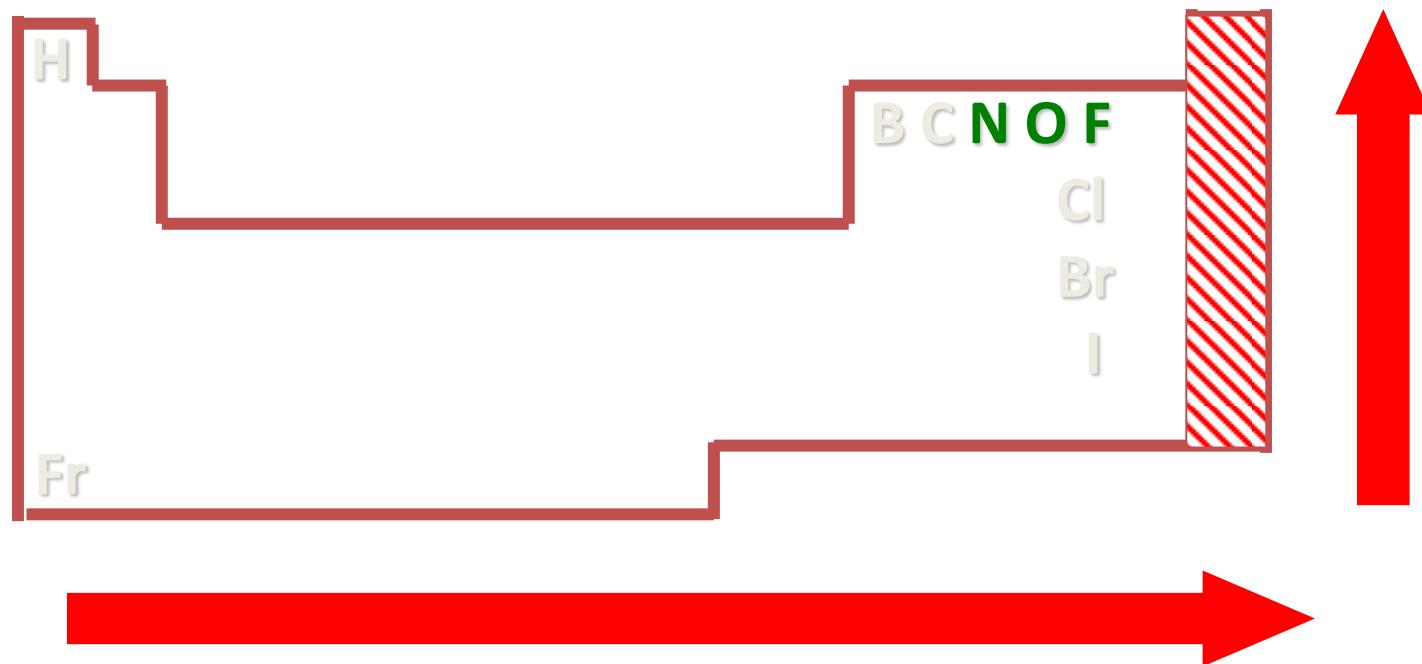
# Eletronegatividade

A **força de atração** exercida sobre os elétrons **de uma ligação** tem relação com a eletronegatividade.

**“Tendência de um átomo atrair os elétrons de uma ligação química para si.”**

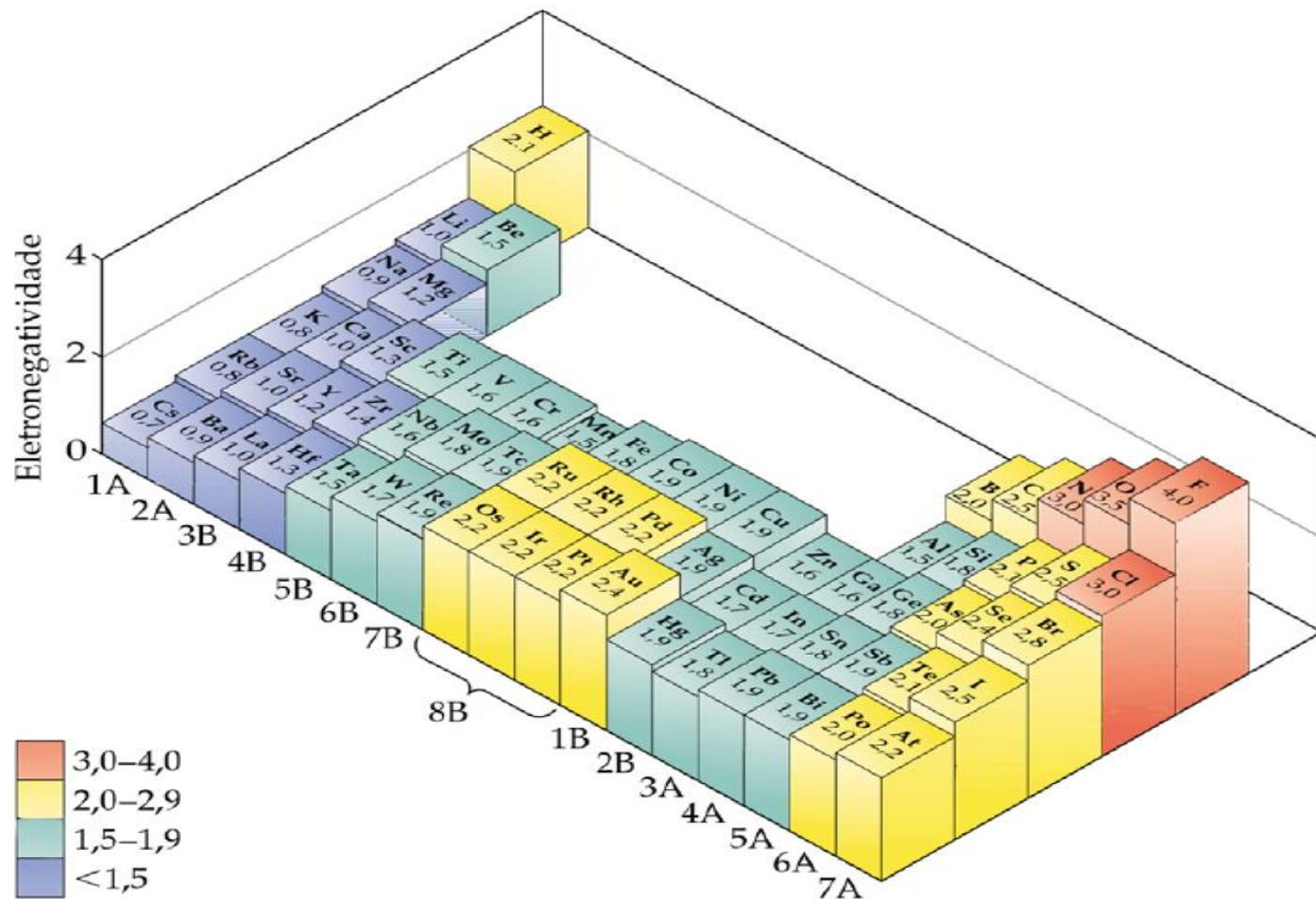


# Eletronegatividade



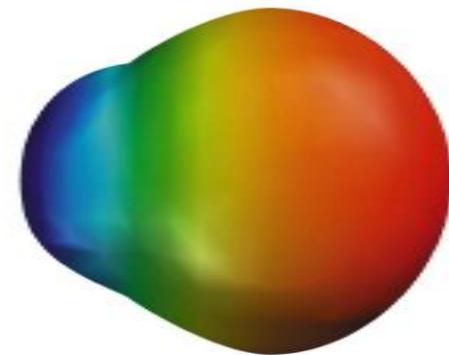
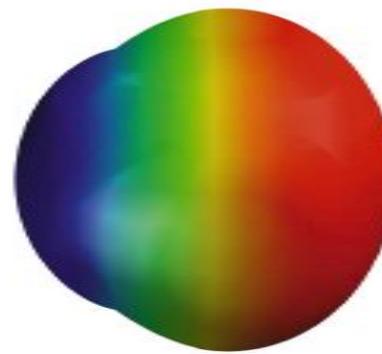
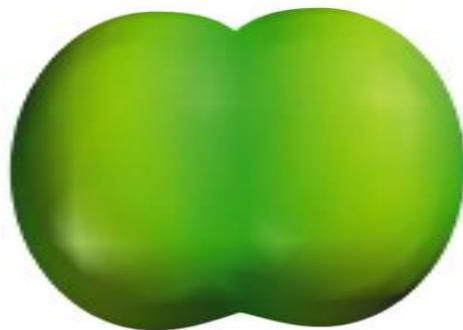
★ + Eletronegativos: F, O, N, Cl, Br, I, S, C, P, H

# Eletronegatividade



# Eletronegatividade

- Explica como as ligações são formadas.
- **Indica se a ligação será iônica ou covalente!**



- Qual composto com ligação química com maior **caráter iônico?**

**Resposta:** LiF

# EXERCÍCIOS

- 1.77 Use seu conhecimento da periodicidade e coloque cada um dos seguintes conjuntos de elementos na ordem *decrecente* de energia de ionização. Explique sua escolha. (a) Selênio, oxigênio, telúrio; (b) ouro, tântalo, ósmio; (c) chumbo, bário, césio.
- 1.78 (a) Geralmente, a primeira energia de ionização de um período cresce da esquerda para a direita com o aumento do número atômico. Por quê? (b) Examine os dados dos elementos do bloco *p* dados na Figura 1.45. Anote quaisquer exceções da regra dada na parte (a). Como você explica essas exceções?
- 1.79 Verifique no Apêndice 2D os valores dos raios atômicos da primeira linha dos metais de transição. Explique as tendências observadas quando se vai da esquerda para a direita ao longo do período.
- 1.80 Explique por que a energia de ionização do potássio é menor do que a do sódio, ainda que a carga nuclear efetiva do sódio seja menor.
- 1.81 Identifique, dentre os seguintes elementos, quais experimentam o efeito do par inerte e escreva as fórmulas dos íons que eles formam: (a) Sb, (b) As, (c) Tl, (d) Ba.
- 1.82 Organize os elementos dos seguintes conjuntos na ordem *decrecente* do raio atômico: (a) enxofre, cloro, silício, (b) cobalto, titânio e crômio, (c) zinco, mercúrio, cádmio, (d) antimônio, bismuto, fósforo.
- 1.83 Coloque os seguintes íons na ordem *crescente* do raio iônico:  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $P^{3-}$ .
- 1.84 Qual dos íons de cada par tem o *maior* raio atômico: (a)  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ; (b)  $As^{3-}$ ,  $Se^{2-}$ ; (c)  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ?
- 1.85 Que elemento em cada um dos seguintes pares tem a *maior* afinidade eletrônica: (a) oxigênio ou flúor; (b) nitrogênio ou carbono; (c) cloro ou bromo; (d) lítio ou sódio?
- 1.86 Que elemento em cada um dos seguintes pares tem a *maior* afinidade eletrônica: (a) alumínio ou índio, (b) bismuto ou antimônio, (c) silício ou chumbo?