

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

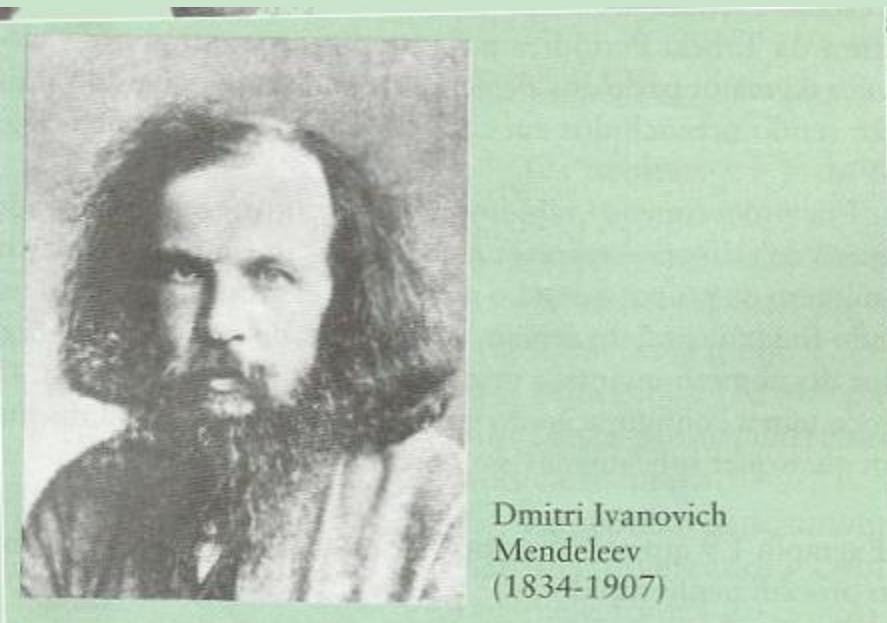
1.15 Raio Iônico

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.



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 caíam 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.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ 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	Pd = 106,8	Os = 199.
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
H = 1	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	U = 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 = 35,5	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		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

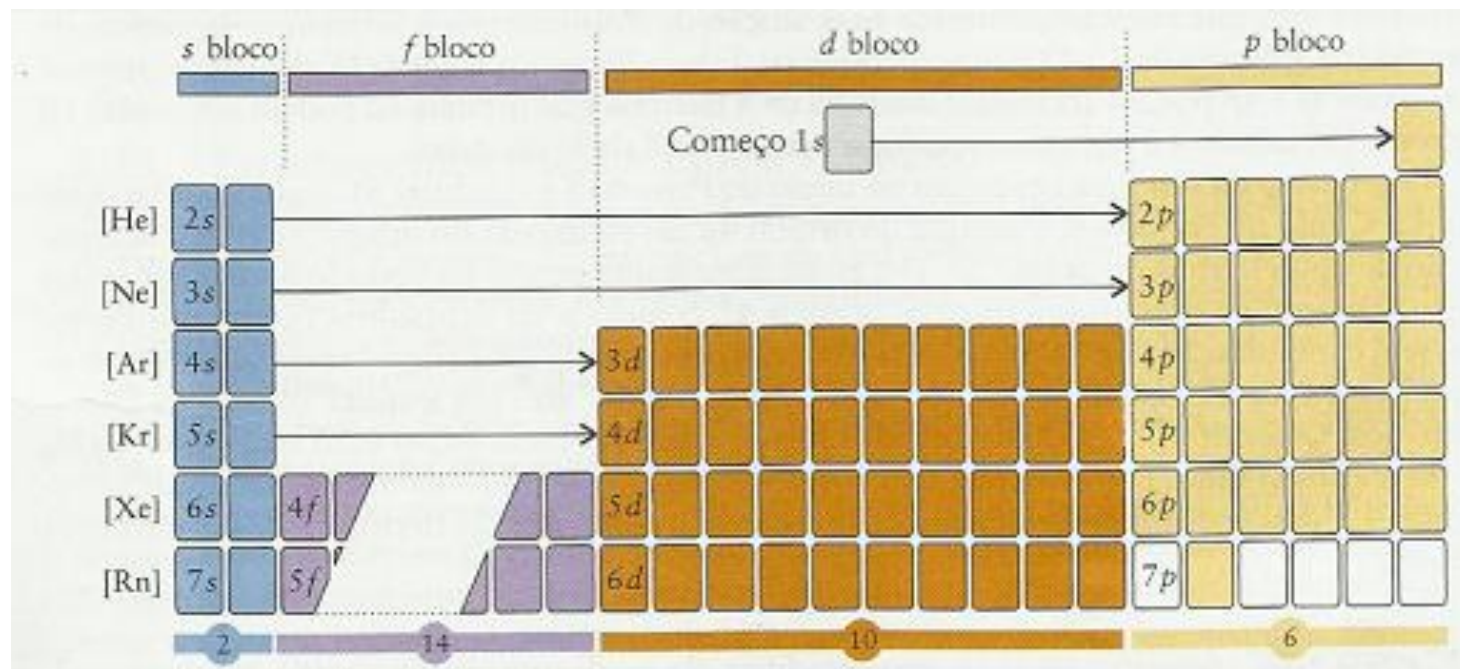
Д. Менделѣевъ

1.13 Estrutura Eletrônica e Tabela Periódica

Predições de Mendeleev para o Eka-Silício (Germânio)

Propriedade	Eka-silício, 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°C
aparência	cinza escuro	cinza-claro
óxido	EO_2 ; sólido branco, anfotérico, densidade $4,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	GeO_2 ; sólido branco, anfotérico, densidade $4,23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
cloreto	ECl_4 ; ferve acima de 100°C ; densidade $1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	GeCl_4 ; ferve acima de 84°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.

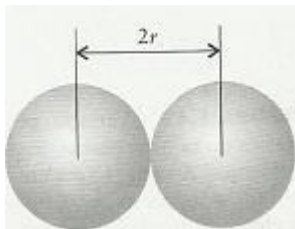
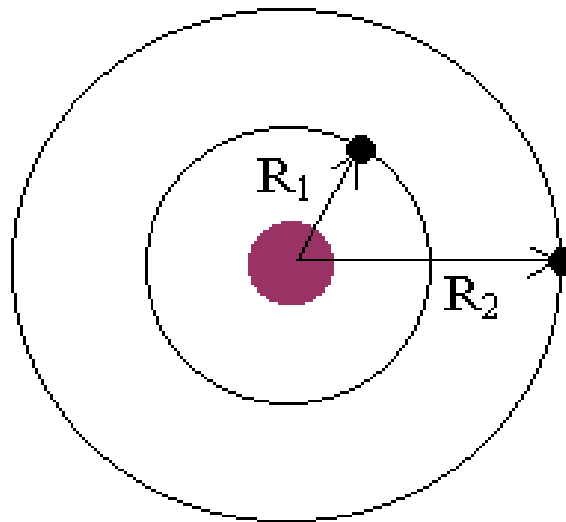
1.13 Estrutura Eletrônica e Tabela Periódica

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?).



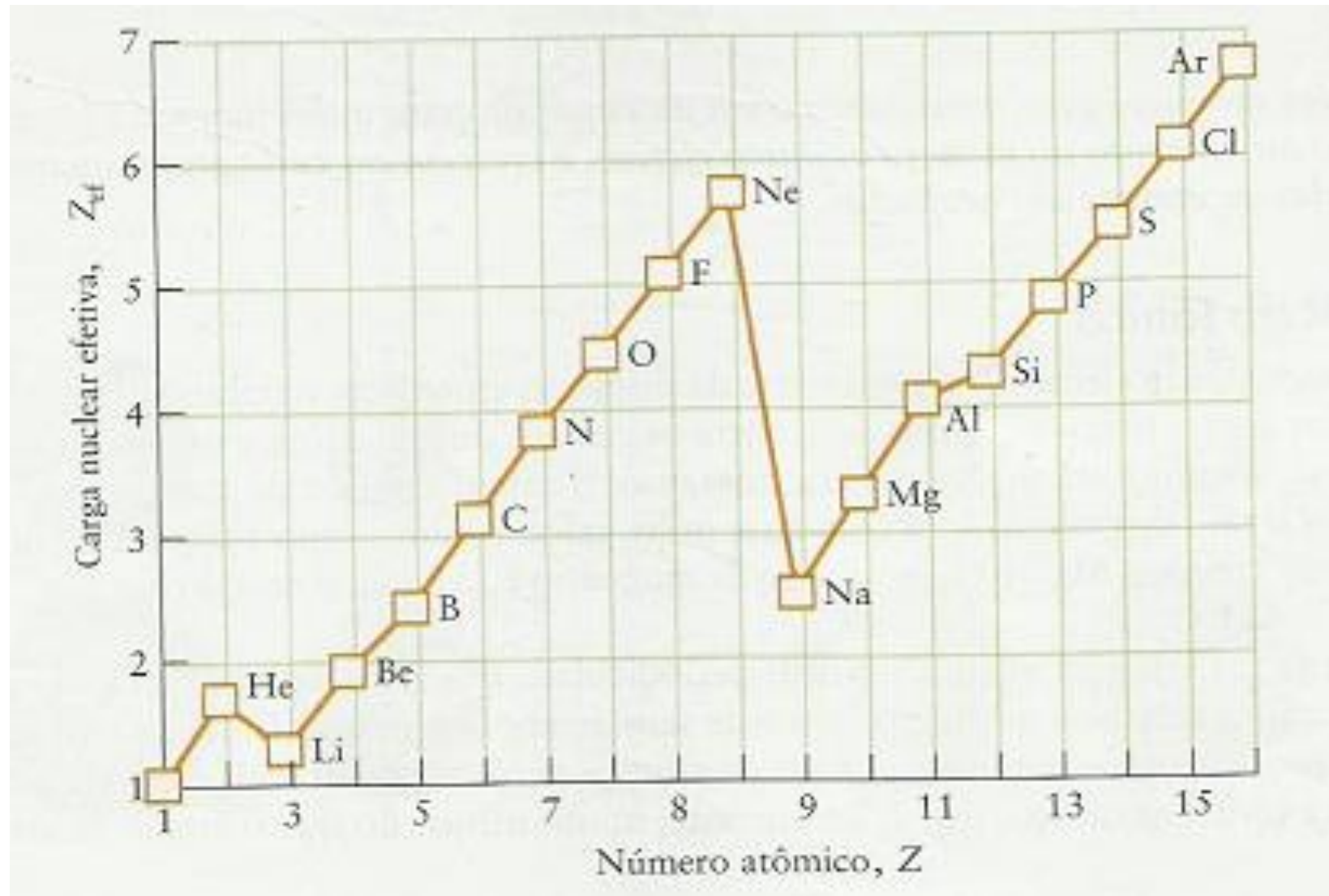
1.14 Raio Atômico

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

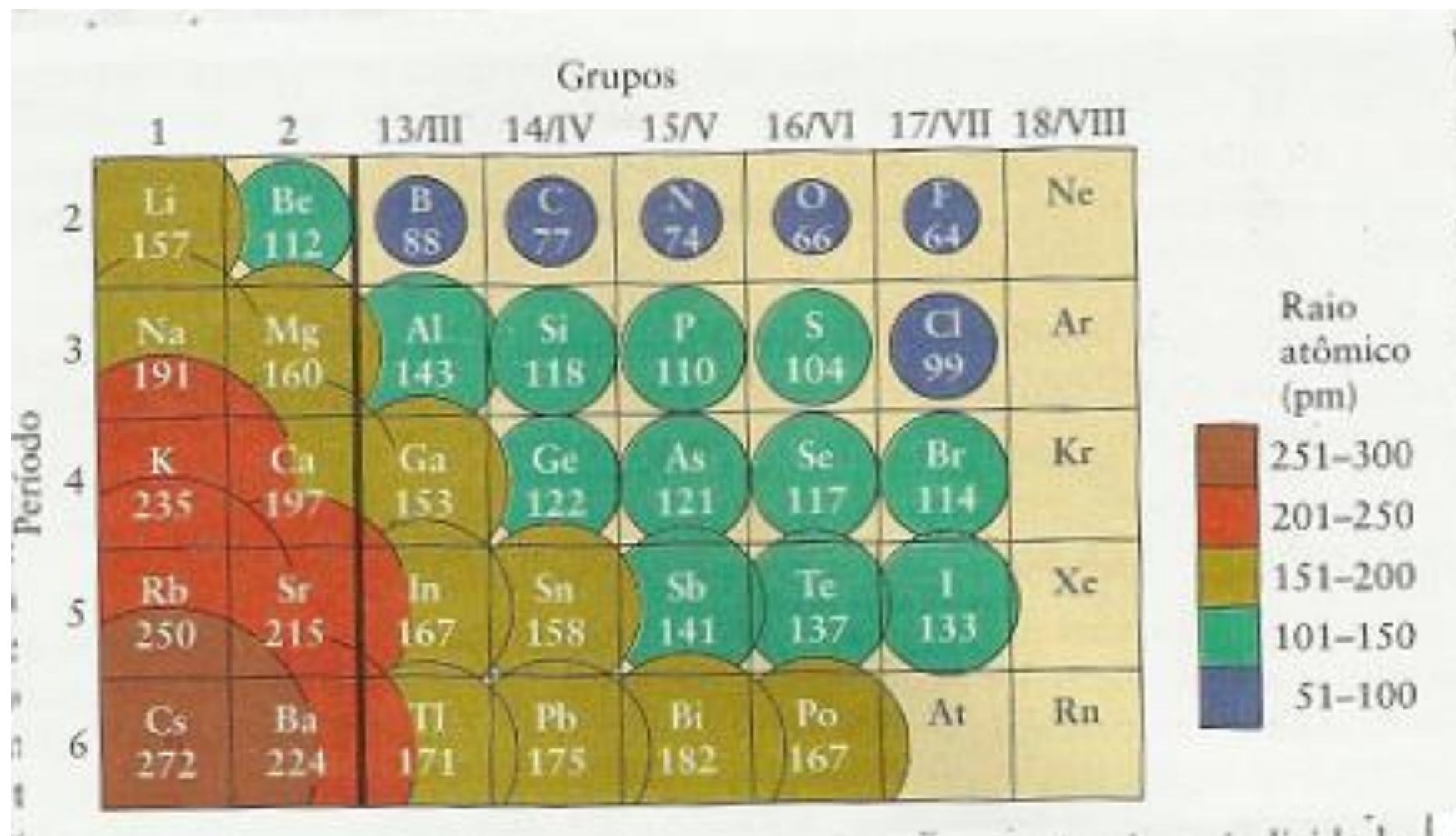
Caso os átomos comparados apresentem o mesmo número de níveis (camadas), devemos usar outro critério.

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.

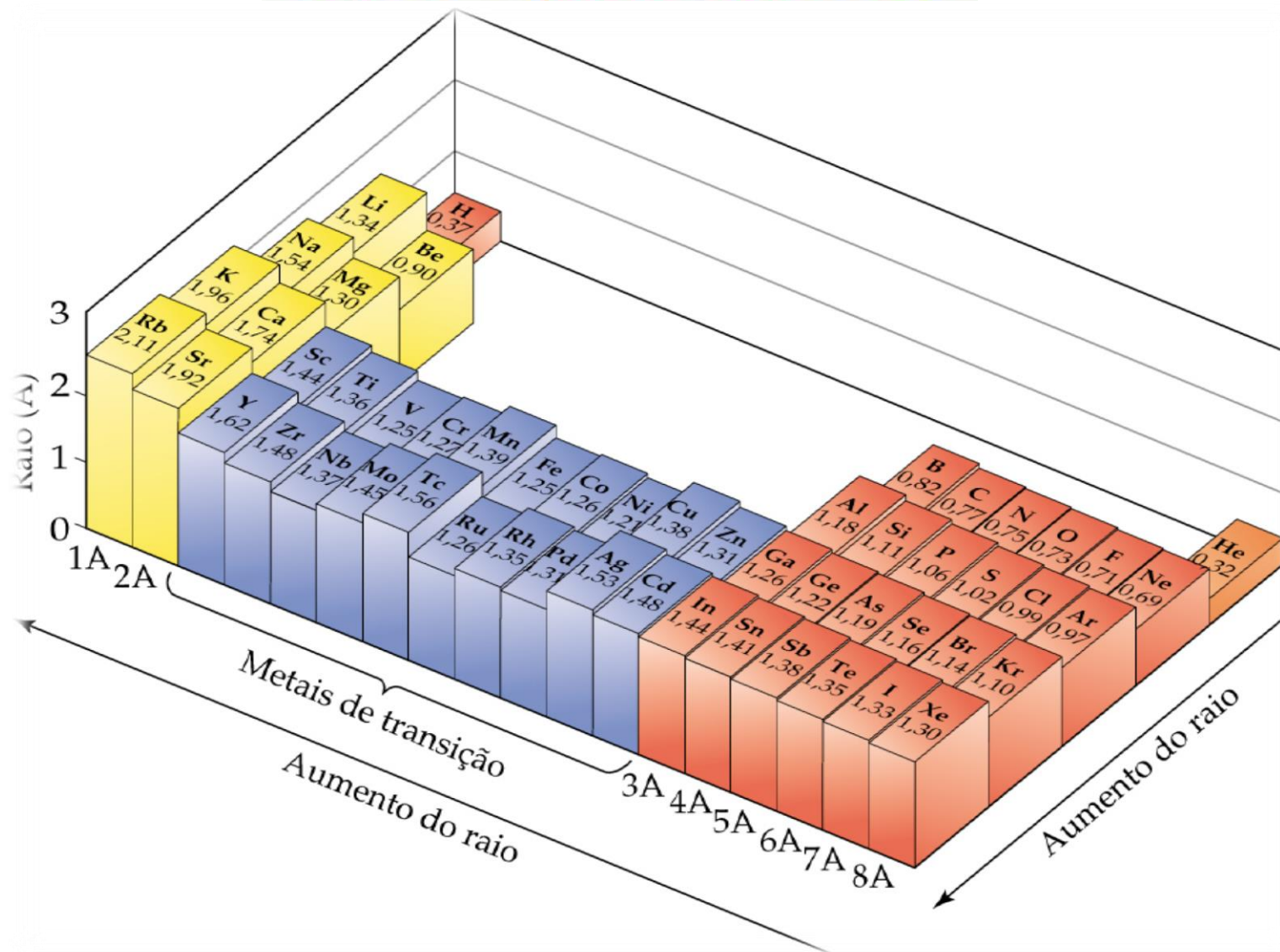
1.14 Raio Atômico



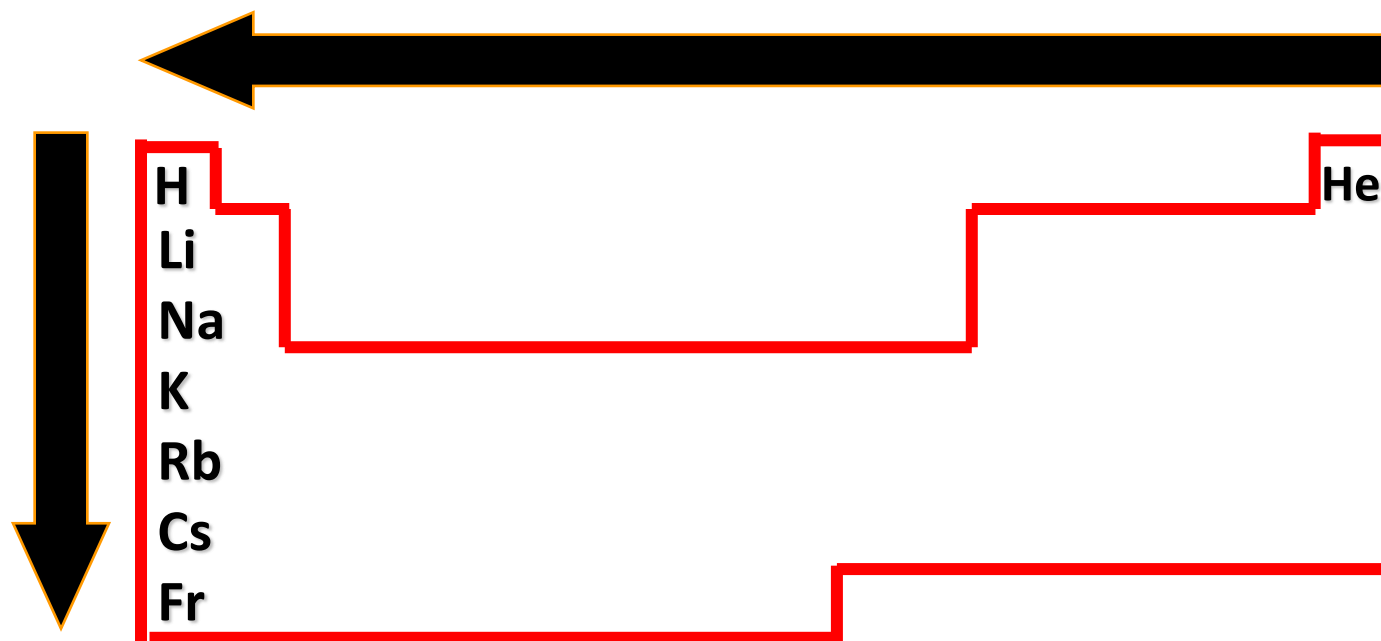
1.14 Raio Atômico



1.14 Raio Atômico



1.14 Raio Atômico

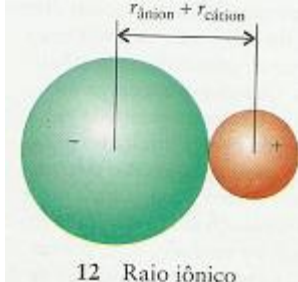


1.14 Raio Atômico

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.

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 $212 \text{ pm} - 140 \text{ pm} = 72 \text{ pm}$.

		Grupos							
		1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
2	Li ⁺ 58	Be ²⁺ 27	B ³⁺ 12	C	N ³⁻ 171	O ²⁻ 140	F ⁻ 133	Ne	
3	Na ⁺ 102	Mg ²⁺ 72	Al ³⁺ 53	Si	P ³⁻ 212	S ²⁻ 184	Cl ⁻ 181	Ar	
4	K ⁺ 138	Ca ²⁺ 100	Ga ³⁺ 62	Ge	As ³⁻ 222	Se ²⁻ 198	Br ⁻ 196	Kr	
5	Rb ⁺ 149	Sr ²⁺ 116	In ³⁺ 72	Sn	Sb	Te ²⁻ 221	I ⁻ 220	Xe	
6	Cs ⁺ 170	Ba ²⁺ 136	Tl ³⁺ 88	Pb	Bi	Po	At	Rn	

Raio iônico (pm)

- 201–250
- 151–200
- 101–150
- 51–100
- 1–50

1.15 Raio Iônico



0,68

Li

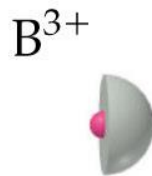
1,34



0,31

Be

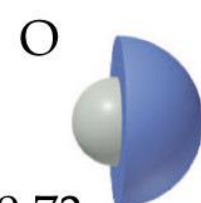
0,90



0,23

B

0,82



0,73

O^{2-}

1,40

F



0,71

F^-

1,33



0,97

Na

1,54



0,66

Mg

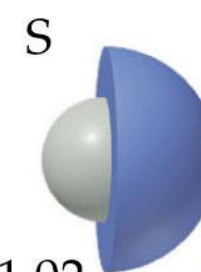
1,30



0,51

Al

1,48

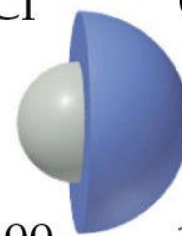


1,02

S^{2-}

1,84

Cl



0,99

Cl^-

1,81

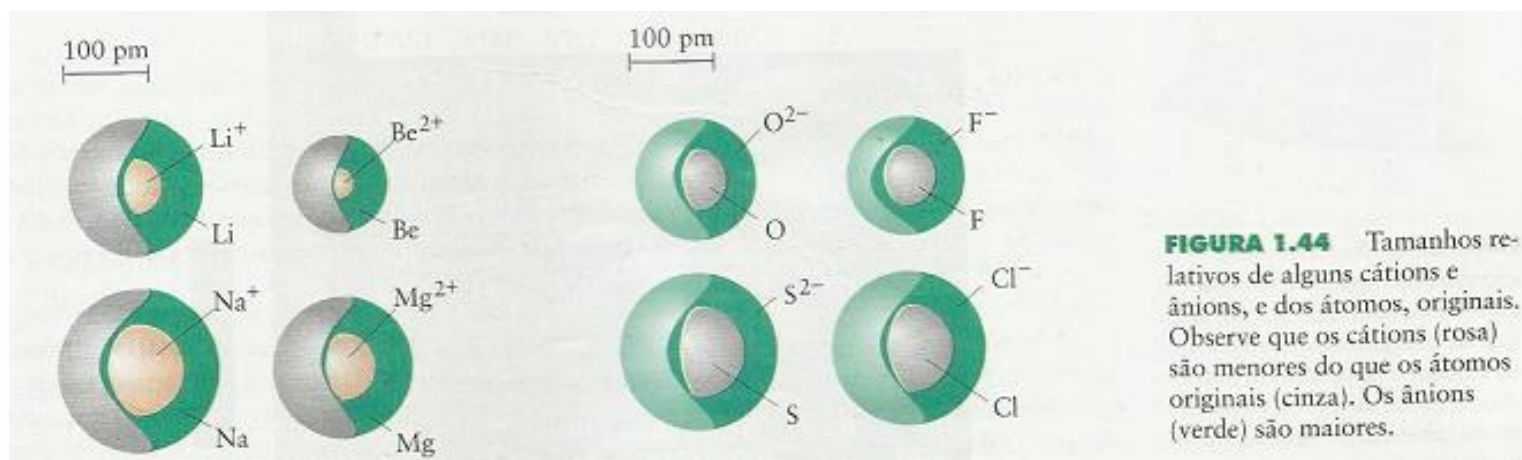
1.15 Raio Iônico

- 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 isoeletrônicos. Assim, por exemplo, Na^+ , F^- e Mg^{2+} são isoeletrônicos. 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 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 F^- tem a menor carga nuclear, dentre os três íons isoeletrônicos, e, como resultado, tem o maior raio.



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 isoeletrônicos é um íon do elemento que está mais a 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) $r(\text{Al}^{3+}) < r(\text{Mg}^{2+})$; (b) $r(\text{O}^{2-}) < r(\text{S}^{2-})$]

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.

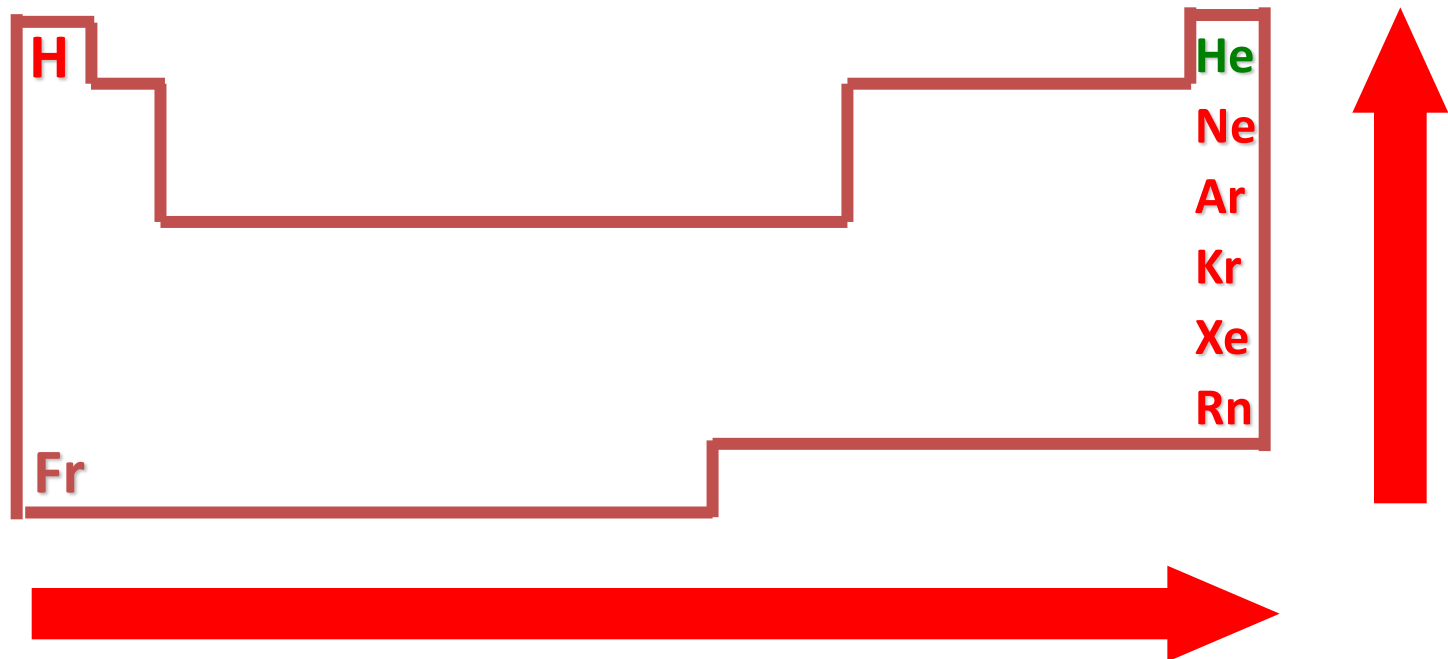
1.16 Energia de Ionização

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

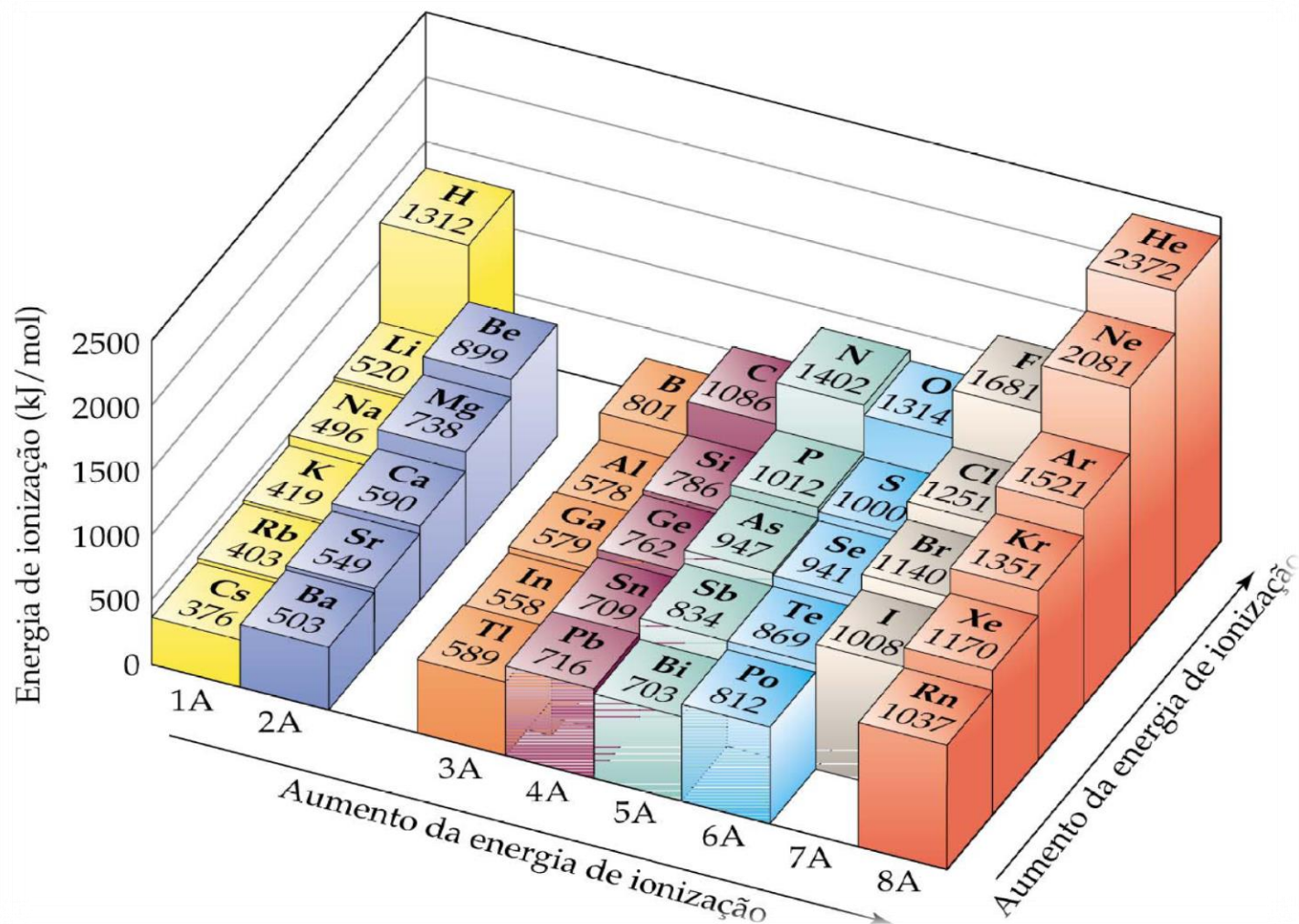


1.16 Energia de Ionização

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



1.16 Energia de Ionização



1.16 Energia de Ionização

- $\text{Mg}_{(g)} + 7,6 \text{ eV} \rightarrow \text{Mg}^+ + 1 \text{ e}^-$ (1ª EI)
- $\text{Mg}^+_{(g)} + 14,9 \text{ eV} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 1 \text{ e}^-$ (2ª EI)
- $\text{Mg}^{2+}_{(g)} + 79,7 \text{ eV} \rightarrow \text{Mg}^{3+} + 1 \text{ e}^-$ (3ª EI)

- Assim: $\text{EI}_1 < \text{EI}_2 < \text{EI}_3 < \dots$

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.

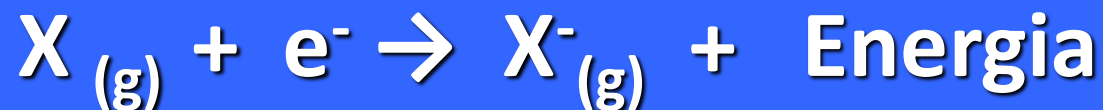
[Resposta: No boro, o elétron perdido vem de uma subcamada de maior energia do que no caso do berílio.]

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

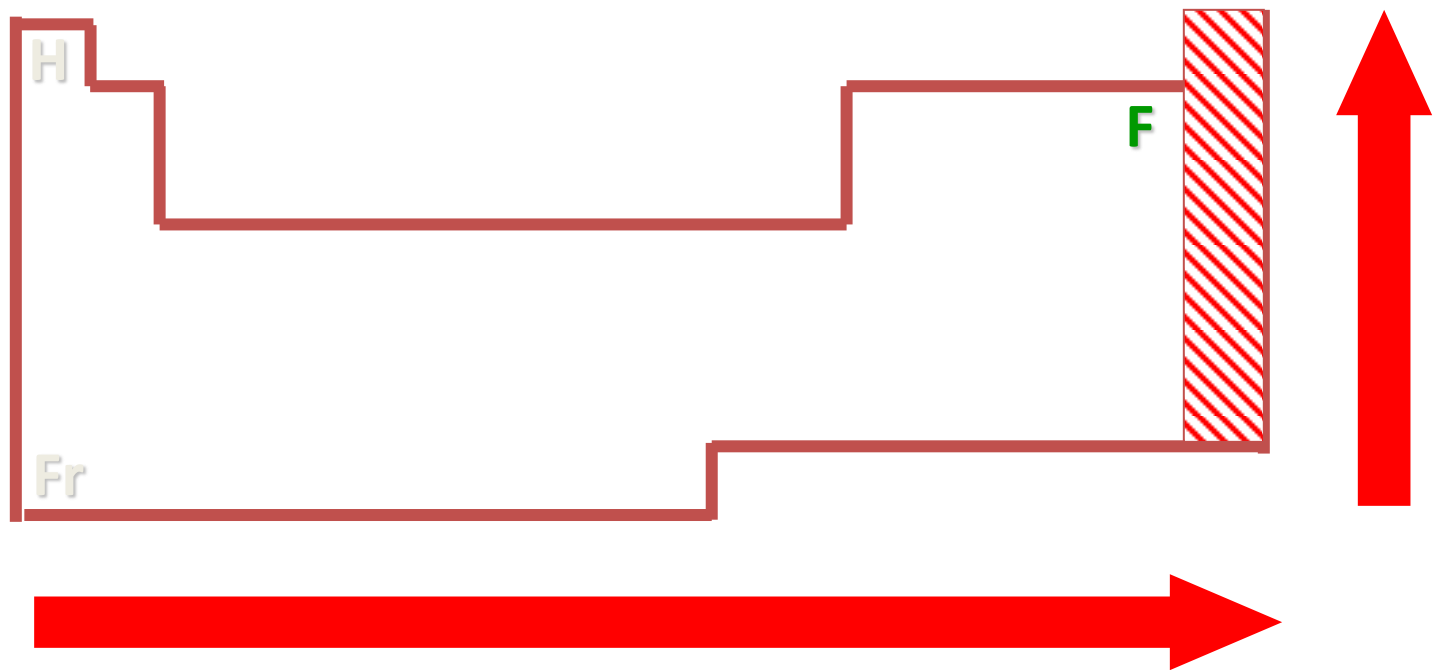
A primeira energia de ionização é maior para os elementos próximos do hélio e menor para os próximos do cézio. A segunda energia de ionização é maior do que a primeira energia de ionização (do mesmo elemento) e a diferença é muito maior se o segundo elétron for retirado de uma camada fechada. Os metais 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

		Grupo						18/VIII	
		1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	
Período					H +73				He <0
	2	Li +60	Be ≤0	B +27	C +122	N -7	O +141 -844	F +328	Ne <0
	3	Na +53	Mg ≤0	Al +43	Si +134	P +72	S +200 -532	Cl +349	Ar <0
	4	K +48	Ca +2	Ga +29	Ge +116	As +78	Se +195	Br +325	Kr <0
	5	Rb +47	Sr +5	In +29	Sn +116	Sb +103	Te +190	I +295	Xe <0
	6	Cs +46	Ba +14	Tl +19	Pb +35	Bi +91	Po +174	At +270	Rn <0

Afinidade eletrônica (kJ·mol⁻¹)

- >300
- 200-300
- 100-200
- 0-100
- <0

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 necessária 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	Ne >0
Na -53	Mg >0	Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar >0
K -48	Ca -2	Ga -30	Ge -119	As -78	Se -195	Br -325	Kr >0
Rb -47	Sr -5	In -30	Sn -107	Sb -103	Te -190	I -295	Xe >0

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 $2p$.]

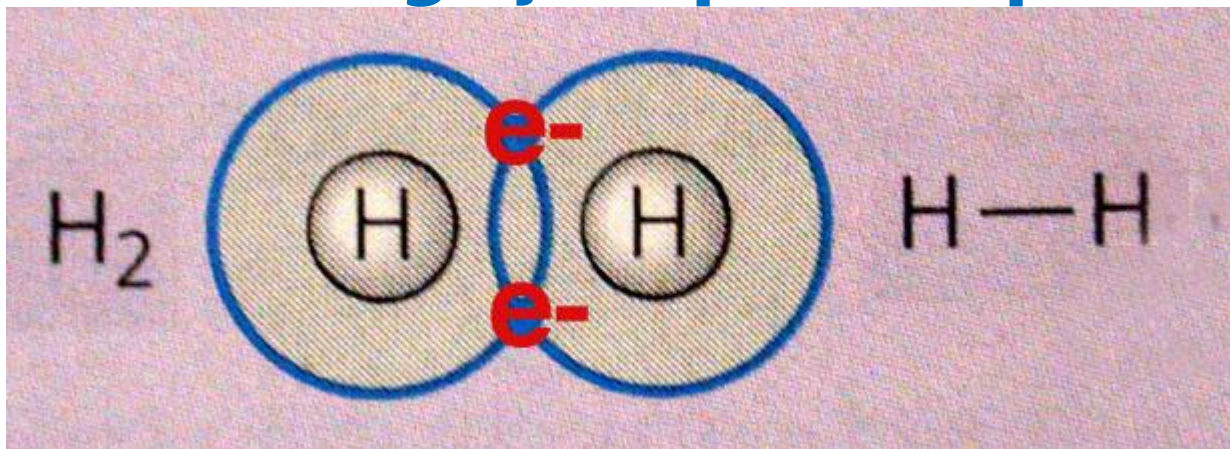
TESTE 1.16B Explique o grande decréscimo de afinidade eletrônica entre o flúor e o neônio.

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

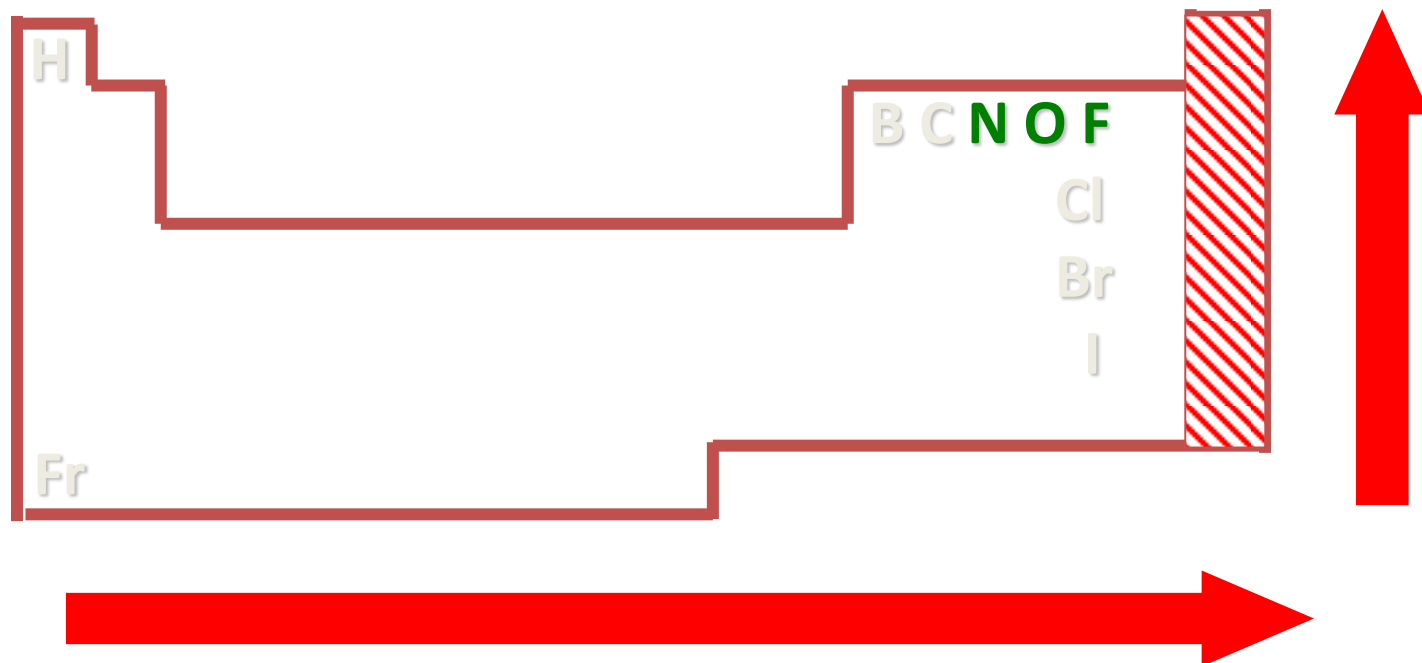
Eletronegatividade

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.”



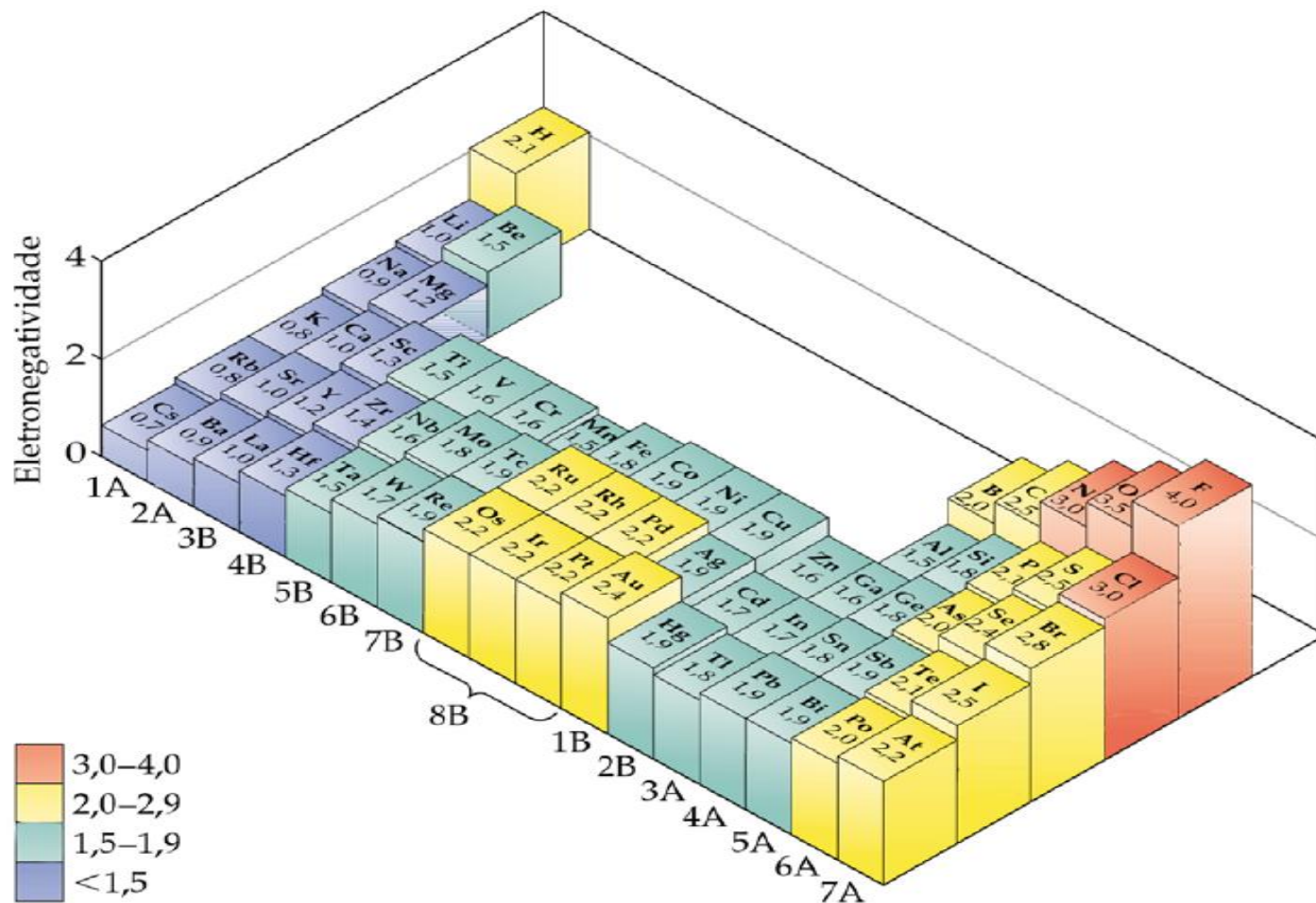
Eletronegatividade



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



Eletronegatividade



Eletronegatividade

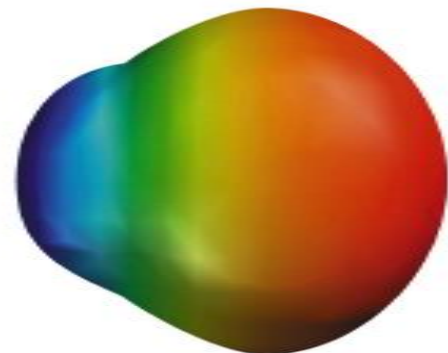
- Explica como as ligações são formadas.
- **Indica se a ligação será iônica ou covalente!**



F₂



HF



LiF

- 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, cério.
- 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?