

Química I





Fundação

CECIERJ

Consórcio **cederj**

Centro de Educação Superior a Distância do Estado do Rio de Janeiro

Química I

Volume 2

Marco Antonio Chaer Nascimento



SECRETARIA DE
CIÊNCIA E TECNOLOGIA



Ministério
da Educação



Apoio:



Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo
à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro

Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

Rua Visconde de Niterói, 1364 - Mangueira - Rio de Janeiro, RJ - CEP 20943-001

Tel.: (21) 2299-4565 Fax: (21) 2568-0725

Presidente

Masako Oya Masuda

Vice-presidente

Mirian Crapez

Coordenação do Curso de Química

UENF - Edmilson José Maria

UFRJ - Marco Antonio Chaer Nascimento

Material Didático

ELABORAÇÃO DE CONTEÚDO

Marco Antonio Chaer Nascimento

COORDENAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Cristine Costa Barreto

SUPERVISÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Ana Paula Abreu-Fialho

AVALIAÇÃO DO MATERIAL DIDÁTICO

Thaís de Siervi

DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL E REVISÃO

Marcelo Bastos Matos

Solange Nascimento Silva

Departamento de Produção

EDITORA

Tereza Queiroz

REVISÃO TIPOGRÁFICA

Cristina Freixinho

Elaine Bayma

Patrícia Paula

COORDENAÇÃO DE PRODUÇÃO

Jorge Moura

PROGRAMAÇÃO VISUAL

Alexandre d'Oliveira

Katy Araujo

Márcia Valéria de Almeida

Sanny Reis

ILUSTRAÇÃO

Jefferson Caçador

CAPA

Eduardo Bordoni

PRODUÇÃO GRÁFICA

Andréa Dias Fiães

Fábio Rapello Alencar

Copyright © 2007, Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada, por qualquer meio eletrônico, mecânico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização, por escrito, da Fundação.

N244q

Nascimento, Marco Antonio Chaer.

Química I. v. 2 / Marco Antonio Chaer Nascimento.

– Rio de Janeiro: Fundação CECIERJ, 2009.

285p.; 19 x 26,5 cm.

ISBN: 978-85-7648-480-6

1. Átomos polieletrônicos. 2. Estrutura atômica. 3. Elemento químico. 4. Estrutura molecular. 5. Fórmula química. 6. Moléculas diatômicas. 7. Moléculas poliatômicas. I. Título.

CDD: 540

2009/1

Referências Bibliográficas e catalogação na fonte, de acordo com as normas da ABNT.

Governo do Estado do Rio de Janeiro

Governador
Sérgio Cabral Filho

Secretário de Estado de Ciência e Tecnologia
Alexandre Cardoso

Universidades Consorciadas

**UENF - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO
NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO**
Reitor: Almy Junior Cordeiro de Carvalho

**UERJ - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO
RIO DE JANEIRO**
Reitor: Ricardo Vieiralves

UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
Reitor: Roberto de Souza Salles

**UFRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL DO
RIO DE JANEIRO**
Reitor: Aloísio Teixeira

**UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL
DO RIO DE JANEIRO**
Reitor: Ricardo Motta Miranda

**UNIRIO - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO
DO RIO DE JANEIRO**
Reitora: Malvina Tania Tuttman

SUMÁRIO

Aula 11	– Átomos polieletrônicos _____	7
Aula 12	– A origem da tabela periódica dos elementos _____	47
Aula 13	– Estrutura atômica e as propriedades dos elementos _____	79
Aula 14	– Moléculas diatômicas homonucleares _____	123
Aula 15	– Moléculas diatômicas heteronucleares _____	177
Aula 16	– Moléculas poliatômicas _____	223
Referências	_____	283

Átomos polieletrônicos

Metas da aula

Introduzir o conceito de modelo de partícula independente para o tratamento de átomos polieletrônicos; introduzir o conceito de configuração eletrônica; relacionar configuração eletrônica de um elemento com suas propriedades; introduzir os conceitos de momento angular e de *spin* para átomos polieletrônicos; introduzir as regras de Hund.

objetivos

Espera-se que, após estudar o conteúdo desta aula, você seja capaz de:

- entender o significado da função de onda para um átomo polieletrônico;
- ordenar orbitais atômicos em ordem crescente de energia;
- escrever configurações eletrônicas para átomos;
- relacionar a configuração eletrônica de um elemento com as suas propriedades;
- ordenar, por energia, os estados eletrônicos associados a uma configuração eletrônica.

O MODELO DE SCHROEDINGER PARA ÁTOMOS POLIELETRÔNICOS

Na Aula 10, discutimos as soluções da equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio, sem entrarmos nos detalhes matemáticos. Na verdade, nem mesmo mostramos qual a forma daquela equação. Nesta aula, adotaremos este mesmo procedimento para os átomos polieletrônicos. Mais à frente, no nosso curso, após você ter feito todas as disciplinas de cálculo, vou poder lhe apresentar a equação de Schroedinger e mostrar como foram obtidos todos os resultados mostrados na aula passada, em relação ao átomo de hidrogênio.

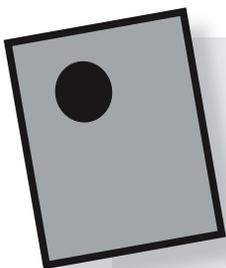
Em princípio, é muito simples escrever a equação de Schroedinger para um átomo com mais de um elétron. Analogamente ao caso do átomo de hidrogênio, a resolução dessa equação para um átomo com N elétrons forneceria suas autofunções, ou seja, as funções que descreveriam os *possíveis estados do átomo*, e os respectivos autovalores, isto é, os *possíveis valores de energia dos estados do átomo*. Da mesma forma que no caso do átomo de hidrogênio, conhecidas as autofunções para o átomo, podemos calcular todas as suas propriedades.

Entretanto, as autofunções para um átomo com N elétrons serão agora função das coordenadas de posição dos N elétrons do átomo, $\Psi(g_1, g_2, \dots, g_N)$, em que, para simplificar a notação, g_i representa o *conjunto de coordenadas* do elétron i , que pode ser expresso no *sistema de coordenadas* mais apropriado para representar a posição dos elétrons no átomo: cartesianas ($g_i = x_i, y_i, z_i$) ou polares ($g_i = r_i, \theta_i, \varphi_i$).

A interpretação probabilística de $\Psi(g_1, g_2, \dots, g_N)$ envolve agora todos os N elétrons do átomo, sendo expressa da seguinte maneira:

$$\Psi(g_1, g_2, \dots, g_N) \quad \Psi^*(g_1, g_2, \dots, g_N) \quad \delta_1 \delta_2 \dots \delta_N \quad (1).$$

A expressão anterior representa a *probabilidade* de, num *certo tempo* t , encontrar *simultaneamente* o elétron 1, numa região muitíssimo pequena do volume total do átomo, δ_1 , o elétron 2, numa outra região muitíssimo pequena do volume total do átomo, δ_2 , ..., e o elétron N numa região muitíssimo pequena do volume total do átomo, δ_N . E, como o produto em (1) expressa uma probabilidade, se calcularmos o seu valor em todo o volume do átomo, o resultado deverá ser igual a 1. Por quê?



ATIVIDADE

1. Interpretação probabilística da função de onda

Explique por que o resultado deve ser igual a 1.

RESPOSTA COMENTADA

Como indicado no texto, a função (1) representa a probabilidade de encontrar cada um dos elétrons em uma dada região do volume do átomo, em um determinado instante. Se considerarmos todo o espaço, ou seja, todo o volume disponível, a probabilidade de encontrar cada elétron é de 100%, pois eles têm de estar em algum lugar, no volume total do átomo. Assim a probabilidade é $100/100$, ou seja, é igual a 1.

Embora seja muito simples escrever a equação de Schroedinger para qualquer átomo (ou mesmo para qualquer molécula), não conseguimos obter uma *solução exata* dessa equação para átomos com *mais de um elétron!*

Caramba! Parece que estamos rodando em círculos. Sempre que achamos ter encontrado o modelo de átomo, a partir do qual poderíamos construir as moléculas e finalmente começar a entender os fenômenos químicos, aparece um novo problema. Bem, ciência é assim mesmo. Estamos sempre nos defrontando com novos problemas que irão exigir soluções criativas da nossa parte. Portanto, vamos em frente, sem desanimar.

O modelo de Schroedinger para o átomo de hidrogênio foi capaz de dar conta de todas as observações experimentais (desde que desconsideremos a influência do *spin*), além de fazer importantes previsões sobre o comportamento de sistemas quânticos (veja a última seção da Aula 10). Portanto, temos motivos de sobra para considerá-lo um excelente ponto de partida para a construção de um modelo para átomos com vários elétrons.

Se não podemos achar as soluções exatas da equação de Schroedinger para átomos com mais de um elétron, talvez possamos achar *soluções aproximadas, mas que ainda contenham informações suficientes para que possamos entender o comportamento do átomo e fazer previsões quanto às suas propriedades*. Vamos tentar.

MODELOS DE PARTÍCULAS INDEPENDENTES

Vejamos qual a origem do problema com relação à resolução da equação de Schroedinger para mais de um elétron e como podemos contorná-lo. Como mencionado em aulas anteriores, a energia total de uma partícula pode sempre ser escrita como a soma de duas parcelas: energia cinética e potencial. A energia cinética depende exclusivamente da massa e da velocidade da partícula ($E_c = (1/2) mv^2 = p^2/2m$, em que $p = mv$), enquanto a energia potencial depende do tipo de força que está agindo sobre a partícula.

Em um átomo isolado, a força que atua sobre seus constituintes (núcleo e elétrons) é de origem coulombiana. Neste caso, com já vimos, a expressão da energia potencial é dada por $E_p = k q_1 q_2 / R_{12}$, em que q_1 e q_2 representam as cargas das partículas 1 e 2, R_{12} , a distância entre elas e k é uma constante (veja Aula 9).

Para o átomo de hidrogênio, considerando o movimento do elétron em relação ao núcleo fixo na origem de um sistema de coordenadas, a energia total é dada por:

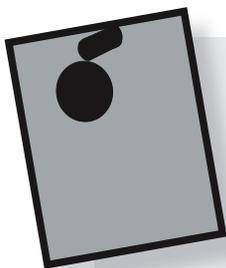
$$\text{Átomo de hidrogênio: } E_t = E_c + E_p = (p^2/2m) - ke^2/R \quad (2).$$

O primeiro termo corresponde à energia cinética do elétron e o segundo, ao potencial de atração elétron-núcleo. Lembre-se de que o átomo de hidrogênio só tem um próton, que tem carga igual, mas de sinal contrário, à do elétron.

Para escrever a equação de Schroedinger de um sistema quântico qualquer, necessitamos da expressão da sua energia total. Para um átomo com N elétrons, teríamos N termos idênticos a (2), mas teríamos também que levar em consideração a energia de repulsão entre cada par de elétrons do átomo. Por exemplo, para $N=3$, teríamos:

$$E_t = (p_1^2/2m) - kZe^2/R_1 + (p_2^2/2m) - kZe^2/R_2 + (p_3^2/2m) - kZe^2/R_3 + ke^2/R_{12} + ke^2/R_{13} + ke^2/R_{23} \quad (3),$$

onde R_{ij} representa a distância entre os elétrons i e j do átomo e Z é o número atômico.



ATIVIDADE

2. Energia total de um átomo polieletrônico

Usando, de forma apropriada, o símbolo de somatório (Σ), escreva a expressão da energia total de um átomo com N elétrons.

RESPOSTA COMENTADA

O primeiro, o terceiro e o quinto termos do lado direito da equação (3) são semelhantes. A diferença está somente no índice da grandeza p (p_1, p_2, p_3). Então, poderíamos descrevê-los de forma mais compacta segundo a notação $\sum_{i=1}^3 p_i^2 / 2m$, que representa os três termos, pois o índice i varia de 1 a 3. Seguindo o mesmo raciocínio, poderíamos escrever a equação (3) da seguinte forma:

$$E_t = \sum_{i=1}^3 (p_i^2 / 2m + kZe^2 / R_i) + \sum_{\substack{i=1, \\ j>1}}^3 ke^2 / R_{ij}.$$

No último termo da equação anterior, vemos que i pode variar de 1 a 3, mas j deve ser sempre maior que i .

Examinando a equação (3) não é difícil perceber, com relação à primeira linha da expressão, que os dois primeiros termos estão associados ao movimento do elétron 1 sob a influência unicamente da atração nuclear. Analogamente, os dois termos seguintes representam o mesmo para o elétron 2, e os dois últimos estão associados ao movimento do elétron 3. Em outras palavras, os dois primeiros termos só dependem das coordenadas do elétron 1, os dois seguintes somente das coordenadas do elétron 2, e os dois últimos das coordenadas do elétron 3.

Por outro lado, os três termos da *segunda linha* da equação envolvem a distância entre pares de elétrons e, portanto, dependem das coordenadas de dois elétrons. Este tipo de termo não existe na equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio, pela razão óbvia de que ele só possui um elétron. *É a presença de termos deste tipo que nos impede de resolver, de forma exata, a equação de Schroedinger (ES) para átomos com mais de um elétron.*

Localizamos o problema. Agora resta-nos buscar uma maneira de resolvê-lo. Bem, se são os termos de repulsão eletrônica que impedem a solução da ES, então que tal simplesmente ignorá-los e tentar obter uma solução aproximada? Tudo bem, podemos tentar. Mas, antes disso, seria interessante entender as implicações dessa aproximação que vamos fazer.

A repulsão eletrônica é um fator de instabilidade, pois tende a aumentar a energia do átomo. Assim, os elétrons de um átomo polieletrônico devem procurar se manter o mais afastados possível, dentro da região que define o volume do átomo. Para que isso aconteça, o movimento dos elétrons deve ser *correlacionado* de tal forma que, quando qualquer um deles mudar de posição, os demais *instantaneamente* vão reajustar as suas respectivas posições, de forma a se manterem, todos, o mais afastados possível. Portanto, ao desprezarmos os termos de repulsão, estaremos dando a cada elétron a possibilidade de se deslocar *livremente por todo o volume do átomo*, sem se importar com a presença dos demais *elétrons*. Em outras palavras, os elétrons passam a se mover *independentemente* uns dos outros.

Qual o resultado de se adotar esta aproximação? Desastroso. Para o átomo de hélio ($Z = 2$) o erro na energia do estado fundamental, em relação ao valor experimental, é de cerca de 35%. Isso é inadmissível para uma teoria que pretende descrever corretamente o comportamento dos sistemas quânticos. *Conclusão: não podemos desprezar a repulsão entre os elétrons.*

Estamos, portanto, diante do seguinte dilema: não podemos desprezar a repulsão entre os elétrons, mas também não podemos manter os termos que representam essas repulsões (e^2/R_{ij}) na equação de Schroedinger, o que nos impede de resolvê-la exatamente. Alguma sugestão?

O MODELO DE HARTREE

Em 1927, Hartree propôs uma solução bastante engenhosa para este dilema. Segundo sua proposta, os elétrons de um átomo se moveriam *independentemente uns dos outros*, sob a ação atrativa do núcleo. Entretanto, além desse potencial atrativo, cada elétron estaria se movimentando também sob ação de um *potencial repulsivo médio*, devido à sua interação com todos os demais elétrons do átomo. Hartree propôs também um procedimento para determinar esse potencial médio que atua sobre cada elétron do átomo.

A maneira proposta por Hartree, para a determinação dos potenciais efetivos, é um tanto elaborada, mas podemos desenvolver um tratamento simplificado, fiel à idéia original. Esse tratamento será ilustrado para o átomo de lítio, com três elétrons, e depois generalizado para um átomo qualquer. Vamos fixar a posição do elétron 1 e calcular a repulsão, e^2/R_{12} , entre os elétrons 1 e 2, para diferentes valores da distância entre eles, R_{12} . Na **Figura 11.1**, com o elétron 1 na origem do sistema de coordenadas, posicionamos o elétron 2, aleatoriamente, em diferentes posições em relação ao elétron 1.

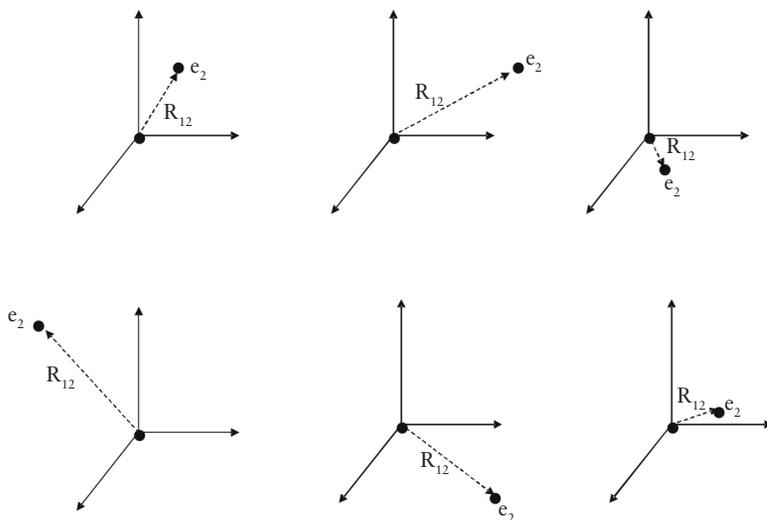


Figura 11.1: Cálculo da energia de repulsão média entre dois elétrons. O elétron 1 está na origem do sistema de eixos coordenados.

Para cada posição distinta do elétron 2, podemos calcular o valor da energia de repulsão, e^2/R_{12} . Se fizermos este cálculo para um número muito grande de diferentes valores da posição do elétron 2, poderemos obter uma *energia potencial de interação média* entre esses dois elétrons: $\langle V_{1,2} \rangle$. É claro que o elétron 1 não está parado na origem. Porém, como consideramos todas as possíveis distâncias R_{12} , o potencial médio reflete a interação entre os dois elétrons *para qualquer posição do elétron 1*, independente da posição do elétron 2. Assim, esse potencial médio *só depende da posição do elétron 1*, ou seja $\langle V_{1,2} \rangle = \langle V_{1,2}(1) \rangle$.

Podemos repetir esse mesmo raciocínio para os elétrons 1 e 3, o que nos fornecerá um potencial médio de interação $\langle V_{1,3} \rangle = \langle V_{1,3}(1) \rangle$. Portanto, com essa aproximação, a energia potencial de interação do elétron 1 com os demais elétrons do átomo pode ser escrita como $V(1) = \langle V_{1,2} \rangle + \langle V_{1,3} \rangle$, e a energia total do elétron 1 fica igual a:

$$(p_1^2/2m) - kZe^2/R_1 + V(1) \quad (4).$$

Essa energia de repulsão média, $V(1)$, é também chamada de *potencial efetivo*. Note que agora todos os termos na expressão da energia do elétron 1 só dependem das coordenadas deste elétron.

Podemos repetir toda essa construção fixando a posição do elétron 2 para obter um potencial médio de interação entre ele e os elétrons 1 e 3. Isso feito, podemos escrever a energia total do elétron 2 no átomo de lítio da seguinte maneira: $(p_2^2/2m) - kZe^2/R_2 + V(2)$. A interpretação é a mesma que para o elétron 1. Analogamente teríamos, para o elétron 3, a seguinte expressão para a sua energia: $(p_3^2/2m) - kZe^2/R_3 + V(3)$.

Com essa aproximação, a energia total do átomo de lítio passa a ter a seguinte expressão:

$$E_t = (p_1^2/2m) - kZe^2/R_1 + V(1) + (p_2^2/2m) - kZe^2/R_2 + V(2) + (p_3^2/2m) - kZe^2/R_3 + V(3). \quad (5)$$

Nessa expressão, os *três primeiros termos* representam a energia do elétron 1 deslocando-se pelo volume do átomo, sob a ação atrativa do núcleo, representada pelo termo $-kZe^2/R_1$, e repulsiva dos elétrons 2 e 3, representada pelo termo $V(1)$. Os *três termos seguintes* têm a mesma interpretação para o elétron 2, e os *três últimos*, interpretação análoga para o elétron 3.

Comparando esta última expressão com a equação (3), fica evidente que, com a *aproximação do potencial efetivo*, eliminamos, daquela expressão, os termos (e^2/R_{ij}) , que nos impediam de resolver exatamente a ES, *mas sem desprezar a interação entre os elétrons*. Nossa próxima etapa seria então resolver a ES para o átomo de lítio partindo da expressão (4).

Antes disso, vamos generalizar esse resultado para um átomo com um número qualquer, N , de elétrons. O potencial efetivo para cada um, i , dos N elétrons será dado por:

$$V(i) = \sum_{j \neq i}^N \langle V(i,j) \rangle \quad (6),$$

e a energia total do átomo, na aproximação de Hartree, pode ser escrita como:

$$E_{\tau}(N) = \sum_{i=1}^N \{ (p_i^2/2m) - kZe^2/R_i + V(i) \} \quad (7).$$

A EQUAÇÃO DE SCHROEDINGER E O MODELO DE PARTÍCULAS INDEPENDENTES

Nossa próxima etapa seria escrever, e tentar resolver, a equação de Schroedinger para um átomo com N elétrons, usando a expressão de energia (7), derivada do modelo de partículas independentes (MPI). Ao escrever essa equação, descobrimos que, na verdade, ela é composta de N termos *idênticos*, do tipo da equação (4), cada um deles representando o movimento independente de um dos N elétrons do átomo.

Isso não chega a ser uma surpresa porquanto, ao introduzir os potenciais efetivos, eliminamos da equação os termos (e^2/R_{ij}) , responsáveis pelo movimento correlacionado dos elétrons. Por outro lado, o fato de a equação de Schroedinger passar a ser igual à soma de N termos *idênticos*, *mas independentes*, significa que ela pode ser parcelada em N equações, uma para cada elétron do átomo. Em outras palavras, no lugar de resolver a equação que nos daria a energia total do átomo, e a função de onda total $\Psi(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \dots, \mathbf{g}_N)$, podemos agora resolver N equações, uma para cada elétron. E o que nos daria cada uma dessas equações?

Vamos examinar o caso do hélio, com dois elétrons, para que você perceba claramente o que foi dito antes. A energia total do átomo, no modelo de partículas independentes, seria:

$$E_1 + E_2 = E_t = (p_1^2/2m) - kZe^2/R_1 + V(1) + (p_2^2/2m) - kZe^2/R_2 + V(2) \quad (8).$$

Com essa expressão de energia, podemos escrever a equação de Schroedinger que forneceria a autofunção $\Psi(g_1, g_2)$. Mas essa equação é a soma de outras duas:

$$E_1 = (p_1^2/2m) - kZe^2/R_1 + V(1) \quad (9a)$$

$$+ E_2 = (p_2^2/2m) - kZe^2/R_2 + V(2) \quad (9b)$$

$$E_t = (p_1^2/2m) - kZe^2/R_1 + V(1) + (p_2^2/2m) - kZe^2/R_2 + V(2)$$

Entretanto, as equações (9a) e (9b) são independentes e podem ser resolvidas separadamente, uma vez que o movimento do elétron 1 é independente do movimento do elétron 2. Em consequência disso, a equação de Schroedinger, que resultaria da expressão (8), pode ser separada em duas outras, uma para o elétron 1 e outra para o elétron 2. Essas equações seriam construídas a partir das expressões (9a) e (9b). Esse resultado pode ser generalizado para qualquer número de elétrons.

Voltemos agora à pergunta: o que obteríamos dessas N equações? Bem, obteríamos N autofunções, $\{\varphi_i\}$ $i = 1, N$, e N autovalores, $\{\epsilon_i\}$ $i = 1, N$. Sim, mas como interpretá-los? Cada autofunção descreve o *estado individual*, φ_i , de um dos N elétrons do átomo, e seu autovalor correspondente, ϵ_i , é igual à *energia do elétron i no estado* descrito pela autofunção φ_i .

AUTOFUNÇÕES, ORBITAIS E FUNÇÕES DE ONDA

Na aula passada, quando examinamos o átomo de hidrogênio, comentamos que a equação de Schroedinger era de um tipo especial, que os matemáticos chamam de equação de autovalor. Para o caso particular da ES, os autovalores representam energias, enquanto os quadrados dos módulos das autofunções representam probabilidades.

Na discussão do átomo de hidrogênio, usamos indistintamente os termos autofunção, função de onda e orbital para designar as soluções da ES, e não há nada de errado com isso. Entretanto, para sistemas com mais de um elétron, temos de ter cuidado com essa terminologia.

O termo *autofunção* é genérico. Serve para designar as soluções de qualquer equação de autovalor. Por isso, pode sempre ser usado.

O termo *função de onda* é usado, em particular, para soluções da ES, de *qualquer* sistema quântico. Entretanto, o termo *orbital* é reservado para designar soluções da ES para *uma única partícula*. Ou seja, enquanto a função de onda depende das coordenadas de *todas as partículas* do sistema quântico, o orbital só depende das coordenadas de *uma única partícula*. Em outras palavras, *orbital é sinônimo de função de onda de uma única partícula*.

Assim, para o caso do átomo de hidrogênio (ou de qualquer íon com um elétron, por exemplo, He^+ , Li^{2+}), podemos usar tanto o termo função de onda como o termo orbital para designar qualquer estado possível do átomo. E no caso do hélio? Neste caso, se pudéssemos resolver exatamente a ES, obteríamos as *funções de onda*, $\Psi(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2)$, que descreveriam os possíveis estados do átomo.

Entretanto, ao utilizarmos o modelo de Hartree, substituímos o problema de achar $\Psi(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2)$ pelo de determinar as funções ϕ_1 e ϕ_2 , que descrevem o *comportamento individual dos elétrons*. Ou seja, no lugar de tentar determinar a *função de onda* $\Psi(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2)$, tentamos obter os *orbitais* ϕ_1 e ϕ_2 . *É importante que você não confunda esses termos*.

Os orbitais atômicos obtidos a partir do modelo de Hartree, embora aproximados, guardam a mesma interpretação probabilística. Por exemplo, qual seria o significado do produto $\phi^*(1) \phi(1) \delta 1$, sendo $\delta 1$ uma região muitíssimo pequena do volume do átomo? Esse produto mede a probabilidade de num instante t , achar o elétron 1 na região do átomo especificada por $\delta 1$. Se calcularmos o valor desse produto em todo o volume do átomo, o resultado final deverá ser igual a 1. Você concorda? Esse resultado, é claro, vale para qualquer um dos $\{\phi_i\}$ $i=1, N$ orbitais e para qualquer um dos N elétrons.

A FUNÇÃO DE ONDA POLIELETRÔNICA NO MODELO DE PARTÍCULAS INDEPENDENTES

A idéia dos potenciais efetivos de Hartree foi de extrema importância para que pudéssemos aplicar a ES no estudo sistemas polieletrônicos, átomos e moléculas. Entretanto, a *solução aproximada* da ES nos fornece os orbitais atômicos $\{\phi_i\}$ $i=1, N$, que descrevem o *comportamento aproximado* de cada um dos elétrons do átomo, mas não a *função de onda*, a partir da qual podemos calcular *todas as propriedades dos átomos*. Será que podemos construir uma *função de*

onda aproximada $\Psi(1, 2, \dots, N)$ a partir dos orbitais $\{\varphi_i\}$ $i=1, N$? Se isso for possível, está resolvido o problema.

Embora possa parecer simples, esse problema não é nada trivial, e a sua solução exige um conhecimento profundo de teoria de grupos (um ramo da matemática), o que está muito além dos objetivos do nosso curso. Entretanto, para um átomo com dois elétrons (He, por exemplo), eu posso dar um tratamento bastante simples, que lhe permitirá entender por que o problema de se construir a função de onda $\Psi(1, 2, \dots, N)$ a partir dos orbitais $\{\varphi_i\}$ $i=1, N$ não é fácil como pode parecer. Ah! Repare que, para simplificar, não usarei mais a notação $\Psi(g_1, g_2, \dots, g_N)$, mas $\Psi(1, 2, \dots, N)$. Nesta última, fica subentendido que a função Ψ depende das coordenadas dos elétrons 1, 2 ... N.

Voltemos ao *átomo de hélio*. Veja só. Começamos esta aula reforçando o conceito probabilístico da função Ψ . De acordo com a equação (1), $\Psi(1, 2) \Psi^*(1, 2) \delta_1 \delta_2$ mede a probabilidade de, num tempo qualquer, encontrar *simultaneamente* o elétron 1 numa região muitíssimo pequena do volume total do átomo, δ_1 , e o elétron 2 numa outra região muitíssimo pequena do volume total do átomo, δ_2 . Lembre-se de que a função de onda exata descreve o movimento *correlacionado* dos dois elétrons. Portanto, a probabilidade de encontrarmos o elétron 1 numa certa região do átomo, num tempo t , *vai depender da posição do elétron 2 nesse instante*, e vice-versa.

Entretanto, ao adotarmos o modelo de Hartree, tornamos o *movimento do elétron 1 totalmente independente do elétron 2*, e vice-versa. Assim, se φ_1 descreve o comportamento do elétron 1 no átomo, a probabilidade de se encontrar este elétron numa região δ_1 qualquer do átomo, num tempo t , dada por $\varphi_1(1) \varphi_1^*(1) \delta_1$, *independe do que esteja fazendo o elétron 2*. Da mesma maneira, com o elétron 2 no orbital φ_2 , a probabilidade de encontrá-lo numa região δ_2 do átomo, naquele mesmo instante, dada por $\varphi_2(2) \varphi_2^*(2) \delta_2$, *independe da posição do elétron 1*.

Agora atenção! Qual seria então a probabilidade, P_{12} , de se encontrar o elétron 1 numa região δ_1 do átomo, e, no mesmo instante, o elétron 2, numa região δ_2 ? Ora, como os movimentos são independentes, as probabilidades individuais são igualmente independentes. E a probabilidade de se observar simultaneamente dois eventos independentes é igual ao produto das probabilidades de se observar cada um dos eventos separadamente. Assim, a probabilidade P_{12} seria dada por:

$$\begin{aligned}
 P_{1,2} &= \varphi_1(1) \varphi_1^*(1) \delta_1 \times \varphi_2(2) \varphi_2^*(2) \delta_2 \\
 &= [\varphi_1(1) \varphi_2(2)] [\varphi_1^*(1) \varphi_2^*(2)] \delta_1 \delta_2 \\
 &= [\varphi_1(1) \varphi_2(2)] [\varphi_1(1) \varphi_2(2)]^* \delta_1 \delta_2 \quad (10).
 \end{aligned}$$

Por outro lado, se a função de onda $\Psi(1,2)$ fosse conhecida, essa probabilidade seria dada por:

$$P_{12} = [\Psi(1, 2)] [\Psi^*(1, 2)] \delta_1 \delta_2 \quad (11).$$

Começamos esta seção com a pergunta: será que podemos construir a *função de onda aproximada* $\Psi(1, 2, \dots, N)$ a partir dos orbitais $\{\varphi_i\}_{i=1,N}$? Neste ponto, você teria como responder a esta pergunta?

Se você comparar as equações (10) e (11), – eu até coloquei os colchetes na equação (11) para facilitar a comparação – não será difícil concluir que a função de onda $\Psi(1, 2)$ pode ser construída a partir dos orbitais φ_1 e φ_2 da seguinte maneira:

$$\Psi(1, 2) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \quad (12).$$

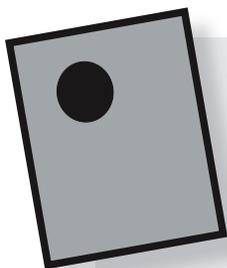
Simple, não é? A generalização para N elétrons seria então:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \varphi_3(3) \dots \varphi_N(N) \quad (13).$$

Infelizmente, tanto a expressão (12) quanto a (13) *estão erradas!* Mas como? Do ponto de vista matemático, a equação (12), que resulta da comparação entre as equações (10) e (11), está absolutamente correta! Do ponto de vista matemático até pode estar, mas essas expressões matemáticas estão descrevendo o comportamento de um *sistema quântico*, o *átomo de hélio*, e isso precisa ser levado em consideração.

Qual o problema, afinal? O problema é que, até prova em contrário, *todos os elétrons do universo são iguais e, portanto, indistinguíveis!* Logo, não há como garantir que o elétron 1 esteja no orbital φ_1 e o elétron 2 no orbital φ_2 : $\varphi_1(1)\varphi_2(2)$. *Igualmente válido* seria dizer que o elétron 2 está no orbital φ_1 e o elétron 1 no orbital φ_2 : $\varphi_1(2) \varphi_2(1)$. Assim, a função de onda aproximada $\Psi(1, 2)$ para o átomo de hélio teria que ser escrita da seguinte maneira:

$$\Psi(1, 2) = (1/\sqrt{2}) [\varphi_1(1) \varphi_2(2) + \varphi_1(2) \varphi_2(1)] \quad (13).$$

**ATIVIDADE****3. Constante de normalização**

De onde surge o fator $(1/\sqrt{2})$ da equação (13)?

RESPOSTA COMENTADA

Vimos que $P_{12} = [\Psi(1, 2)] [\Psi^*(1, 2)] \delta_1 \delta_2$. Como foi explicado no texto, se considerarmos todo o volume do átomo, a probabilidade deve ser igual a 1. Se $\Psi(1, 2)$ for dada pela equação (13), temos de garantir que ela seja normalizada (veja Aula 10), ou seja, que $P_{12} = [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)] [\varphi_1(1)^* \varphi_2(2)^* + \varphi_1(2)^* \varphi_2(1)^*] \delta_1 \delta_2 = 1$. Isso é conseguido introduzindo o fator de normalização $(1/\sqrt{2})$.

A nossa discussão de como construir a função de onda aproximada $\Psi(1, 2, \dots, N)$ a partir dos orbitais $\{\varphi_i\}_{i=1, N}$ se encerra neste ponto, pois, como disse anteriormente, este é um tópico muito avançado e foge aos objetivos deste curso. O exemplo do hélio foi apresentado para que você pelo menos fique ciente de um dos aspectos deste problema.

OS ORBITAIS DOS ÁTOMOS POLIELETRÔNICOS

A partir deste instante e durante toda a discussão que se segue, examinaremos a estrutura de átomos polieletrônicos usando um modelo de partículas independentes. Isso significa dizer que tentaremos entender as *semelhanças e diferenças* entre as propriedades dos átomos a partir do *comportamento individual dos elétrons do átomo*. Por outro lado, como este comportamento individual é descrito pelos orbitais atômicos, isso significa dizer que tentaremos entender as *semelhanças e diferenças* entre as propriedades dos átomos a partir da natureza dos *seus orbitais atômicos*.

Nesse ponto, é também importante mencionar que o modelo de Hartree não é o único MPI para sistemas quânticos que usa a idéia de potencial efetivo. Ele foi o primeiro, e é o mais simples, dentre os modelos propostos, razão pela qual foi utilizado para ilustrar a idéia de potencial efetivo. Entretanto, é o menos acurado. Os resultados que mostraremos ao longo desta aula foram obtidos com um MPI muito mais acurado, conhecido pela sigla GVB (*Generalized Valence-Bond ou Modelo da Ligação de Valência Generalizado*).

Ao resolvermos a ES para o átomo de hidrogênio, obtemos, de uma só vez, os orbitais que descrevem o *estado fundamental*, o de mais baixa energia, e todos os demais, que descrevem os *estados excitados*. Entretanto, quando usamos um modelo de partículas independentes, temos que fazer *cálculos separados* para obter os orbitais que descrevem o comportamento dos elétrons no estado fundamental e em cada um dos estados excitados. Isso pode parecer trabalhoso, mas hoje, com o auxílio de computadores, essa tarefa fica bastante facilitada.

A exemplo da aula passada, não vamos entrar nos detalhes matemáticos de como obter esses orbitais atômicos, mas sim em como usá-los para entender as propriedades dos átomos.

O ÁTOMO DE HÉLIO E ÍONS DE OUTROS ELEMENTOS

Começemos pelo hélio, já que ele representa o sistema polieletrônico mais simples possível. A aplicação do MPI fornece, para o estado fundamental, os orbitais ϕ_1 e ϕ_2 . Com esses orbitais, podemos construir a função de onda do estado fundamental, $\Psi_0(1, 2)$, em que o subscrito em Ψ foi incluído para indicar tratar-se do estado de menor energia. Mas como são esses orbitais? Será que eles se parecem com o orbital 1s do átomo de hidrogênio?

Bem, no instante em que consideramos que os dois elétrons do hélio se movem de forma independente, tudo se passa como se cada um deles estivesse se movendo num “átomo de hidrogênio”, só que com carga nuclear $Z=2$. Tudo bem, mas não se esqueça de que sobre cada um deles atua também um potencial efetivo, que não está presente no átomo de hidrogênio. Portanto, em princípio, não há nada que obrigue que os orbitais do estado fundamental do átomo de hélio sejam parecidos com o orbital 1s do átomo de hidrogênio.

Outra pergunta? Quão diferentes são os orbitais ϕ_1 e ϕ_2 do átomo de hélio? A resposta a esta pergunta depende do MPI que usarmos para calculá-los. Se usarmos o método mais acurado, *GVB*, obteremos dois orbitais bem *distintos*. Se usarmos um método menos acurado, conhecido pela sigla *HF* (Hartree-Fock) eles serão *exatamente iguais*, mas *diferentes* dos dois orbitais *GVB*. Na **Figura 11.2**, mostramos as distribuições radiais para os orbitais HF e *GVB* do estado fundamental do átomo de hélio. Veja que elas são realmente bem diferentes.

! Após as referências, você encontrará esta figura colorida.

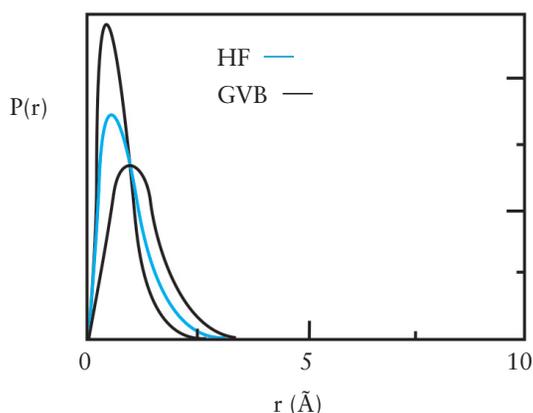


Figura 11.2: Distribuição radial para os orbitais HF e *GVB* do átomo de He.

A diferença entre os orbitais *GVB* e *HF* vai influenciar, em muito, no valor da energia do átomo. Entretanto, como nossa intenção é fazer uma *discussão qualitativa*, podemos adotar a descrição mais simplificada, em que os dois orbitais são iguais. Mas lembre-se de que isto é uma aproximação a mais, dentro do modelo de partículas independentes.

O que aconteceria com os orbitais ϕ_1 e ϕ_2 se a carga nuclear fosse aumentada? A resposta para essa pergunta pode ser obtida examinando-se outras espécies, com dois elétrons, mas com *maior carga nuclear*. Que espécies seriam essas? Muito simples. Seriam íons dos elementos lítio, berílio, boro, carbono etc. Se tirarmos um elétron do lítio, ficamos com o íon Li^+ , que tem dois elétrons e carga nuclear +3. Se tirarmos 8 elétrons do neônio, criamos o íon Ne^{8+} , que também tem só dois elétrons, mas carga nuclear +10. Na **Figura 11.3**, comparamos as distribuições radiais, dos dois orbitais *GVB* e do orbital *HF*, para o átomo de hélio e os íons de dois elétrons de todos os elementos da primeira fila da tabela periódica com *dois elétrons*.

Da **Figura 11.3**, fica claro que, à medida que a carga nuclear aumenta, os dois orbitais GVB vão ficando cada *vez mais parecidos*, mas *sempre diferentes* do orbital HF. Por outro lado, este resultado justifica, pelo menos para átomos com maior carga nuclear, a aproximação de que os orbitais ϕ_1 e ϕ_2 podem ser considerados iguais.

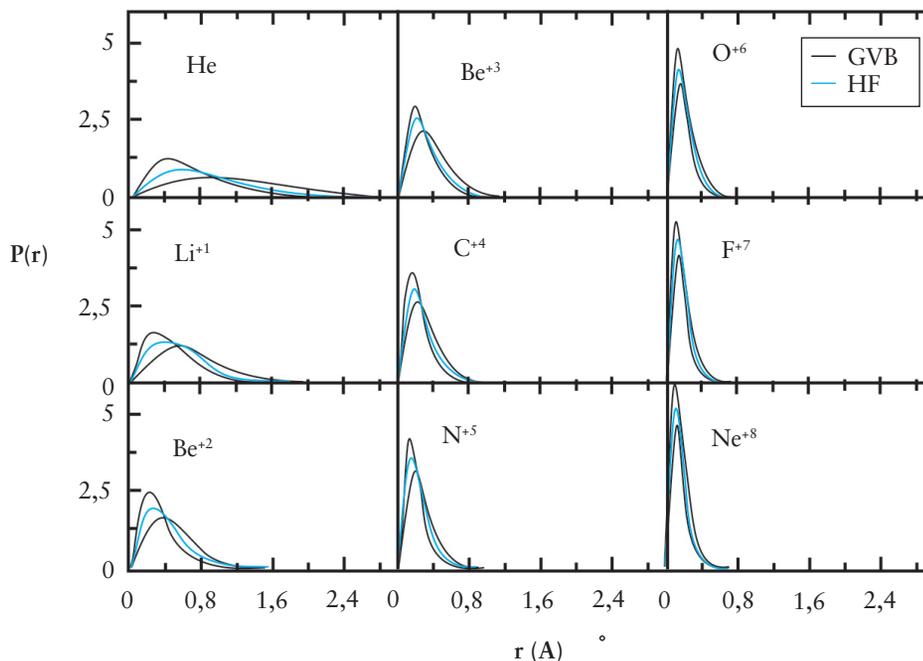


Figura 11.3: Distribuição radial para os orbitais GVB e HF para sistemas atômicos com dois elétrons.

! Após as referências, você encontrará esta figura colorida.

Vamos em frente. No átomo de hidrogênio, podemos identificar o estado onde o elétron se encontra pelos valores dos números quânticos (n, l, m, m_s), está lembrado? Por exemplo, o estado de menor energia do átomo, o estado fundamental, é caracterizado pelos números $(1, 0, 0, \pm 1/2)$. Numa notação mais compacta para o orbital, só fazemos uso dos valores de n e l , $\Psi_{1,0}$, ou ainda, Ψ_{1s} . Podemos simplificar mais ainda a notação, eliminando a letra grega Ψ . Assim, na notação mais compacta possível, dizemos que, no estado fundamental do átomo de hidrogênio, o elétron está no estado $1s$.

E, em relação ao átomo de hélio, como fazer? Antes de tudo, lembre-se de que aqueles números quânticos surgiram da resolução exata da ES para o *átomo de hidrogênio*. Para o caso do hélio, e todos os demais átomos, não temos como resolver exatamente a ES. E, mesmo que tivéssemos essa possibilidade, as funções de onda descreveriam

o movimento *coletivo* de todos os elétrons. Portanto, não existiriam números quânticos para especificar o *estado de cada elétron do átomo*, mas sim para especificar *os estados do átomo*.

Entretanto, em um modelo de partículas independentes, supomos que os estados individuais dos elétrons possam ser especificados por meio dos orbitais $\{\varphi_i\}_{i=1,N}$. Mas, como cada um desses orbitais descreve o comportamento *de um único elétron* do átomo, podemos adotar os números quânticos n , l e m para especificar esses estados. Assim, poderíamos dizer que, no estado fundamental do átomo de hélio, e *na aproximação HF*, os dois elétrons estariam no estado $1s$.



Agora atenção! O estado $1s$ do átomo de hélio *nada tem a ver com o estado* $1s$ do átomo de hidrogênio. Só estamos usando a mesma notação. Usando essa notação, os orbitais que descrevem estados de maior energia dos elétrons no átomo de hélio seriam também designados por $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$ etc., exatamente como no átomo de hidrogênio.

O SPIN ENTRA EM CENA

O parágrafo anterior parece contraditório. Por um lado, dissemos que cada orbital descreve o comportamento *de um único elétron*. De outro, dissemos que, na aproximação HF, os dois elétrons estão no *mesmo orbital*! E agora? Bem, este é o preço que pagamos por utilizar o modelo HF. Os dois elétrons teriam os mesmos números quânticos $n=1$, $l=0$ e $m=0$.

Para solucionar essa contradição, podemos incluir o número quântico de *spin*, que, como já sabemos, não tem como ser obtido da solução, exata ou aproximada, da ES. Como este número só pode adquirir dois valores, $\pm 1/2$, poderíamos dizer que os elétrons ocupam o mesmo orbital, mas que um deles ocupa o estado $(1,0,0, +1/2)$ enquanto o outro ocuparia o estado $(1,0,0, -1/2)$. Qual deles ocupa o estado com spin $+1/2$ ou $-1/2$ não sabemos, pois os elétrons são *indistinguíveis*.

Portanto, quando usamos o modelo HF, necessitamos usar os quatro números quânticos para especificar o estado de cada elétron do átomo. Note que, se estivéssemos utilizando o modelo GVB, não haveria necessidade, neste momento, da introdução do *spin*, uma vez que os elétrons já estariam ocupando estados distintos, φ_1 e φ_2 . Só precisaríamos incluir o *spin* na hora de escrever a função de onda completa, a partir dos orbitais φ_1 e φ_2 .

CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA

Usando esta notação, podemos construir o que se denomina de *configurações eletrônicas* do átomo. Uma configuração eletrônica nada mais é do que uma seqüência de orbitais, dispostos em *ordem crescente de energia*, com um índice superior, indicando quantos elétrons “*ocupam*” cada um dos orbitais. A notação normalmente usada para os orbitais de uma configuração eletrônica é a mais compacta possível, onde só o valor do número quântico n e a letra correspondente ao valor de l são indicados. Como a energia do átomo depende de quantos e quais orbitais estão “ocupados”, a configuração eletrônica serve para indicar diferentes estados do átomo.

Por exemplo, o estado *fundamental do átomo* de hélio tem configuração eletrônica $1s^2$. Ou seja, os dois elétrons ocupam o orbital de mais baixa energia, $1s$. Estados excitados necessariamente terão um ou dois elétrons ocupando orbitais de maior energia. Veja a seguir alguns exemplos de configurações eletrônicas correspondentes a *estados excitados* do átomo de hélio:



Na definição de configuração eletrônica, dissemos que os orbitais devem ser dispostos em *ordem crescente de energia*. Para o átomo de hidrogênio, isto é muito fácil, uma vez que a energia do orbital só depende de n e aumenta com o valor de n . Entretanto, não há nenhuma garantia de que, para átomos polieletrônicos, a energia dos orbitais só dependa de n .

Nos exemplos de configuração eletrônica dados anteriormente, há uma grande chance de que a ordenação esteja correta porque o número quântico n , do segundo orbital, é sempre maior do que o do primeiro orbital da configuração. Entretanto, as configurações eletrônicas $1s^1 2s^1$ e $1s^1 2p^1$ envolvem orbitais com os mesmos valores de n . Os estados do átomo de hélio, correspondentes a essas duas configurações, teriam energias iguais ou diferentes? Se diferentes, qual delas corresponderia ao estado de menor energia? Esta pergunta pode ser reformulada da seguinte maneira: no átomo de hélio, os orbitais $2s$ e $2p$ têm a mesma energia ou energias distintas?

A ORDENAÇÃO DA ENERGIA DOS ORBITAIS ATÔMICOS

Para responder a esta pergunta, poderíamos resolver a ES, para os dois casos, e determinar qual das duas configurações, $1s^1 2s^1$ e $1s^1 2p^1$, corresponde ao estado de menor energia. É importante lembrar que, quando falamos em resolver a ES, estamos nos referindo a soluções aproximadas, usando um MPI.

Perfeito, isso seria uma forma de responder à pergunta formulada na seção anterior. Mas será que não haveria uma maneira de *prever* a ordenação das energias dos orbitais atômicos, sem fazer nenhum tipo de cálculo? A resposta é *sim*. Vejamos como isto pode ser feito. Para isso, vamos fazer uso das curvas de distribuição radial dos orbitais atômicos. Se você não se lembra do significado dessas curvas, consulte a aula passada antes de prosseguir.

Na **Figura 11.4**, reproduzimos as distribuições radiais dos orbitais $1s$, $2s$ e $2p$, do átomo de hidrogênio. Neste ponto, você poderia questionar, com certa razão, o uso desses orbitais na discussão do átomo de hélio, uma vez que os orbitais desse átomo certamente são diferentes daqueles do hidrogênio. É verdade. Entretanto, para sabermos como são esses orbitais para o átomo de hélio, teríamos que resolver a ES para os estados $1s^1 2s^1$ e $1s^1 2p^1$, o que queremos evitar.

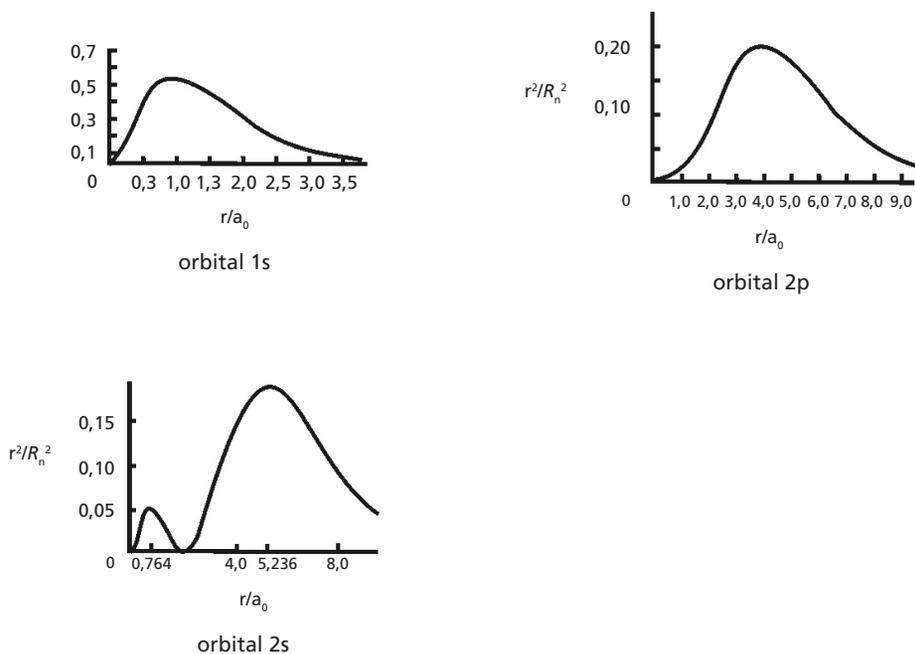


Figura 11.4: Distribuição radial para os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$ do átomo de hidrogênio.

Mas eu posso lhe adiantar um resultado. Caso resolvamos a ES, na aproximação HF, para todos os estados possíveis do hélio, vamos achar orbitais atômicos com o mesmo tipo de comportamento dos orbitais do hidrogênio. As posições dos máximos e dos mínimos, bem como os valores das probabilidades nesses pontos, serão certamente diferentes. Entretanto, os perfis dessas distribuições seguem as regras que estabelecemos para os orbitais do átomo de hidrogênio:

- a. para um dado valor do número quântico l , um aumento do valor de n causa um deslocamento do máximo da distribuição para maiores valores de r , e um aumento da probabilidade de o elétron ser encontrado em regiões mais próximas do núcleo;
- b. para um dado valor de n , um aumento do valor de l causa um deslocamento do máximo da distribuição para menores valores de r , e uma diminuição da probabilidade de o elétron ser encontrado em regiões mais próximas do núcleo.

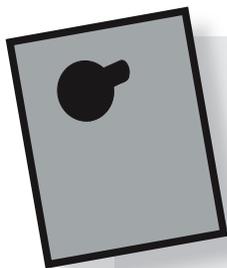
Voltemos à **Figura 11.4** e às configurações $1s^1 2s^1$ e $1s^1 2p^1$. Nas duas configurações, temos um dos elétrons no orbital $1s$. Esse elétron está fortemente atraído pelo núcleo, o que estabiliza a energia do orbital $1s$. Porém, enquanto na primeira configuração o outro elétron ocupa o orbital $2s$, na segunda, este elétron ocupa o orbital $2p$. Comparando as distribuições radiais dos orbitais $2s$ e $2p$, não é difícil perceber que, embora o máximo da distribuição do orbital $2s$ esteja a uma distância um pouco maior do que para o orbital $2p$ (e isso é também verdade para os orbitais do He), no orbital $2s$ o elétron tem uma probabilidade de se aproximar de *regiões próximas ao núcleo*, enquanto para o elétron no orbital $2p$ esta probabilidade é nula. Em consequência disso, na média, o elétron em um orbital $2s$ será mais fortemente atraído pelo núcleo do que o elétron em um orbital $2p$.

Maior atração nuclear significa, como já vimos, maior estabilidade. Portanto, a energia do elétron num orbital $2s$ será menor do que no orbital $2p$, e a configuração $1s^1 2s^1$ corresponderá a um estado de menor energia do átomo de hélio do que o da configuração $1s^1 2p^1$. Seguindo esta linha de raciocínio, e com base nas distribuições radiais mostradas

na aula passada, podemos chegar à seguinte ordenação para a energia dos orbitais do átomo de hélio:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p\dots$$

Fica evidente que, para átomos com mais de um elétron, a energia dos orbitais passa também a depender do número quântico l .



ATIVIDADE

4. Ordenação de energia dos orbitais atômicos

A partir da análise das distribuições radiais para os orbitais 3d e 4s (Aula 10), ordene esses orbitais em ordem crescente de energia.

RESPOSTA COMENTADA

Um elétron no orbital 4s pode ser encontrado em regiões próximas ao núcleo, o que não ocorre com um elétron no orbital 3d. Por isso, um elétron no orbital 4s deve ser mais fortemente atraído pelo núcleo do que um elétron no orbital 3d. Logo, a ordenação de energia seria $4s < 3d$.

CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA PARA ATÔMOS COM MAIS DE DOIS ELÉTRONS

Vamos prosseguir nossa discussão sobre átomos polieletrônicos, seguindo a mesma linha de raciocínio empregada para o átomo de hélio e íons de dois elétrons. Isso implica dizer que estaremos fazendo uso de um modelo de partículas independentes, em particular, o modelo HF. Além disso, vamos levar em conta o fato de que as distribuições radiais dos orbitais de átomos polieletrônicos são similares àsquelas do átomo de hidrogênio. Com esta informação, podemos imediatamente estender a regra de ordenação das energias dos orbitais do hélio para todos os demais elementos:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p\dots$$

A partir dessa ordenação, poderemos construir as configurações eletrônicas dos diferentes átomos.

Neste ponto, é importante recordar que, para um dado valor do número quântico l , existem $(2l+1)$ orbitais, correspondentes aos $(2l+1)$ valores do número quântico m . Porém, quando escrevemos as configurações eletrônicas, esses diferentes orbitais não são discriminados. Por exemplo, para $n = 2$ e $l = 1$, teríamos os orbitais $2p_{-1}$, $2p_0$ e $2p_{+1}$ (ou $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$), mas na configuração eletrônica usamos a notação $2p$ para representar esses três orbitais. Da mesma forma, usamos a notação nd para representar cinco orbitais do tipo d , e nf para representar sete orbitais do tipo f .

Para o átomo de lítio, com três elétrons, a solução aproximada da ES nos forneceria três orbitais, ϕ_1 , ϕ_2 e ϕ_3 , e as respectivas energias, ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 . Entretanto, como decidimos usar o modelo HF, *pelo menos dois desses orbitais* seriam iguais, assim como as suas energias. E, para o estado fundamental do átomo, os orbitais seriam todos do tipo $1s$, que é sempre o orbital de menor energia. A configuração eletrônica associada a este estado seria então $1s^3$? E que números quânticos usaríamos para especificar o estado de cada elétron? Poderíamos usar $(1,0,0, +1/2)$ para um deles e $(1,0,0, -1/2)$ para outro. Mas, para o elétron restante, teríamos de forçosamente usar um dos dois conjuntos anteriores porque o número quântico de *spin* só pode ser igual a $\pm 1/2$! Porém, isso nos remeteria ao problema inicial, que é o de *ter dois elétrons em um mesmo estado*.

Não temos mais como escapar desta pergunta, que, na verdade, decorre de estarmos usando um modelo de partícula independente: *dois elétrons podem ou não ocupar o mesmo estado em um átomo?*

Este problema foi examinado por Pauli, em 1925, antes mesmo de Schroedinger ter inventado a sua equação. O contexto era um pouco diferente, porque todos ainda pensavam em termos do modelo atômico de Bohr, com suas órbitas e trajetória. Mas, na verdade, o problema era o mesmo, ou seja, o de como distribuir os elétrons nas órbitas. Quantos elétrons poderiam ocupar uma mesma órbita?

Na tentativa de explicar o espectro dos metais alcalinos e o efeito Zeeman no espectro desses metais, Pauli sugeriu a introdução do número quântico de *spin*, que só poderia ter os valores de $\pm 1/2$. Entretanto, Pauli percebeu que, com a introdução deste novo número, ele poderia também explicar a periodicidade dos elementos químicos, desde que o seguinte

princípio fosse obedecido: “Em um átomo não podem existir dois elétrons com os quatro números quânticos (n , l , m e m_s) iguais”.



Este princípio passou para a história como *princípio da exclusão de Pauli*. Mas atenção! Ele não demonstrou este princípio; e, caso pudéssemos resolver a ES exatamente para qualquer átomo, ele seria totalmente desnecessário. Isso porque não mais existiriam estados individuais dos elétrons e números quânticos para cada elétron.

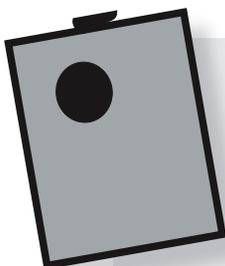
Entretanto, ao adotarmos o modelo de partículas independentes, incorporamos a idéia de que o estado de cada elétron do átomo pode ser especificado por quatro números quânticos. Portanto, de acordo com o princípio da exclusão de Pauli, num átomo qualquer, *não podemos ter dois elétrons no mesmo estado*.

Voltemos então ao problema da configuração eletrônica do estado fundamental do lítio. De acordo com o princípio de Pauli, a configuração $1s^3$ está eliminada. O terceiro elétron terá de ocupar um orbital com $n = 2$, e as possibilidades seriam: $1s^2 2s^1$ ou $1s^2 2p^1$. Da nossa discussão anterior, baseada nas distribuições radiais, sabemos que o orbital $2s$ tem energia menor do que o $2p$. Portanto, a configuração eletrônica associada ao *estado fundamental* é $1s^2 2s^1$, enquanto a configuração $1s^2 2p^1$ corresponde a um *estado excitado*.

O princípio de Pauli nos obrigou, portanto, a colocar um dos elétrons do átomo de lítio num orbital com $n = 2$. Que implicações isso teria para as propriedades do átomo? Compare as distribuições radiais para os orbitais $1s$ e $2s$ e pense um pouco. Ao colocarmos um elétron no orbital $2s$, estamos ampliando consideravelmente a região em torno do núcleo que este elétron pode ocupar. Em outras palavras, estamos *aumentando o volume do átomo*. Além disso, o fato de um dos elétrons poder estar, em média, mais afastado do núcleo e, portanto, menos atraído por ele, facilita a sua retirada do átomo. Ou seja, estamos *diminuindo o potencial de ionização do átomo*.

Acho que você está começando a perceber a profunda influência que esse princípio tem na definição das propriedades dos átomos. Mas, na verdade, o que esse princípio define é a maneira de como distribuir os elétrons nos orbitais atômicos, e assim gerar as configurações eletrônicas.

Portanto, as propriedades dos átomos devem ser uma consequência direta da forma como os seus elétrons estão distribuídos em torno do núcleo, ou seja, devem ser um reflexo da sua configuração eletrônica. Vejamos se isso é verdade.



ATIVIDADE

5. Configuração eletrônica associada ao estado fundamental

Qual seria a configuração eletrônica do estado fundamental do átomo de berílio ($Z=4$)? Forneça também os números quânticos que definem o estado de cada elétron do átomo.

RESPOSTA COMENTADA

A configuração é $1s^22s^2$. No orbital $1s$, um elétron tem número quântico $(1,0,0, +1/2)$ e o outro, $(1,0,0, -1/2)$. Já no orbital $2s$, os elétrons têm números quânticos $(2,0,0, +1/2)$ e $(2,0,0, -1/2)$.



ATIVIDADE

6. Configuração eletrônica associada a estados excitados

Escreva três configurações eletrônicas para o átomo de Be, que corresponderiam a estados excitados do átomo, e forneça os números quânticos de cada elétron nos vários estados excitados.

RESPOSTA COMENTADA

Primeira configuração: $1s^2 2s^1 2p^1$. Os números quânticos dos elétrons $1s$ forma dados na atividade anterior. Os do elétron $2s$ podem ser tanto $(2,0,0, +1/2)$ quanto $(2,0,0, -1/2)$. O elétron no orbital $2p$ pode ter os seguintes conjuntos de números quânticos: $(2,1,0, +1/2)$, $(2,1,0, -1/2)$, $(2,1,-1, +1/2)$, $(2,1,-1, -1/2)$, $(2,1,1, +1/2)$ e $(2,1,1, -1/2)$. Segunda configuração: $1s^2 2p^2$. Os elétrons $1s$ teriam os mesmos números quânticos da configuração anterior. Os elétrons $2p$ poderiam ter qualquer dos seis conjuntos de números quânticos anteriores, desde que diferentes. Terceira configuração: $1s^2 2s^1 3d^1$. O elétron no orbital $3d$, poderá ter qualquer um dos seguintes conjuntos de números quânticos: $(3,2,-2,+1/2)$, $(3,2,-2,-1/2)$, $(3,2,-1,+1/2)$, $(3,2,-1,-1/2)$, $(3,2,0,+1/2)$, $(3,2,0,-1/2)$, $(3,2,1,+1/2)$, $(3,2,1,-1/2)$, $(3,2,2,+1/2)$ e $(3,2,2,-1/2)$.

A ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS ÁTOMOS E A TABELA PERIÓDICA

A tabela periódica é um dos grandes marcos da Química. Embora tenha sido construída de forma empírica, foi a primeira tentativa de se organizar, de maneira sistemática, os elementos de acordo com as suas propriedades químicas. Na próxima aula, examinaremos a tabela em detalhe.

No início desta aula, eu comentei que não deveríamos desanimar pelo fato de só podermos obter solução exata da ES para o átomo de hidrogênio. Talvez pudéssemos achar *soluções aproximadas, mas que contivessem informações suficientes para nos permitir entender o comportamento dos átomos e fazer previsões quanto às suas propriedades*.

Creio que estamos bem próximos desse objetivo. Se, através das configurações eletrônicas, oriundas das soluções aproximadas da ES, formos capazes de entender a estrutura da tabela periódica, teremos dado um grande passo para atingir o nosso objetivo. Vamos tentar.

Antes de prosseguirmos, seria importante lembrar que podemos obter, a partir da resolução aproximada da ES, informações sobre a estrutura eletrônica do estado fundamental dos átomos, bem como dos vários possíveis estados excitados. Porém, para estabelecermos alguma

relação com a estrutura da tabela periódica, só precisamos nos preocupar com a *configuração eletrônica do estado fundamental* dos átomos.

Algumas das características mais marcantes da tabela periódica são as seguintes:

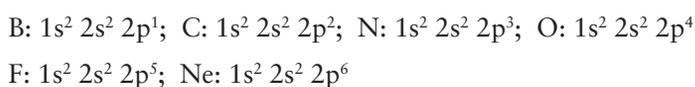
- a tabela contém períodos (filas) com 2, 8, 8, 18, 18, 32 e 32 elementos;
- elementos em uma mesma coluna da tabela (mesmo grupo) possuem propriedades químicas e espectroscópicas similares.

Vejam se é possível entender essas características a partir das configurações eletrônicas do estado fundamental.

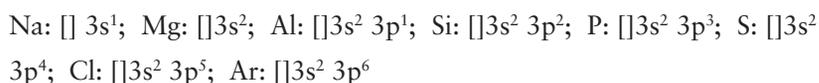
Até o momento, estabelecemos configurações eletrônicas para o estado fundamental dos seguintes elementos:

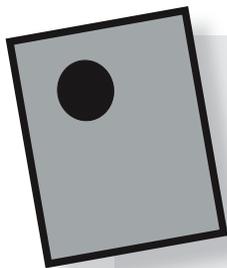


A partir do elemento boro (B), pelo princípio da exclusão de Pauli, teremos que começar a colocar elétrons nos orbitais do tipo *p*, mais especificamente, nos orbitais *2p*. Quantos elétrons poderíamos colocar nesses orbitais? No máximo *seis* elétrons, *dois* em cada um dos *três* orbitais *2p* do átomo do elemento químico. Assim procedendo, teríamos, para os átomos dos elementos boro (B), carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), flúor (F) e neônio (Ne):



A partir do neônio, teremos que passar a ocupar os orbitais com $n = 3$, pois já esgotamos todos os estados com $n = 1$ e 2 . O próximo elemento na tabela periódica seria o átomo de sódio (Na), cuja configuração eletrônica do estado fundamental é Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Para economizar espaço, vou introduzir uma notação simplificada, Na: $[] 3s^1$. O símbolo $[]$ representa todos os orbitais, de menor energia, que já estão com a sua *ocupação máxima*. Usando esta notação podemos continuar a gerar todas as configurações eletrônicas que fazem uso dos orbitais com $n = 3$:





ATIVIDADE

7. Identificando um elemento pela sua configuração eletrônica

Identifique os elementos cujas configurações foram dadas acima.

RESPOSTA COMENTADA

Na: sódio; Mg: magnésio; Al: alumínio; Si: silício; P: fósforo;
S: enxofre; Cl: cloro; Ar: argônio.

Vamos agora agrupar esses elementos, colocando numa mesma linha aqueles que possuem orbitais preenchidos com o maior valor de n . O resultado dessa operação é mostrado na tabela a seguir, na qual, para economizar espaço, o símbolo [] foi eliminado.

Tabela 11.1: Elementos químicos organizados segundo as configurações eletrônicas

	H							He
$n = 1$	$1s^1$							$1s^2$
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$n = 2$	$2s^1$	$2s^2$	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$n = 3$	$3s^1$	$3s^2$	$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^6$

Esse resultado é de uma extrema beleza. Na primeira linha (período?) da tabela, temos *dois elementos*. Nas duas seguintes, *oito elementos cada*, tal qual na tabela periódica! E mais! Os elementos que sabidamente têm propriedades químicas e/ou espectroscópicas similares, *aparecem um abaixo do outro na tabela!*

O que aconteceria se continuássemos com esse procedimento? Os próximos orbitais a serem preenchidos seriam os cinco orbitais $3d$ (10 elétrons), o orbital $4s$ (2 elétrons) e os três orbitais $4p$ (6 elétrons). Portanto, nessa linha da tabela poderíamos colocar *18 novos elementos, novamente de acordo com tabela periódica*. Repare que não poderíamos começar a preencher os orbitais $4d$ porque os elétrons nesses orbitais teriam energia maior do que no orbital $5s$. E também não poderíamos ainda usar os orbitais com $n = 5$, porque nessa linha da tabela o valor máximo de n é $n = 4$.

Não é difícil perceber que a situação se repete para a linha seguinte da nossa tabela. Na linha com $n = 5$, os orbitais a serem preenchidos seriam agora 5s (2 elétrons), 4d (10 elétrons) e 4p (6 elétrons), novamente perfazendo 18 *novos elementos no período*. Os orbitais 5d e 4f não poderiam ainda ser preenchidos, porque todos têm energia maior do que a do orbital 6s.

Na linha com $n = 6$, os seguintes orbitais poderiam ser preenchidos: 6s (2 elétrons), 5d (10 elétrons), 4f (14 elétrons) e 6p (6 elétrons), num total de 32 *novos elementos*. Finalmente, na linha com $n = 7$, os orbitais a serem preenchidos seriam agora o 7s, 6d, 5f e 7p, totalizando novamente 32 *elementos*. Incrível, não é? Montamos a tabela periódica somente a partir das configurações eletrônicas, ou seja, a partir da solução da ES para os átomos dos elementos.

Na próxima aula, discutiremos, em maior detalhe, a relação entre estrutura eletrônica e propriedade dos elementos.

CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS E ESTADOS ELETRÔNICOS DE ÁTOMOS

Para encerrar esta aula, vamos falar sobre configurações eletrônicas e estados eletrônicos. Não sei se você percebeu, mas durante toda a nossa discussão anterior procurei evitar que o conceito de *configuração eletrônica* fosse confundido com o de *estado eletrônico do átomo*. Em várias ocasiões, eu me referi a uma configuração como estando associada (ou correspondendo) a um determinado estado eletrônico do átomo. Por que razão? Ao tentar fazer a Atividade 6, talvez você tenha percebido que há uma diferença entre configuração eletrônica e estado eletrônico. Mas, se esta diferença lhe escapou, não importa. Vamos tratar de clarificá-la nessa seção.

Nas seções anteriores, vimos como construir as configurações eletrônicas a partir do conhecimento da energia dos orbitais, levando em consideração o princípio de Pauli. Quando todos os orbitais estão duplamente ocupados, uma configuração eletrônica dá origem a um único estado eletrônico. No entanto, isso não é verdade quando os orbitais não estão com sua ocupação máxima. Vejamos por quê.

A configuração do estado fundamental do átomo de hidrogênio é $1s^1$. Entretanto, o *estado do elétron* pode ser descrito por dois conjuntos diferentes dos quatro números quânticos: $(1,0,0, +1/2)$ ou $(1,0,0, -1/2)$. Na ausência de um campo magnético externo, esses dois estados são degenerados, e tanto faz usar um ou outro dos conjuntos de números quânticos para caracterizar o *estado fundamental do átomo*. Neste caso, podemos dizer que a *configuração eletrônica define o estado eletrônico do átomo*.

O mesmo acontece para o átomo de hélio no seu estado fundamental. A configuração do estado fundamental, $1s^2$, define o estado do átomo porque, se a um dos elétrons atribuímos os números quânticos $(1,0,0, +1/2)$, ao outro necessariamente teremos que atribuir o conjunto $(1,0,0, -1/2)$. Entretanto, para a configuração eletrônica $1s^1 2s^1$, por exemplo, isso não é mais verdade. Se atribuímos a um dos elétrons os números quânticos $(1,0,0, +1/2)$, o elétron no orbital $2s$ poderá ser descrito por dois conjuntos distintos dos quatro números quânticos: $(2,0,0,+1/2)$ e $(2,0,0, -1/2)$. Portanto, essa configuração eletrônica define mais de um estado eletrônico possível para o átomo de hélio. O mesmo acontece para a configuração eletrônica $1s^1 2p^1$.

Vejamos agora o caso do átomo de carbono, cuja configuração eletrônica associada ao estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. A exemplo do caso do hélio, não há problema com os orbitais que estão duplamente ocupados. Se isso não estiver claro para você, releia os parágrafos anteriores. Entretanto, para os elétrons nos orbitais $2p$ há várias possibilidades de escolha dos quatro números quânticos. Mas espere aí! Ele não está também duplamente ocupado? Não necessariamente. Lembre-se de que, na configuração eletrônica, usamos a notação $2p$ para representar os *três orbitais* $2p$. Portanto, na configuração eletrônica acima, $2p^2$ significa que temos dois elétrons ocupando quaisquer dos três orbitais $2p$, inclusive o mesmo.

Quando os orbitais definidos por um determinado valor de l não estiverem todos ocupados, dizemos que a configuração eletrônica apresenta *camada aberta*. Nestes casos, teremos sempre mais de uma maneira de dispor os elétrons nos orbitais da camada aberta. No caso do carbono, temos uma camada aberta porque nos *três orbitais* $2p$ só temos *dois* elétrons, embora eles comportem até *seis* elétrons. De quantas maneiras distintas poderíamos dispor os dois elétrons nos três orbitais $2p$?

Para responder a essa pergunta, temos de determinar as maneiras distintas de escolher os quatro números quânticos dos elétrons nos orbitais 2p *sem violar o princípio da exclusão de Pauli*. Lembre-se de que 2p significa $n = 2$, $l = 1$ e $m_l = -1, 0, +1$. Além disso, para cada conjunto possível desses três números, podemos definir dois estados possíveis para cada elétron, correspondentes aos valores $m_s = \pm 1/2$.

Na **Tabela 11.2**, estão listados todos os possíveis estados que não violam o princípio de Pauli, para os dois elétrons nos orbitais 2p. Antes que você consulte a tabela, deixe-me explicar a notação usada. Como os dois elétrons ocupam orbitais 2p, eles já têm necessariamente os números quânticos $n (=2)$ e $l (=1)$ iguais. Portanto, os possíveis estados poderiam ser assim representados: $(2, 1, m_l, m_s)$. Para não ficar repetindo os dois primeiros números, que serão iguais para qualquer estado dos elétrons 2p, vou usar somente os dois últimos, que serão aqueles que realmente distinguirão os estados possíveis: (m_l, m_s) . Mas, como $m_s = \pm 1/2$, para poupar espaço na tabela, seu valor será representado somente pelo sinal (+ ou -) como índice superior do valor de m_l . Vejamos um exemplo:

elétron 1: $(2, 1, 0, -1/2)$ ou $(0, -1/2)$ ou (0^-)
 elétron 2: $(2, 1, 1, +1/2)$ ou $(1, +1/2)$ ou (1^+)

Com essa notação simplificada, podemos representar o estado do átomo onde o elétron 1 tem os números quânticos $(2, 1, 0, -1/2)$ e o elétron 2 os números quânticos $(2, 1, 1, +1/2)$ da seguinte maneira: $(0^-, 1^+)$. Essa é a notação empregada na tabela.



ATIVIDADE

8. Entendendo a notação simplificada

Na notação simplificada $(0^-, 1^+)$ e $(1^+, 0^-)$ representam o mesmo estado ou estados distintos? Por quê?

RESPOSTA COMENTADA

$(0^-, 1^+)$ e $(1^+, 0^-)$ representam o mesmo estado. Não importa a ordem em que os elétrons aparecem na representação do estado, já que eles são indistinguíveis.

Mais uma coisa, antes que você consulte a tabela. Os números quânticos m_l e m_s são definidos para cada elétron do átomo. Seria possível definir algo equivalente para o átomo como um todo?

Dados os valores de m_l e m_s de cada um dos elétrons da camada aberta, podemos combiná-los de forma a obter os números quânticos equivalentes para o átomo: M_L e M_S . Como estamos usando um MPI, em princípio, os valores de M_L e M_S podem ser obtidos a partir da combinação de todos os valores possíveis de m_l e m_s de cada elétron na camada aberta.

Por exemplo, no caso do carbono, temos:

$$(m_l)_1 = -1, 0, +1 \quad \text{e} \quad (m_l)_2 = -1, 0, +1$$

$$(m_s)_1 = -1/2, +1/2 \quad \text{e} \quad (m_s)_2 = -1/2, +1/2$$

Combinando todos os possíveis valores de $(m_l)_1$ com todos de $(m_l)_2$, obtemos:

$$M_L = -2, -1, 0, +1, +2$$

Fazendo o mesmo para $(m_s)_1$ e $(m_s)_2$, obtemos:

$$M_S = -1, 0, +1$$

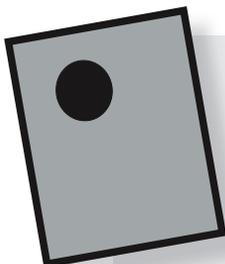
Entretanto, nem todas as combinações dos (m_l) e dos (m_s) serão possíveis por causa do princípio da exclusão.

Bem, agora você pode consultar a **Tabela 11.2**. Nela estão listados todos os estados possíveis do átomo que não violam o princípio de Pauli, agrupados pelos valores de M_L e M_S . São quinze os possíveis estados e todos oriundos da configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. Creio que agora está claro para você que a configuração eletrônica, a não ser nos casos em que todos os orbitais estão duplamente ocupados, *não define o estado do átomo*.

Tabela 11.2: Possíveis estados eletrônicos do átomo de carbono, associados à configuração $[] 2p^2$

$M_S = \sum m_s$ $M_L = \sum m_l$	1	0	-1
+2		(1+,1+)	
+1	(1+,0+)	(1+,0), (1-,0+)	(1-,0)
0	(1+,-1+)	(1+,-1), (1-,-1+) (0+,0)	(1-,-1)
-1	(-1+,0+)	(-1+,0), (-1-,0+)	(-1-,0)
-2		(-1+,-1)	

A próxima pergunta seria obviamente: qual desses estados é o de menor energia?



ATIVIDADE

9. Cálculo dos números quânticos M_L e M_S

Por que, para o cálculo de M_L e M_S , só precisamos levar em consideração os elétrons da camada aberta?

RESPOSTA COMENTADA

Nas camadas completamente ocupadas, para cada elétron com $m_s = +1/2$, teremos, necessariamente, um outro com $m_s = -1/2$. Analogamente, teremos sempre elétrons com valores simétricos de m_l ($+1, -1; +2, -2$, etc.). Assim sendo, os elétrons em camadas ocupadas não contribuem para o valor de M_S e de M_L .

MOMENTOS ANGULAR E DE SPIN DE ÁTOMOS POLIELETRÔNICOS

Para responder à pergunta anterior, poderíamos resolver a ES, para cada um dos quinze estados, e determinar o de menor energia. Isso é possível, mas pouco prático. Talvez haja uma maneira de determinar qual deles é o estado fundamental, sem fazer conta nenhuma, e depois resolver a ES, somente para este estado, para determinar a sua energia.

Existe sim uma maneira, que é baseada na determinação do momento angular e de *spin* do átomo. A solução da ES para o átomo de hidrogênio nos revelou que não só a energia do átomo é quantizada como também o momento angular. Além disso, como o número quântico de *spin* só pode variar discretamente, o momento angular de *spin* (cuja origem, lembre-se, desconhecemos) também é quantizado. Mas isso para somente um elétron. O que poderíamos dizer para um átomo polieletrônico?

A teoria do momento angular de átomos polieletrônicos é de uma extrema beleza, mas infelizmente foge ao escopo do nosso curso. Assim sendo, não vou poder entrar em detalhes, mas vou lhe dar uma idéia de como essa teoria poderia nos auxiliar a descobrir, entre os quinze estados da Tabela 11.2, qual o de menor energia.

No modelo de partículas independentes, cada elétron possui seu momento angular próprio, definido pelo valor do número quântico l , e igual a $\sqrt{l(l+1)}\hbar$, onde $\hbar = h/2\pi$ (ver Aula 10). E, para um dado valor de l , os valores de m_l podem variar entre $-l$ e $+l$ ($-l \leq m_l \leq +l$), em intervalos de uma unidade. Esses resultados foram obtidos da *solução exata* da ES para o átomo de hidrogênio (Aula 10). Porém, pode-se mostrar que esse tipo de relação, entre l e m_l , é sempre válido entre números quânticos relacionados com momento angular.

O momento angular definido pelo número quântico l é também chamado de momento angular “orbital”, para diferenciá-lo do momento de *spin*. Entretanto, eu estou propositadamente evitando usar o termo orbital, para ajudá-lo a não mais associar momento angular em mecânica quântica a algum tipo de movimento de rotação do elétron.

Bem, não sabemos qual a origem do *spin*, mas sabemos que se trata de uma fonte adicional de momento angular. Por analogia com o momento angular “orbital”, podemos então dizer que o momento de *spin* para um elétron vale $\sqrt{s(s+1)}\hbar$, onde s é o número quântico de *spin*. Qual o valor de s ? Como $m_s = \pm 1/2$ e $-s \leq m_s \leq +s$, o número quântico s , para o *spin* de um elétron, só pode valer $1/2$.

Muito bem, já sabemos os possíveis valores de l , m_l , s e m_s para um elétron. A pergunta agora é a seguinte: a partir do conhecimento do valor do momento angular e de *spin* de cada um dos elétrons, poderíamos determinar os possíveis valores do momento angular (L) e de *spin* (S) do átomo? A resposta é sim, mas você vai ter que acreditar em mim, pois, como disse anteriormente, não vou poder entrar nos detalhes de como os resultados a seguir foram obtidos.

Vamos lá. Suponhamos k elétrons em orbitais não duplamente ocupados, sendo l_k e s_k o momento angular e de *spin* do elétron k . Os possíveis valores do *spin* total do átomo (S) são:

$$S = \sum s_k, (\sum s_k) - 1, (\sum s_k) - 2, (\sum s_k) - 3... \quad \text{ou, como } s = 1/2$$

$$S = k/2, (k/2) - 1, (k/2) - 2, (k/2) - 3..., 0 \quad \text{se } k \text{ for número par e}$$

$$S = k/2, (k/2) - 1, (k/2) - 2, (k/2) - 3..., 1/2 \quad \text{se } k \text{ for ímpar.}$$

Os possíveis valores do momento angular L são um pouco mais complicados de serem obtidos, já que l_k pode ter muitos diferentes valores:

$$L = \sum l_k, (\sum l_k) - 1, (\sum l_k) - 2, (\sum l_k) - 3 \dots$$

Qual o limite inferior para o valor de L ? *Primeira regra*: se todos os l_k forem iguais, o menor valor será $L = 0$. *Segunda regra*: se existir um l_k maior que os demais (l_{max}), então o menor valor será $L = (l_{max}) - \sum_{k \neq max} l_k$, sujeito a condição de $L \geq 0$.

Vejam os exemplos para ajudar a compreensão dessas regras. Suponhamos três elétrons do tipo p . Neste caso $l_1 = l_2 = l_3 = 1$, e a primeira regra se aplica. Assim, os possíveis valores do momento angular para três elétrons do tipo p seriam:

$$L = 3, 2, 1, 0.$$

Analogamente ao caso monoelétrônico, para cada valor de L , podemos ter $(2L+1)$ valores de M_L ($-L \leq M_L \leq +L$).

Já os possíveis valores de *spin* do átomo seriam:

$$S = 3/2, 1/2,$$

e, para cada valor possível de S , teremos $(2S+1)$ valores para M_s ($-S \leq M_s \leq +S$).

Outro exemplo. Suponhamos agora dois elétrons do tipo p e um elétron do tipo f , em camadas abertas. Agora temos $l_1 = l_2 = 1$ e $l_3 = 3$, e a segunda regra se aplica. Para essa configuração, os possíveis valores do momento angular do átomo seriam:

$$L = 5, 4, 3, 2, 1,$$

e os possíveis valores do *spin* do átomo seriam:

$$S = 3/2, 1/2.$$

Agora muita atenção. Ao ilustrar as regras, não nos preocupamos com o princípio da exclusão de Pauli. Se, no primeiro exemplo, os três elétrons do tipo p tiverem o mesmo número quântico n , eles não poderão ter os mesmos valores dos números quânticos m_l e m_s . A mesma observação se aplica aos dois elétrons do tipo p , no segundo exemplo. Elétrons com o mesmo valor de n e de l são chamados de equivalentes. Portanto, para elétrons equivalentes, devemos ter o cuidado adicional de excluir as combinações que violariam o princípio da exclusão.

Na **Tabela 11.2**, as células vazias correspondem aos estados que violam o princípio da exclusão. Naquele exemplo, estávamos examinando o átomo de carbono, com configuração $1s^2 2s^2 2p^2$. Os dois elétrons p têm o mesmo valor de n ($n = 2$) e de l ($l = 1$). Portanto, os estados possíveis do átomo são aqueles para os quais os dois elétrons p têm valores diferentes de m_l ou de m_s . Se você examinar com cuidado a **Tabela 11.2**, irá verificar que são exatamente esses os estados presentes. Por exemplo, não existe o estado $(1^+, 1^+)$, que corresponderia a $M_L = 2$ e $M_S = 1$. Tente identificar outros estados ausentes.

Para os átomos mais leves ($Z \approx 40$), podemos também definir *um momento angular total do átomo*, cujos possíveis valores são dados por:

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, L + S - 3 \dots | L - S|$$

Por exemplo, para $L = 1$ e $S = 3/2$, os possíveis valores *do momento angular total* serão: $J = 5/2, 3/2$ e $1/2$. E, como J é também um momento angular, para cada valor possível de J , teremos $(2J+1)$ valores de M_J :

$$-J \leq M_J \leq +J.$$

Cada conjunto de valores de L , S e J definem um *estado possível do átomo*. Podemos então caracterizar o estado de um átomo pelo valor da energia do estado ou pelos valores de L , S e J .

Podemos, finalmente, representar o *estado do átomo* através de um símbolo, também chamado de *termo espectroscópico*, que indica diretamente os valores de L , S e J para o estado:

$$^{2S+1}L_J$$

Existe também uma notação espectroscópica para átomos polieletrônicos, para representar o valor de L , a exemplo do caso monoelétrônico:

$$\begin{array}{cccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \dots \\ & & S & P & D & F & G & H \end{array}$$

Assim, um estado com $L = 1$ é um estado do tipo P. Se $L = 3$, o estado é do tipo F.

Podemos também definir a *multiplicidade do estado do átomo* pelo valor de $2S + 1$, onde S é o valor do *spin total*:

2S+1	1	2	3	4	5	6	...
	singleto	dublete	tripleto	quarteto	quinteto	sexteto	

Portanto, se tivermos um estado com $L = 1$ e $S = 1$, ele será representado pelo símbolo 3P (leia-se: tripleto p).

Finalmente, estamos aptos a responder à pergunta formulada no final da última seção: qual dos quinze estados resultantes da configuração $[\] 2p^2$ é o de menor energia.

REGRAS DE HUND

Os termos espectroscópicos oriundos de uma determinada configuração eletrônica correspondem a estados possíveis do átomo, associados àquela configuração eletrônica. A vantagem de se obterem esses termos, que representam os possíveis estados do átomo, é que podemos ordená-los em ordem crescente de energia, sem fazer conta alguma.

Isso pode ser feito através das regras de Hund, que apresentaremos sem nenhuma demonstração:

- dentre todos os termos oriundos de uma configuração eletrônica, o de *menor energia* é aquele de *maior multiplicidade* ($2S+1$);
- entre dois termos de *mesma multiplicidade*, o de *menor energia* é o que tem *maior momento angular* (L);
- entre dois termos de mesma multiplicidade e momento angular, o de menor energia será:
 - aquele com *menor valor de J*, caso o número de elétrons da camada aberta seja *menor do que a metade* do número total de elétrons que a camada comporta;
 - aquele com *maior valor de J*, caso o número de elétrons da camada aberta seja *maior do que a metade* do número total de elétrons que a camada comporta.

Os termos espectroscópicos para a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$ são: 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 1D_2 e 1S_0 . A primeira regra de Hund nos diz que os termos 3P_2 , 3P_1 , e 3P_0 terão menor energia do que os demais.

A segunda regra de Hund não nos permite identificar ainda qual dos três termos 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 é o de menor energia, porquanto todos têm a mesma multiplicidade (3) e o mesmo valor de momento angular ($L=1$). Entretanto, a aplicação da terceira regra nos permite ordenar todos os termos em ordem crescente de energia:

$${}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2 < {}^1D_2 < {}^1S_0$$

Tudo ótimo, mas você deve estar estranhando uma coisa. Quando construímos a **Tabela 11.2**, achamos quinze possíveis estados, mas somente seis termos espectroscópicos. Por que razão?

Você se lembra de quando analisamos o espectro do átomo de hidrogênio? Examinando a transição eletrônica entre os estados 1s e 2p, observamos uma frequência em *baixa resolução*. Entretanto, quando observamos essa mesma transição na presença de um campo magnético externo e constante, passamos a ver três frequências no espectro em *baixa resolução*. A explicação para isso tinha a ver com o fato de que, na *ausência do campo externo*, os três estados 2p ($2p_{-1}$, $2p_0$ e $2p_{+1}$) são *degenerados*, mas na *presença do campo* a energia passa a depender também do valor de m_l , que é diferente para os três estados.

Podemos estar em uma situação idêntica. Veja só. Para o termo 3P_0 , como $J=0$, teremos $(2J+1)=1$. Portanto, esse termo corresponde a um único estado do átomo. Porém, para o termo 3P_1 temos $J=1$ e $(2J+1)=3$. Isso significa dizer que esse termo na verdade corresponde a um estado *triplamente degenerado*. Na presença de um campo externo, esses estados deixariam de ser degenerados porque eles têm diferentes valores de M_J . Contabilizando todos os estados possíveis, teremos:

Termo	J	(2J+1)
3P_0	0	1
3P_1	1	3
3P_2	2	5
1D_2	2	5
1S_0	0	1

Total de estados		15

Portanto, os seis termos realmente representam os quinze estados possíveis do átomo de carbono.

Conseguimos finalmente descobrir qual entre os quinze estados possíveis é o de menor energia: 3P_0 . Se desejarmos saber o valor da sua energia, podemos resolver a ES para esse estado, sem ter que nos preocupar com os outros quatorze estados. Bem mais simples, não é?

ATIVIDADE FINAL

Ordenando os estados eletrônicos de um átomo em ordem crescente de energia.

A configuração eletrônica associada ao estado fundamental do átomo de nitrogênio é: $1s^2 2s^2 2p^3$. Os seguintes termos espectroscópicos, sem o valor de J, são oriundos dessa configuração: 2D , 4S e 2P . Determine os possíveis valores de J, para cada termo, e ordene os estados eletrônicos resultantes em ordem crescente de energia. Quantos estados distintos do átomo estão associados à configuração eletrônica?

RESPOSTA COMENTADA

Como mencionado no texto, os possíveis valores de J são: $J = L + S$, $L + S - 1$, $L + S - 2$, $L + S - 3 \dots |L - S|$. Para o termo 2D , temos $L = 2$ e $S = 1/2$. Portanto, os possíveis valores de J são: $5/2$ e $3/2$, e os termos espectroscópicos completos são: ${}^2D_{5/2}$ e ${}^2D_{3/2}$. Para o termo 4S , temos $L = 0$ e $S = 3/2$. Nesse caso, o único termo espectroscópico completo é ${}^4S_{3/2}$. Finalmente, para o termo 2P , temos $L = 1$ e $S = 1/2$. Os possíveis valores de J são $3/2$ e $1/2$, e os termos espectroscópicos completos são: ${}^2P_{3/2}$ e ${}^2P_{1/2}$. Coletando os termos e ordenando-os em ordem crescente de energia, de acordo com as regras de Hund, obtemos:

$${}^4S_{3/2} < {}^2D_{3/2} < {}^2D_{5/2} < {}^2P_{1/2} < {}^2P_{3/2}$$

O número possível de estados distintos do átomo será igual a:
 $2(3/2)+1 + 2(3/2)+1 + 2(5/2) + 1 + 2(1/2) + 1 + 2(3/2) + 1 =$
 20 . Para obter este valor, usamos o fato de que, para um valor de J ,
 existem $(2J+1)$ diferentes estados do átomo.

RESUMO

Examinamos o modelo de Schrodinger para átomos polieletrônicos e vimos que não podemos resolver exatamente a ES para uma espécie atômica com mais de um elétron. Apesar disso, podemos achar soluções aproximadas, usando modelos de partículas independentes (MPI). Segundo esses modelos, os elétrons de um átomo polieletrônico se moveriam *independentemente uns dos outros*, mas cada um deles sentiria um *potencial atrativo* do núcleo e um potencial *repulsivo médio*, devido à sua interação com todos os demais elétrons do átomo. Com a introdução do MPI, transformamos o problema de resolver a ES que nos daria a energia total do átomo e a função de onda total, $\Psi(g_1, g_2, \dots, g_N)$, no problema de resolver N equações, uma para cada elétron. Da solução dessas equações, obtemos N autofunções, $\{\varphi_i\}_{i=1,N}$ e N autovalores, $\{\epsilon_i\}_{i=1,N}$. Cada autofunção descreve o estado individual, φ_i , de um dos N elétrons do átomo, e seu autovalor correspondente, ϵ_i , é igual à *energia do elétron i no estado* descrito pela autofunção φ_i . Essas autofunções são os orbitais atômicos. Usando as curvas de distribuição radial dos orbitais, descobrimos como ordená-los em energia. Em seguida, aprendemos como construir as configurações eletrônicas dos átomos e vimos que, por meio delas, é possível entender a estrutura da tabela periódica dos elementos. Para essa finalidade, foi de fundamental importância levarmos em consideração o *spin* eletrônico e o princípio da exclusão de Pauli. Finalmente, vimos como descobrir os estados eletrônicos do átomo associados a uma dada configuração eletrônica e como ordená-los em ordem crescente de energia.

A origem da tabela periódica dos elementos

AULA 12

Metas da aula

Introduzir os conceitos de massa atômica e de escalas de massa atômica, bem como os conceitos de isótopo e de abundância isotópica; apresentar, ainda, os conceitos de mol e de massa molecular. Finalmente, discutir a construção da tabela periódica de Mendeleev.

objetivos

Espera-se que, após estudar o conteúdo desta aula, você seja capaz de:

- calcular massas atômicas em qualquer escala;
- calcular massas atômicas médias;
- calcular a massa de um átomo e de uma molécula;
- identificar as diferenças entre a tabela de Mendeleev e a tabela periódica atual.

INTRODUÇÃO

Na aula passada, conseguimos finalmente estabelecer um elo entre os mundos micro (de átomos e moléculas) e o nosso mundo macro. A partir do modelo atômico de Schroedinger, do conceito de configuração eletrônica e do princípio da exclusão de Pauli, mostramos ser possível reproduzir a distribuição dos elementos na tabela periódica de Mendeleev, construída de forma empírica, com base nas propriedades dos elementos químicos.

O fato de podermos reproduzir aquela ordenação, a partir das configurações eletrônicas dos respectivos estados fundamentais dos átomos dos elementos, é uma clara indicação de que *as propriedades de um elemento são definidas pela estrutura eletrônica do seu átomo.*

Na Aula 4, nos colocamos algumas perguntas que, àquela altura, pareciam ser bastante pretensiosas. Tínhamos acabado de descobrir que deveriam existir tipos diferentes de átomos, tantos quantos fossem os *elementos químicos*. E nos perguntamos: “Mas em que eles diferem?” Na seqüência, vimos que, mesmo sem sermos capazes de ver um átomo, era possível prever que eles teriam massas e/ou volumes diferentes. Agora já sabemos por que eles têm que ter massas e volumes diferentes. Podemos até fazer boas estimativas dos valores de volumes atômicos, a partir das funções de distribuição radial.

Entretanto, com relação às massas dos átomos, não parece haver nenhuma maneira óbvia de fazer qualquer tipo de estimativa, a partir das estruturas eletrônicas. Mesmo que soubéssemos quantos prótons, nêutrons e elétrons o átomo e cada elemento possui (e eu ainda estou lhe devendo isto), não sabemos a massa de cada uma dessas partículas. Apesar disso, numa outra aula (Aula 3), eu fui mais além e afirmei que em uma colherinha de café cheia d’água teríamos aproximadamente 3×10^{22} moléculas! Vamos ter que arrumar alguma maneira de resolver esse problema das massas.

A tentativa de atribuir massa aos átomos acabou por dar origem a importantes conceitos, tais como: o de massa atômica, mol e massa molecular. Nesta aula, veremos, entre outras coisas, como o conceito de massa atômica foi fundamental para o estabelecimento do mais poderoso sistema de classificação dos elementos químicos: a tabela periódica dos elementos.

MASSA ATÔMICA

De que maneira poderíamos determinar a massa de algo tão pequeno quanto um átomo? É tão simples fazer isso com os objetos do nosso mundo macroscópico. Só precisamos de uma balança, e nada mais. Porém, não temos como colocar um átomo numa balança e determinar a sua massa, não é mesmo? Creio que esta é uma causa perdida.

Uma curiosidade: qual a sua massa? “Sessenta e cinco quilos, medidos na balança da farmácia do bairro.” É um bom valor. Mas espere um instante! Como é que a balança da farmácia pode saber qual a sua massa? Afinal, somos formados de bilhões de moléculas, e cada uma delas é formada de átomos. Se não temos como determinar a massa de um único átomo de qualquer um dos elementos, como vamos determinar a massa de *bilhões de átomos*? Essa balança só pode ser mágica. Bem, não só a da sua farmácia, mas todas as demais balanças do universo.

Que mágica é essa? Não, não há mágica alguma. Na verdade, nós não sabemos determinar a massa absoluta de nenhum objeto do nosso mundo macroscópico. A única coisa que realmente sabemos é quanto vale a massa de um objeto comparada com a de um outro, tomado como *referência*, ou seja, só podemos determinar *massas relativas*. Se atribuímos a esse objeto de referência um determinado valor de massa, por exemplo, um quilograma, podemos determinar a massa de outros objetos por simples comparação.

Por exemplo, podemos colocar esse objeto, que *definimos ter a massa exata de um quilograma*, numa balança, e medir a posição do ponteiro. A essa posição do ponteiro vamos associar uma massa de um quilograma. Da mesma forma, podemos associar a posição do ponteiro, sem nenhum objeto na balança, com o valor zero de massa. Podemos agora subdividir esse intervalo da escala, entre 0 e 1kg, em partes iguais, como numa régua, para estabelecer uma *escala de massas*. Pronto, resolvido o problema, você diria. Calma, ainda não terminamos.

Se cada dono de farmácia resolvesse adotar um objeto diferente como referência de massa, você dizer que a sua massa é de 65kg não serviria para muita coisa, já que este valor seria diferente em cada farmácia, não é? Portanto, a menos que todo mundo adote uma *mesma referência* (padrão), não haverá nenhum sentido em especificar a massa de um objeto.

A necessidade de se estabelecer um padrão de massa surgiu com os comerciantes, é claro, muitos anos atrás. Em 1875, foi criado o Birô Internacional de Pesos e Medidas (BIPM), com sede em Paris, França. Com o objetivo de garantir a unificação mundial dos valores das medidas das diversas grandezas, o BIPM estabelece os padrões fundamentais e as escalas das diversas grandezas, e conserva, nas suas dependências, os padrões (protótipos) internacionais, como, por exemplo, o padrão de massa igual a 1kg. Na **Figura 12.1** são mostrados os padrões de quilograma e metro depositados no BIPM (<https://www.bipm.org>):

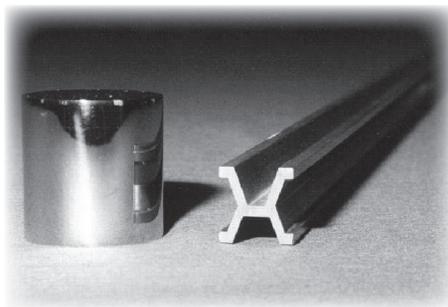


Figura 12.1: Padrões de quilograma e de metro, depositados no BIPM.

Muito bem. Estávamos preocupados pelo fato de não podermos determinar a massa de um átomo e acabamos por descobrir que não podemos nem mesmo determinar a massa de um corpo macroscópico. Mas podemos determinar a sua massa relativa. Por que não tentar adotar uma estratégia semelhante para o mundo microscópico?

Escalas de massa atômica

É dos antigos pensadores gregos a idéia de que toda a matéria do universo seria composta de “partículas indivisíveis” (átomo, em grego, significa *indivisível*). Dalton retomou essa idéia em 1803 e formulou a teoria atômica da matéria. Na formulação da sua teoria, Dalton adotou a definição de elemento de Lavoisier, segundo a qual *uma substância elementar (ou elemento) era aquela que não podia ser decomposta em outras mais simples*.

A partir desta definição, Dalton supôs que cada elemento fosse formado de um tipo de átomo e que deveriam existir tantos tipos distintos de átomos quantos fossem os distintos elementos químicos. A partir desta

hipótese, imaginou as moléculas como sendo formadas por combinações de átomos, em certas proporções. Supondo os átomos como espécies indestrutíveis, propôs também que as reações químicas decorreriam por troca de átomos entre as moléculas dos reagentes, proposição esta que explicava a lei da conservação das massas, da qual falamos em aulas passadas.

É evidente que sua teoria era bastante abstrata, pois se baseava na existência dessas “entidades”, átomos, que não podiam ver vistas nem tocadas. Com a finalidade de atrair mais adeptos para as suas idéias e atribuir a essas entidades algum elemento de realidade, Dalton procurou estabelecer um elo entre os seus “hipotéticos” átomos e o mundo “real”, macroscópico. Para isso, Dalton propôs atribuir a cada átomo uma propriedade que pudesse ser medida no laboratório e uma sistemática para a determinação desta propriedade. A propriedade escolhida foi a massa atômica, ou seja, a massa do átomo de um elemento químico.

Àquela época (1803), já se sabia que a água era formada pelos elementos oxigênio e hidrogênio. Na verdade, o nome hidrogênio (do grego *hydros*, água, e *gennein*, gerar) vem exatamente do fato de que podemos gerar água a partir da sua combinação com o oxigênio. Dalton também sabia das experiências de Humboldt e Gay-Lussac que 87,4 partes (em massa) de oxigênio se combinavam exatamente com 12,6 partes de hidrogênio, para formar água. Supondo que a molécula de água fosse feita de um átomo de cada elemento, Dalton concluiu que a razão entre essas massas (12,6/87,4) deveria ser igual à razão entre as massas atômicas dos elementos ($m_{\text{H}}/m_{\text{O}}$). Como o hidrogênio era o elemento *mais leve* até então conhecido, ele atribui a este elemento *massa atômica igual a 1*. Assim, a partir daquela relação, se $m_{\text{H}} = 1$, então $m_{\text{O}} \cong 7$.

Dalton também sabia que a molécula de amônia era formada pelos elementos nitrogênio e hidrogênio. Assim, dos estudos sobre a amônia realizados por Berthelot, da suposição de que a molécula da substância continha um átomo de cada elemento, e usando a massa atômica do hidrogênio como referência, Dalton deduziu que a massa atômica do nitrogênio seria $m_{\text{N}} = 5$.

A partir de dados existentes de outras substâncias contendo o elemento hidrogênio, Dalton estabeleceu a primeira *escala de massas atômicas, tendo a massa atômica do hidrogênio como padrão*, $m_{\text{H}} = 1$. É evidente que os valores das massas atômicas eram bastante suscetíveis de erros na determinação das massas usadas para a construção da escala

de Dalton. Mesmo assim, este foi capaz de estabelecer uma tabela de massas atômicas que continha um bom número dos elementos conhecidos à época.

A escolha do hidrogênio como padrão apresenta a desvantagem de que este elemento não se combina facilmente com todos os demais. Entretanto, o elemento oxigênio (do grego, significa gerador de ácido) reage com quase todos os demais elementos para formar óxidos. Uma segunda escala de massas atômicas foi então proposta por Berzelius, tendo o *elemento oxigênio como padrão*: $m_{\text{O}} = 16$. É claro que os valores das massas atômicas nessa nova escala eram bem diferentes dos valores obtidos por Dalton, exceto para o elemento hidrogênio.

A idéia de Dalton surtiu efeito, e o problema de determinar massas atômicas com a maior precisão possível passou a ocupar a atenção de vários outros pesquisadores. Porém, apesar de usarem como padrão o oxigênio, diferentes pesquisadores acabavam obtendo diferentes valores para a massa atômica de um mesmo elemento. Essa situação era bastante desconfortável, e a idéia de massa atômica quase foi abandonada, devido aos resultados conflitantes obtidos por diferentes pesquisadores.

A hipótese de Avogadro

Esses resultados conflitantes poderiam ser atribuídos, pelo menos em parte, aos erros nas medidas experimentais das massas. Entretanto, a suposição de que as moléculas eram todas formadas de um átomo de cada elemento constituinte (HO, NH etc.) introduzia uma outra fonte de erro, ainda maior.

Em 1808, Gay-Lussac, baseado numa série de resultados experimentais, concluiu que, numa reação química *entre gases*, eles se combinam em *proporções simples dos seus volumes*. Por exemplo, 50mL de oxigênio se combinam exatamente com 100mL de hidrogênio, para formar água; 30mL de nitrogênio se combinam com exatamente 90mL de hidrogênio para formar amônia; 50mL de nitrogênio se combinavam com 100mL de oxigênio para formar óxido de nitrogênio etc. Essas *relações volumétricas* se expressavam sempre em termos de *números inteiros*, ao contrário das *relações de massa*:

Água	1:2 (leia-se 1 para 2)
Amônia	1:3
Óxido de nitrogênio	1:2

Esses resultados sugeriam fortemente as seguintes fórmulas químicas para estas substâncias: água (H_2O); amônia (NH_3); óxido de nitrogênio (NO_2), todas em desacordo com a proposta de Dalton. Além disso, os resultados de Gay-Lussac, caso corretos, indicavam que *iguais volumes de gases, nas mesmas condições de pressão e temperatura, teriam de conter o mesmo número de “partículas” (átomos ou moléculas) ou um múltiplo inteiro do número de partículas!*

Os resultados volumétricos de Gay-Lussac jamais foram aceitos por Dalton, e não é difícil perceber por que razões.

Vamos analisar o processo de síntese da água, supondo corretos os resultados de Gay-Lussac, e a fórmula de Dalton para a molécula de água. Na **Figura 12.2**, ilustramos o processo de síntese, representando as “partículas” de oxigênio por uma bolinha e as de hidrogênio por uma bolinha com um ponto no interior.

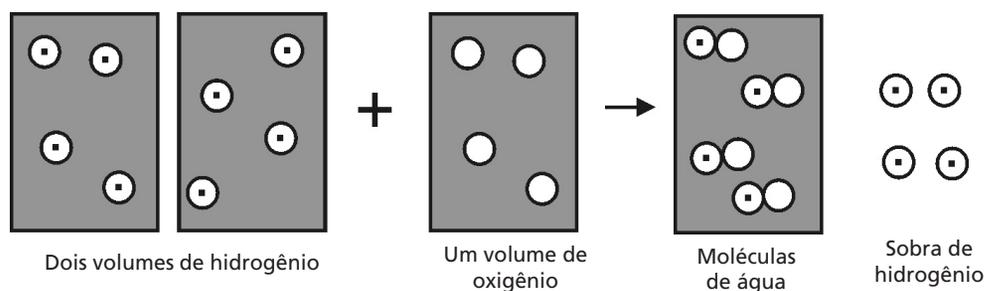


Figura 12.2: Síntese da água a partir de dois volumes de hidrogênio e um de oxigênio.

Se o processo de síntese se passasse dessa forma, haveria *sobra de hidrogênio*, o que *contrariaria* a lei da conservação das massas.

Uma maneira de contornar este problema seria admitir que um volume de oxigênio contivesse duas vezes o número de partículas contidas num mesmo volume de hidrogênio, nas mesmas condições de temperatura e pressão. Neste caso, não haveria sobra de hidrogênio, mas Dalton teria de admitir que os resultados de Gay-Lussac estavam corretos. Outra maneira seria supor que as “partículas” de oxigênio poderiam se subdividir, no ato da reação. Entretanto, esta hipótese era inadmissível para Dalton, para quem as “partículas” (átomos) de um elemento químico eram indivisíveis. O problema também se resolveria se, novamente contrariando Dalton, admitíssemos que a *fórmula química*

da água fosse H_2O e não HO . Portanto, para Dalton os resultados volumétricos de Gay-Lussac não podiam estar corretos, porquanto qualquer interpretação possível iria de encontro às suas idéias.

Por outro lado, se os resultados de Gay-Lussac estivessem corretos, as fórmulas químicas de várias substâncias teriam de ser revistas, o que forçaria também uma revisão dos valores das massas atômicas.

Em 1811, Avogadro formulou uma hipótese, numa tentativa de conciliar os dados mássicos e volumétricos, de forma que uma mesma fórmula química fosse obtida para uma determinada substância. Segundo a sua hipótese, hoje conhecida como *hipótese de Avogadro, volumes iguais de gases, nas mesmas condições de temperatura e pressão, contêm o mesmo número de moléculas*. Avogadro jamais se preocupou em estabelecer qual seria este número e também não propôs nenhuma forma de medi-lo. Sabemos hoje que este número, conhecido como *número de Avogadro*, é da ordem $6,022 \times 10^{23}$. Ele pode ser determinado de várias maneiras, como veremos adiante.

É importante notar que Avogadro usou a expressão *moléculas*, e não átomos, para designar o número de “partículas” contidas num certo volume de gás. Isso foi certamente proposital, uma vez que, para explicar os resultados volumétricos de Gay-Lussac e conciliá-los com os dados de massa, essas “partículas” teriam de ser *divisíveis*. Logo, não poderiam ser atômicas. Por outro lado, para serem *divisíveis*, as *moléculas dos elementos químicos* poderiam conter mais de um átomo! Esta última hipótese era também frontalmente contrária às idéias de Dalton, para quem átomos de um mesmo elemento não podiam se combinar.

Admitindo que Avogadro estivesse correto, a síntese da água poderia ser agora representada da seguinte maneira:

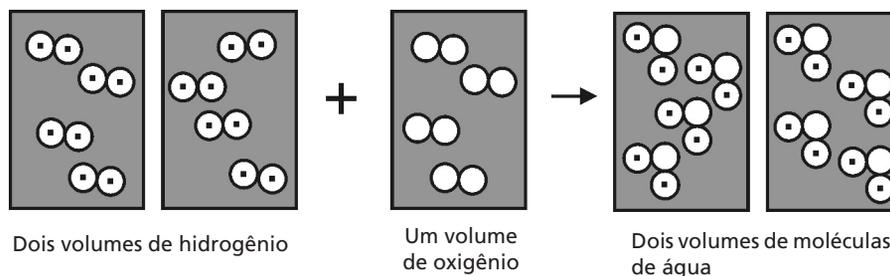


Figura 12.3: Síntese da água de acordo com a hipótese de Avogadro.

Repare que os volumes iguais contêm o mesmo número de moléculas, independentemente de serem moléculas de hidrogênio, oxigênio ou de água. De acordo com essa descrição, a fórmula química da água seria então H_2O , e não HO , como queria Dalton. Da mesma maneira, as fórmulas químicas da amônia e do óxido de nitrogênio seriam, respectivamente, NH_3 e NO_2 .

A hipótese de Avogadro ficou esquecida por quase cinqüenta anos, em parte por ter sido publicada num periódico científico de pouco prestígio, em parte por ela contradizer as idéias de Dalton. Ignorar o trabalho de Avogadro custou caro à comunidade de químicos. A falta de uma clara distinção entre os conceitos de *átomo* e de *molécula de uma substância elementar* gerou grandes conflitos com relação à determinação das fórmulas químicas das substâncias. Por sua vez, essa confusão em relação às fórmulas químicas acabou por produzir sérias divergências na determinação das massas atômicas, o que quase levou os químicos a abandonarem este importante conceito.

Cannizzaro e a escala de massas atômicas

Esses conflitos só foram resolvidos em 1860, por Cannizzaro. Adotando a hipótese de Avogadro, Cannizzaro obteve as fórmulas químicas que ele considerou corretas e a partir das quais mostrou ser possível conciliar os resultados obtidos por meio das relações de massa com os dados volumétricos. Assim, considerando correta a hipótese de Avogadro e usando o elemento oxigênio como padrão ($m_{\text{O}} = 16$), Cannizzaro promoveu uma completa revisão dos valores das massas atômicas de todos os elementos conhecidos. Os novos valores de massas atômicas de Cannizzaro foram aprovados em um congresso realizado em Kalshure, Alemanha, em 1860, e passaram a ser internacionalmente aceitos.

O trabalho de Cannizzaro recolocou o conceito de massa atômica em grande evidência, o que se mostrou de enorme importância para o desenvolvimento da química moderna, como veremos mais adiante.

Uma nova escala de massas atômicas

Estabelecido o elemento oxigênio como padrão ($m_{\text{O}} = 16$), físicos e químicos, durante vários anos, aperfeiçoaram as técnicas de medida,

com a finalidade de obter valores cada vez mais precisos para as massas atômicas. Curiosamente, embora baseadas num mesmo padrão, as massas atômicas dos químicos diferiam das massas atômicas dos físicos! Não muito, mais diferiam. Como isso é possível?

Para entender a razão dessas diferenças, temos que retomar a nossa discussão sobre a estrutura dos átomos. Na Aula 4, quando propusemos a existência dos átomos, e depois das substâncias elementares (aquelas que são formadas por um único tipo de átomo), dissemos que os átomos de um mesmo elemento eram todos iguais. Já na Aula 8, mencionamos que o número de nêutrons do núcleo de um átomo não é necessariamente igual ao número de prótons. E para levar em conta essa possibilidade, introduzimos o conceito de número de massa. Se você não se recorda dessas coisas, recomendo uma releitura daquelas aulas.

Bem, não é verdade que os átomos de um elemento são *todos iguais*, embora isso se aplique a alguns poucos casos. Por outro lado, o processo de descobrimento da maioria dos elementos químicos não revelava essa possibilidade. Isso porque os elementos químicos foram sendo descobertos por meio de processos de *análise química*, em que uma substância era considerada elementar quando não podia ser decomposta em nada mais simples ainda. Além disso, a confirmação de que uma dada substância era formada de “partes elementares” envolvia o processo de *síntese química*.

Mas os processos de análise e síntese evidenciam somente as *propriedades químicas* dos elementos que, por sua vez, dependem do *número de elétrons do elemento e de como eles estão distribuídos em relação ao núcleo atômico*, e não da massa do núcleo. Assim, se por acaso a natureza resolvesse fabricar um núcleo de oxigênio com 9 ou 10 nêutrons, em vez de somente 8 (igual ao número de prótons), as propriedades químicas desses átomos mais pesados seriam absolutamente iguais às do átomo de *oxigênio* com 8 prótons no seu núcleo. Portanto, do ponto de vista químico, todos esses átomos são representativos do elemento químico oxigênio. Esses átomos teriam o mesmo número atômico ($Z = 8$), mas números de massa diferentes: $A = 16, 17$ e 18 .

Átomos de um *mesmo elemento*, ou seja, de mesmo número atômico, mas números de massa diferentes são chamados de isótopos. O fenômeno da isotopia foi descoberto por Soddy somente em 1913. A natureza realmente fabricou três tipos de átomo do elemento oxigênio.

Para diferenciá-los, colocamos um índice superior à esquerda do símbolo do elemento químico: ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O . Na verdade, o fenômeno da isotopia é extremamente comum, e poucos são os elementos químicos (flúor, por exemplo) que só possuem um isótopo.

Agora já podemos entender por que as escalas de massa atômica dos físicos e dos químicos eram diferentes. Os químicos adotaram o elemento oxigênio como padrão ($m_{\text{O}} = 16$), enquanto os físicos adotaram o isótopo ^{16}O . Mas não é a mesma coisa? Não, não é. Pense no processo que os químicos usavam para determinar a massa atômica de um elemento. A partir de uma substância formada pelo elemento X e oxigênio, de fórmula química bem determinada, X_aO_b , procedia-se ao processo de análise e determinava-se a *massa de oxigênio* (M_{O}) e de X (M_{X}) contida na massa analisada da substância. A massa atômica do elemento X era então calculada, igualando-se a razão entre as massas à razão entre as massas atômicas:

$$M_{\text{X}} / M_{\text{O}} = (a m_{\text{X}} / b m_{\text{O}}) = (a m_{\text{X}} / 16 b) \quad (1).$$

Porém, a substância X_aO_b não é só formada pelo isótopo ^{16}O do elemento oxigênio; ela é certamente uma mistura de moléculas do tipo $\text{X}_a\ ^{16}\text{O}_b$, $\text{X}_a\ ^{17}\text{O}_b$ e $\text{X}_a\ ^{18}\text{O}_b$. A equação (1), usada pelos químicos, só estaria correta se todas as moléculas fossem do tipo $\text{X}_a\ ^{16}\text{O}_b$. Nesse caso, o oxigênio obtido no processo de análise conteria somente esse isótopo, e a massa M_{O} corresponderia somente a átomos desse isótopo, com $m_{\text{O}} = 16$.

Bem, parece que isto está começando a ficar complicado. Como saber quantas moléculas de cada tipo de X_aO_b estariam presentes na amostra analisada? Para isto eu precisaria saber quanto, de cada um dos isótopos do oxigênio, existe na amostra analisada. Bem, foi exatamente isso que os físicos fizeram. Para todos os elementos conhecidos, eles determinaram o que se denomina *abundância isotópica*, ou seja, a quantidade relativa de cada isótopo de um mesmo elemento. De que maneira isto pode ser feito?

Como não há maneira de distingui-los por meio de nenhuma propriedade química, o jeito é tentar usar alguma técnica que *distinga os átomos pelas suas massas*. Um modo extremamente elegante de fazer esta distinção é por meio da técnica de espectrometria de massas.

Eu vou explicar como esta técnica funciona, mas somente na última aula. No momento, só vou fornecer os resultados da aplicação dessa técnica para alguns elementos.

Tabela 12.1: Abundância relativa dos isótopos de alguns elementos.

Isótopo	Abundância (%)
Hidrogênio (^1H)	99,985
Hidrogênio (^2H)	0,015
Oxigênio (^{16}O)	99,762
Oxigênio (^{17}O)	0,038
Oxigênio (^{18}O)	0,200
Cloro (^{35}Cl)	75,77
Cloro (^{37}Cl)	24,23



ATIVIDADE

1. Verificando a diferença

A partir dos dados da **Tabela 12.1**, você conseguiria entender por que as massas atômicas nas escalas química e física não diferem muito?

RESPOSTA COMENTADA

No caso dos elementos hidrogênio e oxigênio, há predominância de um dos isótopos; logo, a massa atômica média será quase igual à massa desse isótopo.

$$\text{Hidrogênio: } \frac{99,985 \times 1 + 0,015 \times 2}{100}$$

No caso do cloro, há quantidades apreciáveis dos isótopos 35 e 37. No entanto, como seus valores são relativamente próximos (35 e 37), a média ficará relativamente próxima de cada um dos valores.

$$\text{Cloro: } \frac{75,77 \times 35 + 24,23 \times 37}{100}$$

Vale notar, entretanto, que não ficará tão próxima quanto nos casos anteriores.

Na Tabela 12.1, vemos que para cada 100 átomos de oxigênio 99,985 são do isótopo ^{16}O . Mas isso é muito estranho. Como pode haver um número *não-inteiro* de átomos? Não pode, é claro. Este número não é inteiro porque ele representa *a média de um grande número de medidas, com diferentes amostras de oxigênio*. Para determinar as abundâncias, é necessário fazer-se um grande número de medidas porque não há como garantir que o *número de isótopos de mesma massa seja igual em todas as amostras de oxigênio*. E isto vale para qualquer outro elemento químico.

Uma vez estabelecido que a abundância isotópica do ^{16}O é igual a 99,985%, podemos dizer que numa massa qualquer de oxigênio, M_{O} , somente uma parte dela, mais precisamente $0,99985 \times M_{\text{O}}$, é devida àquele isótopo. Assim, se substituirmos essa massa na equação (1), obteremos a massa atômica do elemento X na escala física, em que o padrão é o isótopo ^{16}O :

$$(M_{\text{X}}/0,99985 M_{\text{O}}) = (a m_{\text{X}}/16 b) \quad (2).$$



Agora, atenção! Se o elemento X também possuir diferentes isótopos, teremos de levar isso em consideração e determinar a massa atômica para cada diferente isótopo.



ATIVIDADE

2. Equação para isótopos do cloro

Para os isótopos do cloro, cujas abundâncias são dadas na Tabela 12.1, como ficaria a equação (2)?

RESPOSTA COMENTADA

$(M_{\text{Cl}}/0,99985 M_{\text{O}}) = (a m_{\text{Cl}}/16 b)$. No entanto, a massa atômica assim calculada é na verdade uma média ponderada dos valores dos isótopos 35 e 37, ou seja, $M_{\text{Cl}} = 0,7577 M_{\text{Cl}}(35) + 0,2423 M_{\text{Cl}}(37)$.

Muito bem, já entendemos a origem da diferença dos valores de massa atômica nas escalas física e química. Mas qual delas usar? Em 1961, para resolver definitivamente esse problema, químicos e físicos concordaram em tomar como *padrão o isótopo ^{12}C* do átomo de carbono, ao qual foi atribuído o valor de massa atômica *exatamente igual a 12*. Dessa forma, as escalas física e química de massa atômica foram unificadas. As massas atômicas encontradas em qualquer tabela publicada depois daquela data referem-se ao padrão ^{12}C .

Resolvida essa diferença, temos ainda um outro problema. Como a maioria dos elementos químicos possui mais de um isótopo, para cada um deles teremos uma massa atômica própria. Porém, isso é pouco prático e foge à idéia original de Dalton, que era a de associar, a cada elemento, uma massa atômica própria. Mas isso é ainda possível porque podemos determinar a massa atômica de qualquer isótopo do elemento e a sua respectiva abundância isotópica.

Por exemplo, as massas atômicas dos isótopos ^{35}Cl e ^{37}Cl do elemento cloro foram determinadas em relação ao padrão ^{12}C e valem respectivamente 34,968852721 e 36,96590262. Considerando as abundâncias relativas dadas na **Tabela 12.1**, podemos calcular uma massa atômica média, ponderada pelas abundâncias relativas:

$$m_{\text{Cl}} = (34,968852721) \times (0,7577) + (36,96590262) \times (0,2423),$$

ou seja, $m_{\text{Cl}} = 35,4527$.



ATIVIDADE

3. Massa atômica do hidrogênio

Sabendo que as massas atômicas dos isótopos ^1H e ^2H do elemento hidrogênio, na escala atual, valem 1,007825035 e 2,014101779, e usando as abundâncias relativas na **Tabela 12.1**, determine a massa atômica do elemento hidrogênio em relação ao padrão ^{12}C . O isótopo ^2H é também chamado de deutério.

RESPOSTA

$$M_{\text{H}} = (1,007825035) \times (0,99985) + (2,014101779) \times (0,00015) = 1,0079.$$

Os valores de massas atômicas que aparecem nas tabelas modernas (após 1961) correspondem aos valores médios das massas atômicas dos possíveis isótopos de cada elemento. Assim, se você procurar pela massa atômica do elemento cloro, o valor indicado na tabela será igual a 35,4527. Alguns valores são mostrados na tabela a seguir. Compare o valor encontrado na Atividade 3, para a massa atômica do hidrogênio, com o da **Tabela 12.2**.

Tabela 12.2: Massa atômica de alguns elementos

H 1,00794							He 4,002602
Li 6,941	Be 9,012182	B 10,811	C 12,0107	N 14,00674	O 15,9994	F 18,9984	Ne 20,1797

O conceito de mol

Muito bem, parece que finalmente conseguimos atingir o nosso objetivo de associar uma massa a cada átomo de um elemento químico. De acordo com a **Tabela 12.2**, temos então que a massa de um átomo de lítio vale 6,941, a de um átomo de boro vale 10,811 etc. Mas 6,941 o quê? Quilogramas? Gramas? Miligramas? Já sabemos, da Aula 2, que toda grandeza deve ser expressa por um número e uma unidade. Qual das unidades seria a mais apropriada? Nenhuma delas, é claro, porque um átomo é algo muito leve para ter uma massa de até mesmo 6,941 microgramas. E agora?

A primeira coisa a notar é que os números da tabela representam massas relativas. Por essa razão eles não têm unidades. Podemos resolver esse problema inventando *uma unidade atômica de massa (u.m.a.)*. Lembre-se de que o padrão para determinar as massas atômicas da **Tabela 12.2** é o isótopo ^{12}C do átomo de carbono, ao qual foi atribuído o valor $m_{\text{C}} = 12$. Assim, podemos definir *a unidade de massa atômica como sendo 1/12 da massa daquele isótopo*. Usando a unidade assim definida, podemos dizer que a massa atômica de um átomo de lítio vale 6,841 u.m.a, a do neônio 20,1797 u.m.a, e assim por diante.

Embora não possamos medir a massa de um átomo, é evidente que podemos determinar a massa de um *grande número deles*. Afinal, é isso que fazemos quando usamos uma balança para determinar a massa de qualquer objeto, não é? Se pudéssemos determinar *a massa de um mesmo número de átomos* de dois elementos quaisquer, poderíamos compará-las. O problema é como garantir que as amostras que vamos usar terão o *mesmo número de átomos dos dois elementos*. Bem, se acreditarmos em Avogadro, isso é possível.

Segundo a hipótese dele, volumes iguais de gases, nas mesmas condições de temperatura e pressão, contêm o mesmo número de “partículas” (átomos ou moléculas). Não sabemos ainda como esse número foi determinado, mas sabemos que ele é muito grande e vamos representá-lo por N_A . Se tomarmos esse número como referência, poderemos comparar massas de diferentes átomos. Entretanto, podemos fazer ainda melhor, quer ver?

Sabemos que a escala de massas atômicas está toda baseada no fato de que a massa do isótopo ^{12}C do átomo de carbono vale 12 u.m.a . Podemos, então, definir que a *massa de N_A átomos de ^{12}C* (um número muito grande de átomos) *vale exatamente 12g*. Isto é equivalente a dizer que:

$$N_A \times 12 \text{ u.m.a} = 12\text{g}. \quad (3).$$

Da equação (3) podemos dizer que:

$$1 \text{ u.m.a} = 1\text{g}/N_A \quad (4).$$

Essa coisa toda está começando a melhorar. Como todas as outras massas atômicas estão referenciadas à do isótopo ^{12}C , sabemos que, por exemplo, a massa atômica de um átomo de lítio vale $6,841 \text{ u.m.a}$, a do neônio $20,1797 \text{ u.m.a}$, e assim por diante. Então, eu pergunto: qual seria a massa de N_A átomos de lítio? E de N_A átomos de neônio? Fácil:

$$\text{Li: } N_A \times 6,841 \text{ u.m.a} = N_A \times 6,841 (1\text{g}/N_A) = 6,841\text{g}.$$

$$\text{Ne: } N_A \times 20,1797 \text{ u.m.a} = N_A \times 20,1797 (1\text{g}/N_A) = 20,1797\text{g}.$$

Creio que não é difícil perceber que a *massa, em gramas*, de N_A átomos de qualquer elemento, é *numericamente igual a sua massa atômica*.

Quando queremos nos referir a um conjunto de 12 “objetos” de mesma natureza – bananas, laranjas, cadeiras, carros, enfim, qualquer coisa que possa ser contabilizada –, usamos a palavra *dúzia*, ou seja, uma dúzia representa um conjunto de 12 “objetos”. De maneira análoga, podemos chamar de *mol um conjunto de N_A átomos ou moléculas*:

$$1 \text{ mol} \equiv N_A \text{ átomos ou moléculas.} \quad (5)$$

Usando essa definição, podemos dizer que a massa de 1 mol de átomos de ^{12}C vale 12g. Analogamente, podemos dizer que 14,0067 representa a massa atômica média (considerando todos os possíveis isótopos) do átomo de nitrogênio, e que 14,00674g é a massa média de 1 mol de átomos de nitrogênio. Essas informações aparecem nas tabelas periódicas juntamente com outras propriedades dos elementos. Um exemplo típico é mostrado a seguir, para o átomo de magnésio.

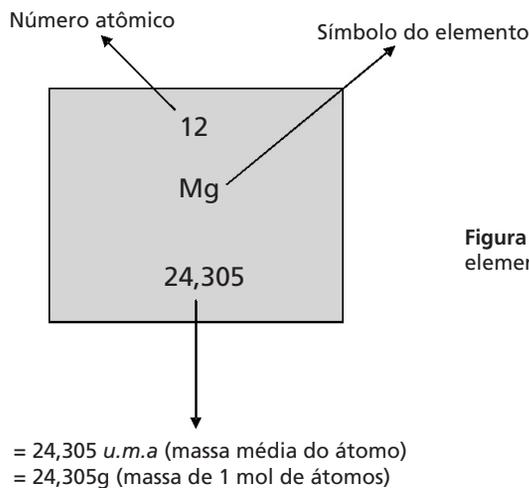
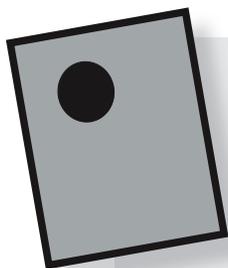


Figura 12.4: Representação de um elemento na tabela periódica.

Podemos estender essas idéias também para moléculas. Por exemplo, a fórmula química da molécula de hidrogênio é H_2 . Portanto, a massa de uma molécula de hidrogênio vale $2 \times 1,00794 = 2,01588 \text{ u.m.a}$. Logo, a massa de 1 mol de H_2 vale 2,01588g. A massa equivalente a 1 mol de qualquer molécula é também chamada de *massa molecular*.



ATIVIDADE

4. Massas moleculares

Dadas as fórmulas químicas a seguir, determine as massas moleculares:

a. HCl; b. H₂O; c. NH₃; d. CH₄;

RESPOSTA

$$a. M(\text{HCl}) = 1,00794 + 35,4527 = 36,46064$$

$$b. M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 1,00794 + 15,9994 = 18,01528$$

$$c. M(\text{NH}_3) = 3 \times 1,00794 + 14,00674 = 17,03056$$

$$d. M(\text{CH}_4) = 4 \times 1,00794 + 12,0107 = 16,04246$$

Agora, o mais interessante de tudo. Se descobrirmos uma maneira de determinar o número de Avogadro, poderemos calcular a massa de um único átomo ou de uma única molécula. Claro está que essas massas serão relativas à massa de um átomo do isótopo ¹²C do carbono. Porém, esta é a mesma situação que encontramos no nosso mundo macroscópico. Sua massa vale 65kg em referência à de um objeto padrão, de massa 1kg, depositado no BIPM, na França.

Existem vários procedimentos experimentais para determinar este número, mas não vamos discuti-los agora. O valor atualmente aceito para este número é de $6,0221499 \times 10^{23}/\text{mol}$, mas em nossos cálculos usaremos sempre $N_A = 6,022 \times 10^{23}/\text{mol}$.



ATIVIDADES

5. Massa do átomo de carbono

Calcule a massa, em gramas, de um átomo de carbono.

RESPOSTA COMENTADA

A massa de 1 mol de carbono vale 12,01g. Mas 1 mol de carbono contém $6,022 \times 10^{23}$ átomos. Logo, a massa de um único átomo será igual a $(12,01/6,022 \times 10^{23}) \text{ g} = 1,994 \times 10^{-23} \text{ g}$.

6. Massa da molécula de água

Calcule a massa, em gramas, de $2,5 \times 10^9$ moléculas de água (H_2O).

RESPOSTA COMENTADA

Primeiro, temos de achar a massa de 1 mol (N_A moléculas) de água. Como sua fórmula química é H_2O , a massa de um mol de água será: $2 \times 1,00794 + 15,9994 = 18,01528g$. A massa de uma molécula será igual a $(18,01528/N_A)$ g e a do número de moléculas pedidas será igual a $(18,01528/N_A) \times 2,5 \times 10^9 = 7,5 \times 10^{-14}$ g.

MENDELEEV E A TABELA PERIÓDICA

O problema de *classificar* as substâncias químicas, em função de suas propriedades e composição química, foi sempre de relevância central para a Química. Vários ilustres pesquisadores dedicaram grande parte das suas pesquisas a este tema, sem que nenhum sistema classificatório, satisfatório e suficientemente geral fosse gerado. Entretanto, das várias tentativas de classificação foram surgindo alguns conceitos que se tornaram importantes para o trabalho de Dmitri Mendeleev. Um desses conceitos é o de série homóloga.

A idéia de série homóloga surgiu com Gerhard, em 1842. Segundo ele, substâncias de uma série homóloga *diferem* de um grupamento CH_2 na sua composição química e, em conseqüência disso, os membros da série podem ser expressos por meio de uma fórmula química geral. Por exemplo, hoje sabemos que os alcanos lineares formam uma série homóloga, de fórmula geral C_nH_{2n+2} . As substâncias de uma série homóloga apresentavam propriedades químicas similares. Além disso, era curioso, para a época, o fato de a diferença nos valores de algumas propriedades físicas, tais como ponto de fusão e de ebulição, para dois membros vizinhos na série ser mais ou menos constante.

Essa relação entre as propriedades físicas de substâncias de uma série homóloga foi também observada por Mendeleev, em 1861, enquanto escrevia seu livro de Química. Entretanto, ele foi mais além. Tendo participado do congresso de Kalshure, Mendeleev já dispunha de um conjunto único de massas atômicas internacionalmente aceitas (graças a Avogadro e Cannizzaro). Assim, as *massas das moléculas* podiam ser também calculadas, para todos os membros de uma série homóloga. E, ao fazer isto, Mendeleev observou que aquela mesma relação existia entre as *propriedades físicas e as massas das moléculas das substâncias*. Diante disto, colocou-se a seguinte pergunta: *não poderia existir também uma relação análoga entre massas atômicas e as propriedades dos elementos?*

Durante alguns anos, Mendeleev trabalhou arduamente para responder a essa pergunta. Finalmente, em 1869, apresentou o resultado de seu trabalho num congresso da Academia Russa de Química. Dispondo os elementos até então conhecidos em ordem crescente de massa atômica, e simultaneamente tentando grupá-los em função das suas similaridades químicas, ele descobriu uma dependência periódica entre propriedades dos elementos e suas massas atômicas. Essa forma de classificar os elementos químicos deu origem à tabela periódica dos elementos.

A primeira tabela periódica elaborada por Mendeleev, mostrada a seguir, não tinha ainda o aspecto das tabelas atuais, mas indicava claramente a dependência periódica entre propriedades dos elementos e suas massas atômicas. Ao contrário das tabelas atuais, Mendeleev dispôs os elementos verticalmente, em ordem crescente de massa atômica, mas de forma que os elementos com propriedades similares ficassem numa mesma linha.

Tabela 12.3: Tabela periódica de Mendeleev

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 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 = 35,5	Br = 80	J = 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?		

Evidentemente, há várias imprecisões nesta tabela, algumas corrigidas em versões posteriores. Por exemplo, o elemento urânio, representado pelo símbolo *Ur* na tabela, não está na sua posição correta e sua massa atômica, na verdade, é bem maior do que o indicado na tabela. O elemento que deveria estar entre os elementos cádmio (Cd) e estanho (Sn) ao longo da coluna deveria ser o índio (In). Numa nova tabela, publicada em 1871, Mendeleev corretamente colocou o elemento In naquela posição.

Independentemente das várias imperfeições, essa tabela representava um enorme avanço com relação a todas as tentativas anteriores de qualquer tipo de classificação. Além da sua clareza e consistência, o esquema de classificação adotado por Mendeleev mostrou-se com enorme poder de previsão.

Os pontos de interrogação na tabela indicavam a provável existência de elementos ainda não descobertos, ou mesmo de elementos cujas massas atômicas deveriam estar erradas. Várias dessas previsões foram posteriormente confirmadas. Por exemplo, Mendeleev previu a

existência de um elemento, com propriedades similares à do alumínio (Al) e massa atômica igual 68. Este elemento, hoje conhecido como gálio (Ga), com massa atômica igual a 70, foi descoberto em 1875. Segundo a tabela, deveria também existir um elemento, com propriedades similares ao silício (Si) e massa atômica igual a 70. Esse é o elemento germânio (Ge), com massa atômica igual a 73, descoberto em 1886.

Por outro lado, não havia como prever a existência dos elementos nobres (He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn), ainda desconhecidos na época em que Mendeleev construiu a sua tabela.

Na próxima aula voltaremos a discutir a tabela periódica, procurando fazer uma ligação entre a construção puramente empírica de Mendeleev e aquela baseada no modelo quântico de átomo, discutido na aula anterior.

A VERSÃO MODERNA DA TABELA PERIÓDICA

Você certamente já consultou uma tabela periódica moderna e sabe que ela difere bastante das tabelas de Mendeleev. Na sua forma atual, as linhas da tabela periódica de Mendeleev viraram colunas, e vice-versa. Assim sendo, os elementos que apresentam propriedades químicas similares estão dispostos em colunas e formam as *famílias* dos elementos químicos. Por outro lado, os períodos da tabela de Mendeleev correspondem às linhas da nova tabela.

Há ainda muitos outros elementos que não constavam das tabelas de Mendeleev, além de um número maior de informações sobre cada um dos elementos. Entretanto, há também uma outra diferença, de grande importância. Lembre-se de que Mendeleev montou a sua tabela ordenando os elementos em ordem crescente de *massa atômica* e procurando manter, em uma mesma linha da tabela, os elementos com propriedades químicas semelhantes.

Muito bem. Pegue uma tabela periódica moderna e veja se a ordenação dos elementos segue uma ordem crescente das massas atômicas. Sim? Não? Se você tiver paciência e examinar a tabela com o devido cuidado, vai achar que logo no início do terceiro período ocorre uma primeira inversão: Na (22,9898), Mg (24,3132), Al (26,9815). Existem outras, tente achá-las. Bem, se os elementos não estão mais sendo ordenados pelo valor da massa atômica, segundo qual critério os elementos são organizados na tabela periódica moderna?

Entre as várias informações contidas na tabela, está um número inteiro que, dependendo da tabela, pode estar situado acima do símbolo do elemento ou no canto superior direito da célula que contém o símbolo do elemento. Esse número cresce da esquerda para a direita, acompanhando a disposição dos elementos ao longo dos períodos. Qual seria o significado desse número? Essa pergunta pode lhe parecer ridícula. Afinal, todo mundo sabe que ele representa o número atômico (Z) do elemento, ou seja, o número de prótons contidos no núcleo atômico do elemento.

Bem, você sabe porque leu em algum lugar ou alguém lhe disse (aliás, eu lhe dei essa informação em aulas passadas). Porém, você sabe me dizer como os cientistas determinaram o número de prótons que devem existir no núcleo atômico de cada elemento? Eu sou capaz de apostar que você não sabe dizer como isso foi feito. Tudo bem, não se preocupe. Vou lhe contar.

O que hoje nos parece óbvio não era nada óbvio na época em que Bohr e outros cientistas tentavam desvendar a estrutura eletrônica dos átomos. Por exemplo, o simples fato de o hidrogênio ser o elemento mais leve conhecido não nos permite concluir que seu átomo seja formado por somente um próton e um elétron. Na verdade, um ano antes (1912) de publicar seu famoso trabalho sobre a constituição dos átomos, Bohr, numa carta a Rutherford, na qual descrevia o progresso do seu trabalho, mencionava que "o número de elétrons nos átomos de hidrogênio e de hélio, (...) parece aproximar-se mais, respectivamente, de 1 e 2...". Evidentemente, isto implicava que as cargas nucleares, que hoje chamamos de número atômico, seriam 1 e 2, respectivamente.

Na suposição de que o átomo de hidrogênio possuía só um elétron e, portanto, só um próton ($Z = 1$), Bohr conseguiu brilhantemente explicar o espectro do átomo de hidrogênio. Além disso, adaptando a sua fórmula para qualquer átomo monoelétrônico, ele calculou, com muito boa precisão, o que seria o espectro do elemento hélio ionizado (He^+), supondo a carga nuclear desse elemento igual a 2.

No seu segundo trabalho, no qual tentava descrever a constituição dos átomos com poucos elétrons, Bohr *supôs que o número de elétrons existentes no átomo seria igual ao número indicativo da posição do elemento correspondente na série de elementos dispostos por ordem crescente das massas atômicas*. É evidente que Bohr estava se referindo à posição do elemento na tabela periódica. Sem dúvida, essa suposição

estava apoiada nos excelentes resultados obtidos nos cálculos dos espectros atômicos do átomo de hidrogênio e do hélio ionizado.

Infelizmente, como já vimos, seu modelo não funcionava para átomos com mais de um elétron. E como não eram conhecidos os espectros de outros íons com somente um elétron (Li^{2+} , Be^{3+} etc.), a idéia de que o número indicativo da posição do elemento na tabela periódica seria igual ao número de elétrons, ou de prótons, *não* podia ser generalizada.

Apesar disso, Bohr continuou seu trabalho, na tentativa de descrever como os elétrons se distribuiriam em torno do núcleo atômico, supondo a validade da sua hipótese, sobre o número de elétrons de cada elemento. A partir de cálculos bastante aproximados, Bohr acabou por concluir que a estabilidade de uma determinada órbita definia o número máximo de elétrons que ela poderia comportar. Essa análise da estabilidade das órbitas lhe permitiu concluir que os elétrons estariam distribuídos em camadas em torno do núcleo, cada uma delas contendo um número máximo de elétrons. Cada camada seria caracterizada pelo valor do número quântico n e pelo número máximo de elétrons que ela poderia acomodar.

Bohr tinha plena consciência de que o processo por ele utilizado, para chegar a sua distribuição em camadas, era bastante empírico. Por outro lado, sua forma de distribuir os elétrons em camadas ajudava a entender a periodicidade dos elementos e a diferença de comportamento químico, entre outras coisas.

Moseley e os espectros atômicos na região de raios X

Entre 1913 e 1914, ou seja, logo após a publicação dos trabalhos de Bohr, Moseley realizou uma série de estudos espectroscópicos, de extrema beleza e de grande importância para o nosso conhecimento da estrutura eletrônica dos átomos. Ao contrário da maioria dos espectroscopistas, que concentrava esforços em interpretar os espectros atômicos na região do visível, Moseley resolveu analisar os espectros atômicos na região de raios X.

Como já sabemos (ver Aula 9), os raios X têm alta energia (e portanto alta frequência, uma vez que $E = h\nu$) e pequeno comprimento de onda. Portanto, para que um átomo *emita* radiação, de frequência ν_{fi} ,

nessa região do espectro eletromagnético, a energia de transição, ΔE_f , deve ser bastante grande, já que:

$$\nu_f = (E_f - E_i)/h = \Delta E_f / h \quad (6).$$

Isso significa também dizer que, para que ele emita radiação dessa frequência, o átomo precisa ser colocado num estado altamente excitado. Em outras palavras, ele precisa *absorver* uma grande quantidade de energia para ser colocado em um estado altamente excitado, a partir do qual *emitiria* radiação de alta frequência, ao retornar ao estado fundamental.

Moseley fez incidir radiação de alta energia sobre amostras de diferentes elementos e observou o espectro de emissão, na região dos raios X. Para sua surpresa, contrariamente à complexidade dos espectros atômicos (veja <http://jersey.uoregon.edu/vlab/elements/Elements.html>) na região do visível, ele descobriu que os espectros, na região dos raios X, eram extremamente simples. Na **Figura 12.4** mostramos os espectros observados por Moseley, para vários elementos, na região de raios X.

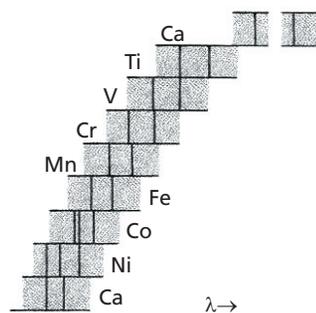


Figura 12.5: Espectro de alguns elementos, na região de raios X.

Entretanto, Moseley não se limitou a observar e reportar seus resultados. Foi bem além e procurou uma forma de interpretá-los, usando o modelo de distribuição em camadas, proposto por Bohr. A **Figura 12.5** ilustra o modelo de camadas de Bohr, para um átomo polieletrônico, em que são mostradas as primeiras quatro camadas. Vejamos como Moseley, usando esse modelo, foi capaz não só de explicar os espectros de raios X como também de contribuir, de forma brilhante, para o nosso entendimento da estrutura eletrônica dos átomos.

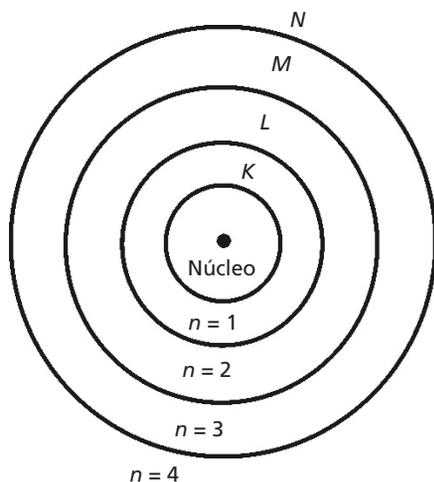
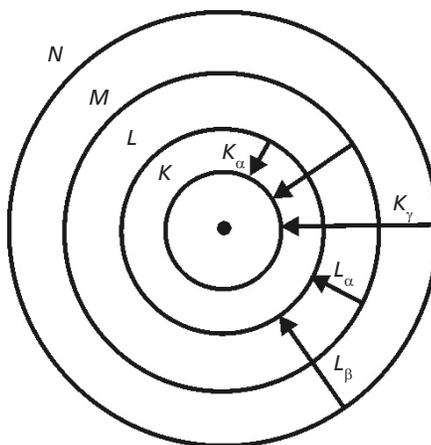


Figura 12.6: Modelo de camadas de Bohr.

Imaginemos agora esse átomo polieletrônico sendo atingido por radiação eletromagnética de alta energia, capaz de remover completamente do átomo (ou seja, de ionizá-lo) um elétron fortemente ligado, ou seja, um elétron da primeira “órbita” ($n = 1$, camada K). Isso feito, esta órbita ($n = 1$) ficaria deficiente de um elétron e conseqüentemente instável. O lugar desse elétron ejetado do átomo poderia ser ocupado por um outro elétron do átomo, por exemplo, da camada com $n = 2$ (camada L), da camada com $n = 3$ (camada M), ou mesmo da camada N ($n = 4$). Essas transições, designadas K_α , K_β e K_γ , estão indicadas na Figura 12.7.

Figura 12.7: Transições responsáveis pelo espectro na região de raios X.



Porém, a passagem de um elétron da camada L para a K deve ser acompanhada da emissão de radiação eletromagnética de frequência igual a:

$$\nu_\alpha = (E_2 - E_1)/h \quad (7).$$

O cálculo dessa frequência exige o conhecimento do valor das energias, E_2 e E_1 , do átomo polieletrônico, algo desconhecido na época. Entretanto, Moseley percebeu que poderia usar um modelo aproximado, derivado da teoria de Bohr, ao ignorar os demais elétrons da camada L e também os elétrons de todas as outras camadas com $n > 2$.

Com esse modelo aproximado, Moseley imaginou que o processo de transição do elétron, da camada L para a camada K, seria idêntico ao que ocorreria num átomo hidrogenóide, mas sob a ação de uma carga nuclear efetiva (Q), que dependeria do elemento sendo analisado. Por que uma carga nuclear efetiva?

Bem, Moseley parecia acreditar no modelo de camadas, mas não tinha como saber ao certo quantos elétrons havia em cada camada. Como já mencionei, Bohr tinha proposto um número máximo de elétrons para cada camada, mas não podia justificar plenamente seus resultados. Assim, embora o processo tivesse sido iniciado com a remoção de um elétron da camada K, Moseley não sabia dizer quantos elétrons ainda restavam naquela camada. Porém, ele sabia que os elétrons restantes da camada K estariam muito mais próximos do núcleo atômico do que aquele da camada L, efetuando a transição.

Você certamente já se viu diante da situação de tentar assistir, por exemplo, a um jogo de futebol com um bando de gente na sua frente. Você acaba não conseguindo ver o campo todo, devido à *barreira* (ou *blindagem*) que as pessoas, à sua frente, exercem no seu campo visual. Moseley imaginou que algo parecido aconteceria com aquele elétron da camada L. Os elétrons restantes da camada K blindariam o núcleo e o impediriam de “ver” toda a carga do núcleo. Dessa forma, o elétron L sentiria uma carga *nuclear efetiva igual à carga real do núcleo (número de prótons) menos a carga devida a cada elétron restante na camada K*.

Segundo esse modelo aproximado, poderíamos calcular a frequência ν_α , substituindo na equação (7) os valores de E_2 e E_1 pelos valores dados pelo modelo atômico de Bohr, substituindo a carga do núcleo por Q , a carga efetiva:

$$\nu_\alpha = C Q^2 \left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right] \quad (8),$$

em que, na constante C , juntamos várias outras constantes de valores conhecidos (c , m_e , h etc.). Como, para a transição K_α , $n_f = 1$ e $n_i = 2$, temos que:

$$\nu_{K\alpha} = (3/4) C Q^2 \quad (9).$$

Extraindo a raiz quadrada de ambos os termos de (9), obtemos:

$$\sqrt{\nu_{K\alpha}} = \sqrt{(3/4) C Q^2} = D Q \quad (10)$$

A equação (10), embora aproximada, claramente nos diz que a raiz quadrada de $\nu_{K\alpha}$ é uma *função linear da carga efetiva do núcleo*.

Por que linear? Bem, tente fazer a representação gráfica desta função, dando valores a Q e calculando o valor resultante para a raiz de $v_{K\alpha}$. Ao fazer isso, você verá que, ao unir os pontos calculados, eles estarão todos sobre uma linha reta. Por isso, dizemos que a equação (10) expressa uma relação linear. Ah! Lembre-se de que D é uma constante e que, para verificar se a relação é linear, você pode atribuir a ela qualquer valor.

A equação (9) também nos diz que se medirmos $v_{K\alpha}$ para um elemento qualquer, poderemos determinar sua carga nuclear efetiva! Mas o que Moseley fez foi exatamente medir $v_{K\alpha}$ para vários elementos, como mostramos na **Figura 12.5**. De posse dos seus resultados experimentais e da expressão (10), resultante da sua análise teórica, Moseley resolveu fazer um gráfico dos seus valores de $\sqrt{v_{K\alpha}}$ em função do número que indicava a posição do elemento da tabela periódica. Este gráfico está mostrado na **Figura 12.8**.

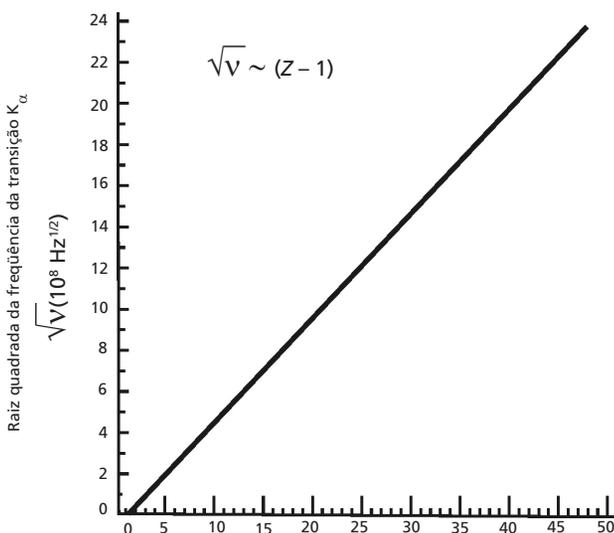


Figura 12.8: Variação do valor da raiz quadrada da transição K_{α} com o número atômico (Z).

Essa beleza de gráfico levou Moseley a concluir que ele havia obtido “a prova de que existe no átomo uma quantidade fundamental, que aumenta em intervalos regulares, à medida que passamos de um átomo a outro na tabela periódica. Essa quantidade só pode ser a carga do núcleo atômico”, concluiu Moseley. Em outras palavras, o número indicativo da posição do elemento na tabela periódica representa, na verdade, a carga nuclear do átomo do elemento, ou seja, o seu número atômico (Z). O gráfico de Moseley representava, portanto, a variação de $\sqrt{v_{K\alpha}}$ com a carga nuclear do átomo.

Há ainda mais conclusões importantes a serem tiradas do trabalho de Moseley. Lembre-se de que, segundo sua análise teórica, para uma transição do tipo K_{α} , a carga nuclear efetiva deveria ser igual à carga real do núcleo menos o número de elétrons restantes na camada K. Da equação (10), a frequência $\nu_{K\alpha}$ só pode ser nula se a carga efetiva, Q , for nula. Mas, do gráfico da **Figura 12.8**, quando se verifica $\nu_{K\alpha} = 0$, implica que $Z = 1$, ou $Z - 1 = 0$. Isto implica dizer que, para transições do tipo K_{α} , a carga nuclear efetiva tem de ser igual a $(Z - 1)$. Mas, por definição, a carga nuclear efetiva é igual à carga real menos o número de elétrons restantes na camada K. Ora, como no início do processo um dos elétrons dessa camada foi retirado, a camada K só pode acomodar dois elétrons!

Moseley repetiu esse mesmo procedimento para as transições do tipo L_{α} . Nesse caso, um elétron é removido da camada L, e seu lugar é ocupado por elétrons oriundos da camada M (ver **Figura 12.7**). Seu gráfico, de $\sqrt{\nu_{L\alpha}}$ em função de Z , está mostrado na **Figura 12.9**. Novamente, uma relação perfeitamente linear foi obtida por Moseley.

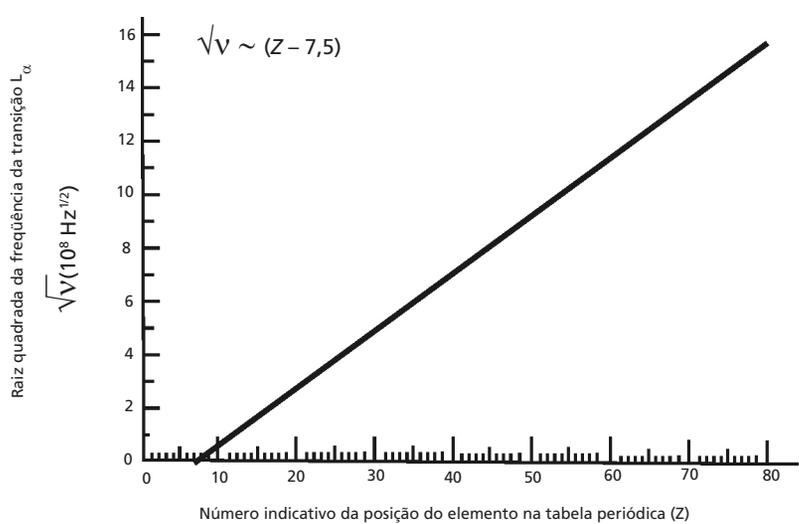


Figura 12.9: Variação do valor da raiz quadrada da transição L_{α} com o número atômico (Z).

Neste caso, para $\nu_{L\alpha} = 0$, $Z \cong 7,5$, ou $Z - 7,5 = 0$. Portanto, para as transições do tipo L_{α} , a carga nuclear efetiva deveria ser igual a $Z - 7,5$. Lembre que não só os elétrons restantes na camada L, como também os dois elétrons da camada K, vão atuar na blindagem do núcleo. É claro que o número 7,5 resulta de imprecisões nas medidas, já que não existe

meio elétron. Os resultados de Moseley indicavam que de 7 a 8 elétrons das camadas K e L juntas estariam participando da blindagem do núcleo. Ou ainda que as duas camadas juntas deveriam conter de 8 a 9 elétrons. Como a camada K parecia conter somente 2 elétrons, os resultados de Moseley sugeriam que *a camada L deveria conter de 6 a 7 elétrons*.

Em resumo, os trabalhos de Moseley comprovaram, de forma definitiva, *que o número indicativo da posição do elemento químico na tabela periódica (o número atômico) é igual à sua carga nuclear*. Além disso, seus trabalhos deram grande suporte à idéia de Bohr de que os elétrons estariam distribuídos em camadas em torno do núcleo atômico, e que deveria existir um número máximo de elétrons em cada camada. Hoje sabemos que os elétrons não estão distribuídos em camadas, a uma distância fixa do núcleo, mas que se deslocam por todo o volume do átomo. Dependendo da sua energia, eles terão maior ou menor probabilidade de serem encontrados em regiões mais próximas ou mais distantes do núcleo (ver distribuições radiais, Aula 10).

O brilhante trabalho de Moseley foi bruscamente interrompido, devido à sua convocação para combater na Primeira Guerra Mundial, quando veio a falecer. Sua análise teórica, embora baseada num modelo incorreto (o modelo de Bohr), sabemos hoje estar qualitativamente correta. Isso significa dizer que os espectros por ele observados têm sua origem numa reestruturação interna da distribuição eletrônica, após a retirada de um elétron fortemente ligado ao núcleo atômico.

As tabelas periódicas modernas estão, portanto, organizadas *em ordem crescente do número atômico* dos elementos, e não mais pela ordem de massas atômicas, mantendo-se numa mesma coluna os elementos com propriedades químicas similares.

Para finalizar esta aula, uma curiosidade: quando descobriu a isotopia, em 1913, Soddy se perguntou como deveria colocar essas espécies na tabela periódica, ainda organizada em ordem crescente das massas atômicas. Elas tinham massas atômicas diferentes, mas como representavam um mesmo elemento químico, Soddy achou mais razoável que elas ficassem no *mesmo lugar* na tabela periódica. Daí o nome *isótopo* que, em grego, significa *no mesmo lugar*.

Tabela de Mendeleev

Comparando com a tabela atual, aponte quatro outras incorreções na tabela de Mendeleev.

RESPOSTA COMENTADA

O elemento tálio (Tl) aparece no lugar do frâncio (Fr) na linha que começa no lítio (Li). Cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e bário (Ba) não aparecem na mesma linha de berílio (Be) e magnésio (Mg). Mercúrio (Hg) não aparece na mesma linha de zinco (Zn) e Cádmio (Cd). Ouro (Au) não está na mesma linha que cobre (Cu) e prata (Ag).

RESUMO

Introduzimos vários novos conceitos de grande importância para a química. O conceito de *massa atômica* e de escalas de massas atômicas, proposto inicialmente por Dalton, acabou por conduzir ao mais importante sistema de classificação dos elementos químicos: *a tabela periódica*. Entretanto, para a consolidação do conceito de massa atômica, e para o estabelecimento de um conjunto único de valores, foi de fundamental importância a *hipótese de Avogadro*. Finalmente, as experiências de Moseley revelaram que o *número atômico* de um elemento representa a carga nuclear do átomo desse elemento e, portanto, o *número de elétrons* do elemento neutro.

Estrutura atômica e as propriedades dos elementos

AULA 13

Metas da aula

Discutir a estrutura da tabela periódica e a sua relação com a estrutura eletrônica dos elementos; relacionar a estrutura eletrônica dos elementos com propriedades tais como: potencial de ionização, afinidade eletrônica, raio atômico, caráter metálico; estabelecer uma relação entre a valência de um elemento e sua configuração eletrônica.

objetivos

Espera-se que, após estudar o conteúdo desta aula, você seja capaz de:

- determinar a configuração eletrônica associada ao estado de menor energia do átomo neutro e de seus íons;
- identificar a diferença entre os orbitais atômicos de um átomo neutro e os correspondentes dos seus íons;
- prever a variação do potencial de ionização dos átomos, ao longo da tabela periódica, em função das configurações eletrônicas;
- fazer previsões sobre a afinidade eletrônica dos elementos, em função das configurações eletrônicas;
- reconhecer como a valência de um elemento está ligada à sua configuração eletrônica e que fatores determinam a valência do elemento.

INTRODUÇÃO

Na Aula 11, desenvolvemos um *modelo aproximado* para descrever a estrutura eletrônica dos átomos, baseado na equação de Schrodinger. Esse modelo nos possibilitou, entre outras coisas, estabelecer, *ainda que de forma aproximada*, a maneira como os elétrons se distribuem em torno do núcleo atômico. A partir dessa informação e com o auxílio do *princípio da exclusão de Pauli*, fomos capazes de construir as *configurações eletrônicas* de todos os elementos da tabela periódica.

Descobrimos também que podíamos agrupar os átomos de acordo com as suas configurações eletrônicas, colocando, numa mesma linha, aqueles que possuem orbitais preenchidos com o maior valor do número quântico n . E, ao fazer isso, verificamos que esse procedimento acabava por agrupar os elementos de acordo com as suas propriedades químicas, tal como na tabela periódica. Na verdade, descobrimos ser possível *construir a tabela periódica a partir das configurações eletrônicas*.

Na Aula 12, discutimos o desenvolvimento de várias idéias e conceitos, que acabaram por conduzir à elaboração da tabela periódica, por Mendeleev. Como vimos, a construção da tabela foi feita de forma *totalmente empírica*, classificando os elementos em ordem crescente de massas atômicas, mas de forma a fazer com que os elementos químicos com propriedades similares ficassem em uma mesma linha. Em versões posteriores, os elementos com propriedades similares foram dispostos numa mesma coluna da tabela.

Após estudar o material das duas últimas aulas, creio que você irá concordar comigo que não estamos diante de uma pura coincidência. O fato de podermos construir a tabela periódica, a partir das configurações eletrônicas dos átomos dos elementos, é uma clara indicação de que *as propriedades de um elemento são definidas pela estrutura eletrônica do seu átomo*.

Nesta aula, veremos que as propriedades químicas (e físicas) de um elemento estão intimamente ligadas à estrutura eletrônica dos átomos. Vamos poder também entender como (e por quê) o valor de uma determinada propriedade (potencial de ionização, por exemplo) varia ao longo de uma família (coluna) e de um período (linha) da tabela periódica. Mais importante ainda, vamos começar a entender por que um átomo de carbono, por exemplo, pode se ligar a vários outros, enquanto o de hidrogênio só pode se ligar a um único outro átomo. Em outras palavras, vamos começar a entender como a *estrutura eletrônica* de um átomo pode definir a sua *capacidade de combinação* com outros átomos.

Gostaria de enfatizar, antes de prosseguir, que qualquer discussão com base no conceito de configuração eletrônica é essencialmente *qualitativa*. Isso significa dizer que estaremos preocupados em entender o *comportamento* de uma determinada propriedade dos elementos, ao longo de uma família ou período, mas sem nos preocuparmos em determinar o *valor* dessa propriedade. Por outro lado, gostaria também de lembrar que a Mecânica Quântica nos permite calcular, de forma rigorosa, o valor das propriedades de um elemento. Entretanto, esses cálculos fogem aos objetivos do nosso curso e não serão discutidos.

A ESTRUTURA DA TABELA PERIÓDICA

Antes de iniciar a nossa discussão sobre a possível relação entre a periodicidade das propriedades dos elementos e as configurações eletrônicas, vejamos como as tabelas modernas estão organizadas.

Na **Figura 13.1**, mostramos um exemplo de tabela periódica. Os elementos com propriedades semelhantes estão nas *colunas* da tabela e formam as famílias ou *grupos de elementos químicos*. As linhas horizontais formam os *períodos* da tabela e são numeradas, como já vimos, de acordo com o valor do maior número quântico n , que aparece na configuração eletrônica dos elementos do período.

Com relação aos grupos, há duas maneiras distintas de designá-los. Na primeira, os grupos são numerados, de 1 a 8, da esquerda para a direita, e cada número é acrescido da letra A ou B. Usando este sistema, os grupos designados pela letra A (1A-8A) formam os *grupos dos elementos principais*, enquanto os designados pela letra B formam os grupos dos *elementos de transição*. Os números podem ser arábicos ou romanos.

A outra maneira consiste em numerá-los seqüencialmente, da esquerda para a direita, de 1 a 18. Assim, o elemento sódio (Na), de acordo com a primeira convenção, pertence ao grupo 1A e ao terceiro período. Pela segunda convenção, ele é um elemento do grupo 1 e do terceiro período. Já o elemento mercúrio (Hg) pertence ao grupo 2B (sexto período), pela primeira convenção, ou ao grupo 12, pela segunda. Na discussão que se segue, *usaremos a segunda convenção*. Mais adiante, examinaremos em detalhe as principais características dos elementos de cada um dos 18 grupos.

A tabela periódica pode também ser dividida em várias regiões, de acordo com as propriedades dos elementos. Por exemplo, na **Figura 13.1**, as células dos elementos que se comportam como *metais*, têm as seguintes cores: rosa-claro, verde-claro, azul-claro, roxo-claro, roxo-escuro e amarelo-claro. Os elementos *não-metálicos* aparecem nas células de cores tijolo, azul-escuro e verde-escuro. À medida que passamos da esquerda para a direita, os elementos vão gradualmente perdendo seu caráter metálico. Na fronteira entre essas duas regiões da tabela periódica, existem alguns elementos que apresentam certas características de um metal e outras de um não-metal. Esses elementos são chamados coletivamente de *metalóides*. Na **Figura 13.1**, eles correspondem aos elementos das células rosa-escuras.

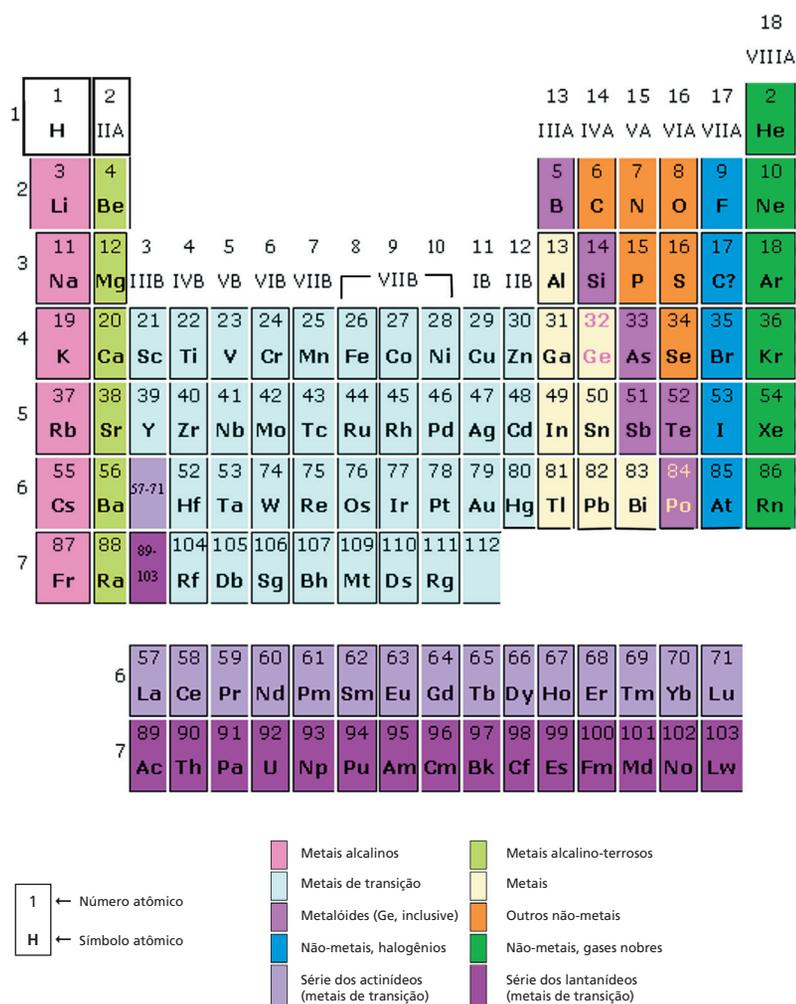


Figura 13.1: Tabela periódica dos elementos químicos.

Não sei se você reparou, mas há uma coisa fascinante, e aparentemente misteriosa, com relação à distribuição dos elementos pela tabela periódica. Todos os elementos *metálicos estão à esquerda e no meio* da tabela periódica, enquanto os *não-metálicos se situam à direita* da tabela. Convicções à parte, deve haver uma razão muito especial para este tipo de distribuição. Além disso, como não poderia deixar de ser, existe também uma turma em cima do muro, os *metalóides*, que se posicionam ao longo de uma banda diagonal, entre os metais e os não-metais. A beleza da análise microscópica que estamos desenvolvendo é que ela nos permite, entre muitas outras coisas, compreender a razão para tal distribuição e desfazer o aparente mistério.

Bem, falamos de metais, não-metais e metalóides. Mas o que realmente distingue os elementos dessas três categorias?

METAIS, NÃO-METAIS E METALÓIDES

Talvez você não saiba enumerar todas as propriedades que um elemento deve exibir para ser classificado como um *metal*. Por outro lado, certamente conhece algumas das propriedades dos metais, em função do seu contato direto e diário com muitos deles. Com exceção do mercúrio (Hg), que é líquido, todos os metais são sólidos em condições ambientes de temperatura e pressão (25°C e 1 atmosfera). Os metais *conduzem eletricidade*, têm *brilho característico* (brilho metálico), são *dúcteis* e *maleáveis*. Metais também podem formar *ligas*, que, como vimos na Aula 3, são soluções sólidas, de dois ou mais metais.

Um material é dúctil quando ele pode ser estirado em forma de fio ou tubo fino (*ducto* em latim quer dizer tubo). Um material maleável é aquele que pode ser laminado ou moldado em diferentes formas. Os fios elétricos da sua casa são todos de cobre, um metal bastante dúctil e excelente condutor de eletricidade. O alumínio é facilmente laminado, e suas folhas são muito empregadas para acondicionar alimentos ou proteger peças metálicas contra oxidação.

**ATIVIDADE****1. Metais dúcteis e maleáveis**

Usando o conhecimento que você já tem sobre metais, dê outro exemplo de metal dúctil e de metal maleável, indicando uma possível aplicação de cada um deles.

COMENTÁRIO

Não há uma única resposta para esta atividade. Porém, um metal que certamente chamaria a sua atenção é o ferro, muito aplicado na construção civil e em diversos outros setores das atividades industriais. Outro exemplo é o ouro, muito dúctil e maleável, que aparece em diversas formas de jóias, por exemplo.

Os *não-metais* apresentam uma grande variedade de propriedades. Em condições ambientes de temperatura e pressão (25°C e 1 atmosfera), alguns são sólidos, o bromo (Br) é líquido e outros são gasosos. Com a exceção do carbono, sob a forma de grafite, esses elementos não conduzem eletricidade. Além disso, esses elementos não são dúcteis nem maleáveis. Os não-metais estão posicionados à direita de uma linha diagonal (imaginária), que vai do elemento boro (B) até o telúrio (Te), na tabela periódica. Na nossa tabela, eles ocupam as células cor de tijolo, azul-escuras e verde-escuras.

Alguns elementos, próximos à linha diagonal imaginária, apresentam propriedades que dificultam a sua classificação como metal ou não-metal. Eles têm a aparência de um metal e algumas propriedades físicas dos metais, mas quimicamente se comportam como não-metais. O elemento antimônio (Sb), por exemplo, conduz eletricidade tão bem quanto vários metais, mas seu comportamento químico é parecido com o do elemento fósforo (P), um não-metal. Por apresentarem esse tipo de comportamento, eles são chamados de *metalóides*, ou semimetais.

Exatamente por apresentarem esse comportamento ambíguo, a decisão sobre que elementos devem ser considerados como metalóides não é unânime entre os químicos. Por exemplo, o elemento polônio (Po) pode aparecer como metalóide ou como metal, dependendo da tabela periódica que você consultar. Na nossa tabela, os metalóides ocupam células rosa-escuras. O polônio ocupa uma célula dessa cor, mas seu

número atômico e seu símbolo estão na cor amarelo-claro, que é a cor das células dos metais próximos a ele.

UM POUCO MAIS SOBRE CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS

Após essa breve introdução à estrutura da tabela periódica, podemos prosseguir na nossa tentativa de entender as propriedades dos elementos e, por conseguinte, a estrutura da tabela periódica, a partir das configurações eletrônicas dos átomos.

Como vimos na Aula 11, a não ser para os casos nos quais todos os orbitais estão duplamente ocupados, *a configuração eletrônica do átomo não define o seu estado*. Por outro lado, as propriedades normalmente listadas nas tabelas periódicas referem-se aos valores para o *estado fundamental do átomo* do elemento. Portanto, se pretendemos analisar o comportamento dessas propriedades a partir das configurações eletrônicas, seria importante dispor de uma maneira prática de descobrir qual arranjo de elétrons, nos orbitais atômicos, corresponderia ao estado de menor energia.

Isso não é difícil. Na Aula 11, usamos as curvas de distribuição radial para ordenar os orbitais atômicos em ordem crescente de energia. A partir dessa ordenação, obtivemos as configurações eletrônicas, distribuindo os elétrons nos orbitais, começando com o de mais baixa energia e levando em consideração o princípio da exclusão de Pauli.

Até aí, tudo bem. Os problemas surgem quando temos mais de uma maneira de dispor os elétrons em orbitais equivalentes. Você se lembra do caso do átomo de carbono, cuja configuração eletrônica de mais baixa energia é $1s^2 2s^2 2p^2$? Pois é, na Aula 11 vimos que existem *quinze maneiras diferentes* de dispormos os dois elétrons nos três orbitais $2p$. É possível prever qual delas estaria associada ao estado fundamental?

A resposta é sim, e já fizemos esse exercício (ou seria atividade?) na Aula 11, de forma rigorosa. Existe uma maneira mais simples? *Sim, existe, mas que nem sempre conduz ao resultado correto*. Apesar disso, devido à sua simplicidade, vamos exemplificar seu uso, tanto para átomos neutros como para seus íons.

Átomos neutros

Dado o número atômico do elemento, sabemos quantos elétrons seu átomo neutro possui. A partir dessa informação, começamos a distribuir os elétrons pelos orbitais, seguindo a ordem de energia e respeitando o princípio da exclusão. Entretanto, sempre que estivermos preenchendo orbitais com $l \neq 0$ (orbitais p, d, f etc.), devemos lembrar que existem $(2l+1)$ orbitais equivalentes. Nesses casos, vamos colocar *um único elétron* em cada um desses orbitais, antes de colocar um segundo elétron. Isso não é difícil de entender. Afinal, como elétrons se repelem, se eles estiverem em orbitais equivalentes, mas diferentes, a repulsão entre eles será menor do que se estiverem em um mesmo orbital.

Finalmente, se o átomo não possuir um número de elétrons suficiente para que cada um desses orbitais equivalentes fique duplamente ocupado, *atribuímos o mesmo valor de m_s* para todos os elétrons em orbitais monoocupados. Essa escolha já não é tão simples de se explicar de maneira qualitativa.

Esse procedimento, para selecionar a configuração de menor energia, equivale a usar a *regra de Hund*, que eu apresentei, sem demonstração, na Aula 11. Vejamos alguns exemplos. No caso do átomo de carbono, teríamos $Z = 6$ e, portanto, seis elétrons. Seguindo a ordem de energia dos orbitais, os quatro primeiros elétrons vão ocupar os orbitais 1s e 2s: $1s^2 2s^2$. Os dois últimos elétrons terão de ocupar os orbitais 2p. Mas temos três orbitais do tipo 2p para acomodar os dois elétrons restantes. Usando a regra de Hund, as possibilidades seriam:

- a. $(2p_{-1})^1 (2p_0)^1 (2p_{+1})^0 \quad (-1^+, 0^+)$
- b. $(2p_{-1})^1 (2p_0)^0 (2p_{+1})^1 \quad (-1^+, +1^+)$
- c. $(2p_{-1})^0 (2p_0)^1 (2p_{+1})^1 \quad (0^+, +1^+)$

Note que normalmente *não* incluímos os orbitais não ocupados em uma configuração eletrônica. Assim, por exemplo, a primeira configuração seria simplesmente $(2p_{-1})^1 (2p_0)^1$. Para fins de comparação com os resultados obtidos na Aula 11, as três configurações estão também representadas na notação usada na tabela de estados mostrada naquela aula.

Adotando esse procedimento simplificado, fomos capazes de rapidamente determinar as três maneiras (dentre quinze possíveis) de distribuir os elétrons nos orbitais $2p$, de forma a gerar os estados de menor energia do átomo. Não é coincidência o fato de termos achado três maneiras distintas de fazer a distribuição. Elas certamente estão associadas aos *três estados* 3P (3P_0 , 3P_1 e 3P_2) que encontramos na Aula 11. Entretanto, para lhe mostrar como essa associação é feita, eu precisaria usar a teoria de momento angular em Mecânica Quântica, e isso foge aos objetivos do curso.

É claro que esta análise simplificada não nos permite dizer qual dos três estados é o de menor energia. Entretanto, lembre-se de que o nosso objetivo é tentar compreender as propriedades dos elementos e a estrutura da tabela periódica em termos das configurações eletrônicas. Para isso, qualquer das três configurações acima pode ser utilizada.

Usando esse mesmo procedimento para o átomo de oxigênio ($Z = 8$), teríamos:

- a. $(2p_{-1})^2 (2p_0)^1 (2p_{+1})^1$
- b. $(2p_{-1})^1 (2p_0)^2 (2p_{+1})^1$
- c. $(2p_{-1})^1 (2p_0)^1 (2p_{+1})^2$

Portanto, para analisarmos as propriedades desse átomo, podemos usar a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1$, lembrando que os elétrons nos orbitais $2p$ monoocupados têm o mesmo valor de m_s .



ATIVIDADE

2. Configuração eletrônica

Para o átomo de nitrogênio, ache a configuração eletrônica associada ao estado de menor energia.

RESPOSTA COMENTADA

O átomo de nitrogênio tem $Z = 7$. Se usarmos o mesmo raciocínio dos exemplos anteriores, chegaremos à configuração $1s^2 2s^2 2p^1$.

ÍONS ATÔMICOS

Íons atômicos são formados quando um átomo neutro perde ou ganha um ou mais elétrons. No primeiro caso, são formados *íons positivos*, ou *cátions*. No segundo caso, formam-se *íons negativos*, ou *ânions*.

O procedimento simplificado para determinar a configuração eletrônica de *cátions* é também muito fácil. Em primeiro lugar, escrevemos a configuração eletrônica do átomo neutro. Se o maior valor do número quântico principal na configuração eletrônica for n , o primeiro elétron deverá ser retirado dos orbitais np . Retirados todos esses elétrons, os próximos devem sair do orbital ns , e finalmente os elétrons nos orbitais $(n-1)d$. *Agora, muita atenção!* Se na configuração eletrônica do átomo neutro houver orbitais equivalentes, mono e duplamente ocupados, o elétron sairá preferencialmente do orbital duplamente ocupado.

ATIVIDADE



3. Um ponto importante

Explique por quê, no caso de haver orbitais equivalentes, monoocupados e duplamente ocupados, o elétron sairá preferencialmente do orbital duplamente ocupado.

RESPOSTA COMENTADA

No caso de o orbital estar duplamente ocupado, haverá maior repulsão entre os elétrons que ocupam este orbital do que entre elétrons ocupando orbitais diferentes. Portanto, se um elétron de um orbital duplamente ocupado for retirado, o íon resultante ficará num estado mais estável do que se for retirado um elétron de orbital monoocupado.

Veja este exemplo. No caso do átomo de oxigênio, cuja configuração de menor energia pode ser escrita como $1s^2 2s^2 (2p)^2 (2p)^1 (2p)^1$, o primeiro elétron sairá do orbital duplamente ocupado, e a configuração eletrônica do cátion O^+ será: $1s^2 2s^2 (2p)^1 (2p)^1 (2p)^1$.

No caso do ferro, cuja configuração de menor energia é $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$, o maior valor de n é 4. Portanto, os primeiros elétrons deveriam ser retirados dos orbitais 4p. Mas, como não há elétrons nesses orbitais, podemos retirar elétrons do orbital 4s. Esgotados esses elétrons, os próximos a serem retirados seriam os dos orbitais 3d. Assim, teríamos:



Não se esqueça de que os *seis elétrons 3d* devem estar assim distribuídos, pelos *cinco orbitais 3d*, de acordo com a regra de Hund: $3d^2 3d^1 3d^1 3d^1 3d^1$. Lembre-se também de que os elétrons nos quatro orbitais 3d monoocupados têm todos o mesmo *spin*.

Para criar o cátion Fe^{3+} , temos de retirar um elétron de um dos cinco orbitais 3d. De qual deles? Daquele que está duplamente ocupado. A configuração eletrônica associada ao estado fundamental do cátion Fe^{3+} será então: $[\text{Ar}] 3d^5$, com um elétron em cada um dos orbitais 3d, todos com o mesmo *spin*.

ATIVIDADE



4. Configuração eletrônica de cátions

Determine a configuração eletrônica associada ao estado fundamental dos seguintes cátions: Mn^{2+} , Mn^{5+} , In^{3+} .

RESPOSTA COMENTADA

Mn tem $Z = 25$, logo sua configuração será $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$. Portanto, o cátion Mn^{2+} terá configuração $[\text{Ar}] 3d^5$, enquanto o cátion Mn^{5+} terá configuração $[\text{Ar}] 3d^0$. No caso do In , $Z = 49$. A configuração eletrônica desse átomo é $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^1$. Neste caso, o primeiro elétron sairá do orbital 5p e os dois seguintes sairão do orbital 5s. Logo, a configuração de In^{3+} será $[\text{Kr}] 4d^{10}$.

O procedimento para *ânions* é mais simples ainda. A partir da configuração eletrônica associada ao estado fundamental do átomo, vamos adicionando elétrons aos orbitais que não estão duplamente ocupados. No caso de existirem orbitais equivalentes monoocupados e vazios, esses últimos devem ser primeiramente preenchidos. Além disso, ao final do processo de adição dos elétrons, devemos atribuir o mesmo *spin* a todos os elétrons em orbitais monoocupados.

Por exemplo, no caso do átomo de carbono, a adição do primeiro elétron deve ser feita no orbital 2p ainda vazio. A configuração eletrônica associada ao estado fundamental do ânion C⁻ seria, portanto, $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1 2p^1$. Os três elétrons nos orbitais 2p têm o mesmo *spin*. No caso do átomo de oxigênio, o primeiro elétron teria de ser adicionado a um dos orbitais 2p já ocupados, fornecendo a seguinte configuração eletrônica para o ânion O⁻: $1s^2 2s^2 2p^2 2p^2 2p^1$.

ATIVIDADE



5. Configuração eletrônica de ânions

Determine a configuração eletrônica associada ao estado fundamental dos seguintes ânions: H⁻, He⁻, F⁻.

RESPOSTA COMENTADA

H tem configuração eletrônica $1s^1$. Logo, H⁻, que tem um elétron a mais, terá configuração $1s^2$. He tem configuração $1s^2$. O elétron adicional do He⁻ terá de entrar no nível 2s, pois o nível 1s já tem o número máximo de elétrons. Assim, a configuração será $1s^2 2s^1$. F tem configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^5$. Portanto, F⁻ terá configuração $1s^2 2s^2 2p^6$.

ORBITAIS ATÔMICOS DE CÁTIOS E ÂNIOS

Antes de encerrarmos esse tópico, relativo às configurações eletrônicas de *cátions* e *ânions*, eu gostaria de discutir brevemente algumas das características dos *orbitais atômicos dessas espécies*.

Na verdade, essa discussão não é essencial para o nosso objetivo atual, que é tentar entender as propriedades dos elementos e a estrutura da tabela periódica, a partir das configurações eletrônicas. Por outro lado, parece-me uma boa oportunidade de pelo menos levantar algumas questões e tentar despertar a sua curiosidade para outras.

Você deve se lembrar da nossa discussão sobre o modelo de partículas independentes. Naquela ocasião, fiz questão de enfatizar que o fato de estarmos usando a notação $1s, 2s, 2p$ etc., para representar os orbitais do átomo de hélio, não significava dizer que esses orbitais eram os mesmos do átomo de hidrogênio. Faz sentido, pois, afinal, os átomos são diferentes. E no caso dos cátions e ânions de um elemento? Agora os átomos são de um mesmo elemento, não é? E os orbitais, são os mesmos? Pense um pouco antes de responder.

A resposta é *não*! E por que não? Ora, embora a carga nuclear seja a mesma, o fato de termos menos elétrons nos cátion, ou mais elétrons nos ânions, fará com que cada um dos elétrons das espécies carregadas sinta uma *carga nuclear efetiva* diferente daquela no átomo neutro. Além disso, o potencial efetivo que atuaria sobre cada elétron seria também diferente daquele no átomo neutro. Conseqüentemente, os orbitais das espécies carregadas serão diferentes.



Bem, se você não lembra o que são potencial efetivo e carga nuclear efetiva, releia o material das Aulas 10 e 11 antes de prosseguir.

Que modificações poderíamos esperar nos orbitais atômicos dos cátions e dos ânions de um dado elemento, em relação aos orbitais atômicos do elemento neutro? As modificações podem ser grandes ou pequenas, e vão depender de de *qual orbital* (n) e de que *tipo de orbital* (s, p, d, f etc.) retiramos ou colocamos elétrons. Vejamos alguns exemplos.

Se retirarmos um elétron do átomo de carbono, obteremos o cátion C^+ . Mas o átomo de carbono tem seis elétrons, e a energia do cátion formado vai depender de de qual orbital o elétron é retirado. Na seção anterior, vimos como obter a configuração eletrônica associada ao estado fundamental do cátion, a partir da configuração eletrônica associada ao estado fundamental do átomo neutro. Portanto, partindo

da configuração $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$ e retirando um elétron de um dos orbitais $2p$, obtemos a configuração do estado fundamental do cátion: $1s^2 2s^2 2p^1$. Sabemos, das curvas de distribuição radial (ver Aula 10), que elétrons nos orbitais do tipo p não penetram em regiões próximas ao núcleo e que, portanto, têm pouco poder de blindagem. Isso significa dizer que o elétron no orbital $2p$ do cátion vai sentir uma carga nuclear efetiva muito parecida com aquela do átomo neutro. Portanto, não devemos esperar grandes diferenças entre os orbitais $2p$ dos *estados fundamentais* do átomo de carbono neutro e do cátion C^+ .

E se retirarmos um dos elétrons do orbital $2s$ do átomo neutro? A configuração eletrônica do cátion será agora $1s^2 2s^1 2p^1 2p^1$. Essa configuração corresponde a um *estado excitado* do cátion C^+ . A situação agora é bastante diferente, porque os elétrons nos orbitais $2s$ penetram em regiões muito próximas do núcleo e exercem um poder de blindagem sobre os elétrons mais externos. Assim, ao retirarmos um dos elétrons $2s$, estaremos desblindando o núcleo, e os elétrons $2p$ serão mais fortemente atraídos pelo núcleo do que no caso do átomo neutro, e mais fortemente ligados ao átomo. Em consequência disso, a probabilidade de encontrá-lo muito longe do núcleo diminui, enquanto aumenta a probabilidade de encontrá-lo em regiões mais próximas do núcleo. Ou seja, o *máximo da curva de distribuição radial* ficará a uma distância bem mais próxima do núcleo do que no caso do átomo neutro, e tenderá para *zero a uma distância menor* do que no átomo neutro. Quando isso acontece, dizemos que o orbital atômico *foi contraído*.

ATIVIDADE



6. Responda

Se retirarmos um elétron do orbital $1s$ do átomo de carbono, como ficarão os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$ do cátion, em relação aos respectivos orbitais do átomo neutro?

RESPOSTA COMENTADA

Como o orbital $1s$ é aquele mais localizado em torno do núcleo, o elétron ocupando esse orbital blinda efetivamente os demais elétrons. Se um elétron $1s$ for retirado, os demais elétrons sofrerão uma forte atração pelo núcleo. Então, os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$ do cátion sofrerão uma grande contração, ou seja, seus máximos de distribuição radial serão encontrados mais próximos do núcleo, se comparados aos mesmos valores do átomo neutro.

O ânion mais simples que podemos formar é o do elemento hidrogênio, H^- . Para isso, basta colocar mais um elétron no orbital $1s$ do estado fundamental. Dessa forma, certamente obteremos a configuração eletrônica do estado fundamental do ânion, já que o orbital $1s$ do átomo neutro é o de menor energia possível. A configuração eletrônica associada ao estado fundamental do ânion H^- será $1s^2$. Neste caso particular, essa configuração eletrônica *define o estado eletrônico* do ânion, porque não há orbitais monoocupados.

Muito bem. Quão diferentes seriam os orbitais $1s$ do átomo neutro e do seu ânion? Pense um pouco, antes de responder. Veja só. Ao colocarmos um segundo elétron, mas sem aumentar a carga do núcleo, cada um dos elétrons do ânion H^- será *mais fracamente atraído pelo núcleo* do que o elétron no átomo neutro. Por quê? Ora, porque cada um dos elétrons $1s$ vai blindar um pouco o núcleo e, por conta disso, cada um deles vai *sentir uma carga nuclear efetiva menor do que 1*.

Esse efeito é exatamente o inverso do que encontramos no caso dos cátions. Portanto, em consequência da blindagem, o orbital $1s$ do ânion hidreto (H^-) será mais *difuso* do que o orbital $1s$ do átomo de hidrogênio. Mais difuso significa dizer que o máximo na curva de distribuição radial do orbital $1s$ do hidreto estará a uma distância muito maior do núcleo do que o correspondente do orbital $1s$ do átomo neutro. Além disso, a curva de distribuição radial do orbital $1s$ do íon hidreto tenderá para zero mais lentamente do que a do átomo neutro.



ATIVIDADE

7. Para você explicar

A configuração eletrônica associada ao estado fundamental do ânion C^- é $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$. Explique as diferenças entre esses orbitais e os correspondentes do átomo neutro.

RESPOSTA COMENTADA

A presença de um outro elétron deve tornar os orbitais mais difusos, principalmente os orbitais $2p$, pois o novo elétron ocupará aquela orbital $2p$ que estava vazia no átomo neutro. A presença de mais um elétron aumenta a repulsão eletrônica e diminui a carga efetiva do núcleo devido ao aumento da blindagem, o que resulta em elétrons mais fracamente atraídos pelo núcleo e, portanto, mais difusos. Os orbitais $2p$ devem sentir mais este efeito do que os orbitais $2s$ e $1s$. Neste último, o efeito deve ser menor do que no $2s$, pois o orbital $2s$ está na mesma camada dos orbitais $2p$.

Em resumo, podemos dizer que, embora usemos a mesma notação para designar os orbitais do átomo neutro e dos seus cátions e ânions, *esses orbitais são diferentes*. No caso dos ânions, eles são sempre muito diferentes. No caso dos cátions, a diferença será maior ou menor, dependendo de qual orbital retiramos o elétron para formar o cátion.

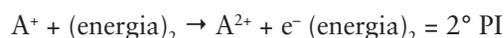
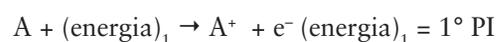
Vou finalizar esta seção com uma pergunta para você. Podemos retirar todos os elétrons de um átomo neutro? E quantos elétrons podemos adicionar a um átomo neutro?

POTENCIAL DE IONIZAÇÃO

Vamos finalmente iniciar a nossa discussão sobre configuração eletrônica e propriedades periódicas dos elementos. A primeira propriedade a examinar é o potencial de ionização.

Por definição, o *potencial de ionização (PI)* de um átomo é igual à energia necessária para remover um elétron do átomo neutro, ou seja,

para formar um cátion. Mas, à exceção do hidrogênio, qualquer átomo tem mais de um elétron, o que significa dizer que ele pode ter vários potenciais de ionização. Isto é verdade. Vamos então definir o *primeiro potencial de ionização* como a energia necessária para remover o *elétron mais fracamente ligado ao átomo*. Analogamente, podemos definir o *segundo potencial de ionização* como sendo igual à energia necessária para remover o *elétron mais fracamente ligado ao cátion do elemento*, e assim sucessivamente. Podemos representar esses processos como reações químicas, da seguinte maneira:



Na **Figura 13.2**, mostramos como varia o *primeiro potencial de ionização* dos elementos ao longo da tabela periódica. Olhando para essa figura, fica difícil acreditar que ela possa ser entendida com base nas configurações eletrônicas dos átomos dos elementos. Bem, seu ceticismo é compreensível, mas vou decepcioná-lo, pelo menos em parte.

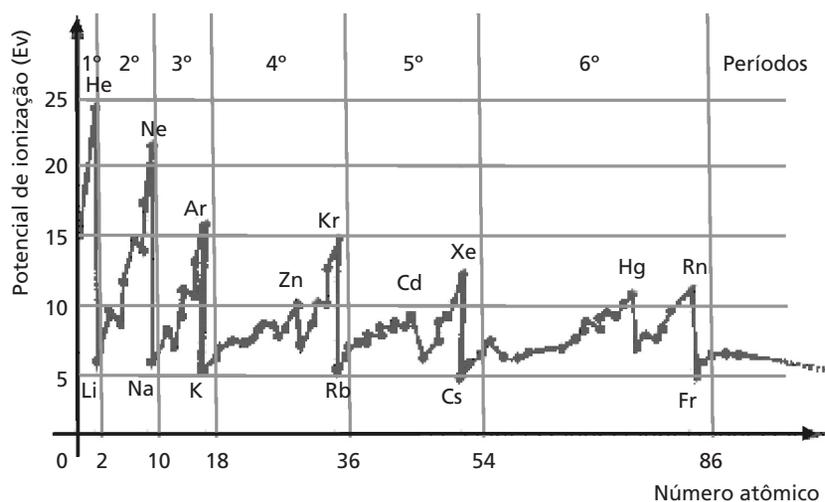


Figura 13.2: Primeiro potencial de ionização em função do número atômico. A unidade de energia é elétron-volt (eV).

Antes de prosseguirmos, gostaria de esclarecer que *elétron-volt* (eV) é a unidade tradicionalmente usada para expressar o potencial de ionização. Ela não pertence a nenhum sistema de unidades, mas é quase

sempre usada. Mais adiante, vou defini-la e relacioná-la com outras unidades de medida de energia.

Examine com atenção a **Figura 13.2** e tente achar alguma regularidade. Por mais confusa que ela possa parecer, existe sim certa regularidade, pelo menos nos três primeiros períodos. Achou? Não? Então vamos examiná-la juntos.

No *primeiro período* (H e He), o PI cresce bastante, do hidrogênio para o hélio. No *segundo período* (Li-Ne), ele despenca do He para o Li e a partir do Li observamos a seguinte seqüência: aumenta (Be), diminui (B), aumenta (C), aumenta (N), diminui (O), aumenta (F) e aumenta novamente (Ne). Entretanto, o PI do hélio, que é o maior dentre os elementos do primeiro período, é maior do que o do neônio. Lembre-se de que He e Ne são dois elementos do grupo dos gases nobres, mas de períodos diferentes.

Se você examinar com atenção o comportamento do PI ao longo do *terceiro período*, vai perceber que ele varia exatamente da mesma maneira que no segundo período. Novamente, o maior PI é o do Ar, outro membro do grupo dos gases nobres. Porém, o PI do Ar é menor do que o do Ne, que é menor do que o do He.

Se olharmos para os demais períodos, o comportamento do PI já difere bastante daquele dos períodos anteriores, mas ainda assim apresenta certa similaridade, no início e no final do período. Por exemplo, *o PI do metal alcalino é sempre o menor do período e o do gás nobre é sempre o maior.*

A variação do PI dos metais alcalinos e dos gases nobres parece indicar que o PI diminui com o aumento da carga nuclear, ao longo de um grupo de elementos. Bem, isso é verdade para vários outros grupos de elementos.



A primeira conclusão geral que podemos tirar dessa nossa análise é a seguinte: *o primeiro potencial de ionização dos elementos de um grupo tende a diminuir com o aumento do número atômico.*



Com relação à variação do PI ao longo de um período, o que podemos concluir? Embora o comportamento seja irregular (aumenta, diminui, aumenta etc.), a conclusão geral que podemos tirar é que *o primeiro potencial de ionização cresce, do início para o final de cada período.*

É possível *prever* o comportamento do PI, ao longo dos grupos e períodos da tabela periódica, por meio das configurações eletrônicas? Vejamos. O primeiro potencial de ionização refere-se ao processo de retirada do elétron *mais externo* (o mais *fracamente ligado*) do átomo. Sabemos que esse elétron externo está mais fracamente ligado porque o efeito de blindagem do núcleo, pelos demais elétrons, faz com que ele sinta uma carga nuclear efetiva muito menor do que a carga nuclear real do átomo. Podemos, então, representar a presença dos elétrons internos por uma constante de blindagem (S) e imaginar que o elétron externo move-se como num átomo hidrogenóide, mas sendo atraído por uma carga nuclear efetiva, dada por $Q = Z - S$.

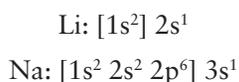
Na Aula 10, vimos que a energia de um átomo hidrogenóide é dada por $En = (-Z^2/n^2)(e^2/2a_0)$, onde Z é a carga nuclear, n o número quântico principal, e é a carga do elétron e a_0 é o raio de Bohr. Como essa é a energia que mantém o elétron ligado ao átomo, para removê-lo temos de fornecer ao átomo, no mínimo, esse mesmo valor de energia. Como essa energia mínima, por definição, é o potencial de ionização, temos que:

$$PI = (Z^2/n^2)(e^2/2a_0) \quad (1).$$

No nosso modelo aproximado, vamos substituir os *elétrons internos por uma constante de blindagem e a carga nuclear real por uma carga efetiva*. Assim, podemos dizer que o primeiro potencial de ionização de um átomo polieletrônico qualquer será aproximadamente igual a:

$$PI \cong (Q^2/n^2)(e^2/2a_0) \quad (2).$$

Usando a fórmula (2), vamos analisar o comportamento do PI ao longo de um *grupo*, ou seja, ao longo de uma coluna da tabela periódica. Descendo a coluna, aumentamos tanto o valor de n quanto o de Z . Entretanto, n^2 aumenta mais rapidamente que Q^2 , porque, embora Z aumente, aumenta também o número de elétrons blindando aquele mais externo:



O aumento da constante de blindagem causa uma variação mais lenta de Q , ao longo de um grupo. Assim, à medida que *descemos uma coluna*, o potencial de ionização tende a diminuir, porque a razão (Q^2/n^2) tende a diminuir.

Ao longo de um período, o valor de n não varia, a não ser para os elementos de transição. Entretanto, à medida que Z aumenta, a carga efetiva tende a aumentar. Portanto, como regra geral, podemos dizer que *o PI aumenta, do início para o final de um período da tabela periódica*.

Mas será que dá também para entender o sobe-e-desce, no valor do IP, dentro de um mesmo período? Podemos tentar. Para isso, listamos na **Tabela 13.1** as configurações eletrônicas de todos os elementos dos dois primeiros períodos

Tabela 13.1: Configurações eletrônicas associadas ao estado fundamental dos átomos dos dois primeiros períodos

H $1s^1$							He $1s^2$
Li $1s^2 2s^1$	Be $1s^2 2s^2$	B $1s^2 2s^2 2p^1$	C $1s^2 2s^2 2p^2$	N $1s^2 2s^2 2p^3$	O $1s^2 2s^2 2p^4$	F $1s^2 2s^2 2p^5$	Ne $1s^2 2s^2 2p^6$

Quando passamos do hidrogênio para o hélio, *dobramos* a carga nuclear e colocamos mais um elétron num orbital do tipo $1s$. Embora os dois elétrons nesse orbital blindem um ao outro, o aumento da carga nuclear efetiva é muito grande, o que causa um grande aumento no potencial de ionização (de $\sim 13,6$ eV H para $\sim 24,6$ eV He). Repare que esse é o único caso em que o aumento de Z , de uma unidade, faz dobrar a carga nuclear do átomo. Portanto, a diferença de PIs entre esses dois elementos (H e He) deveria ser a maior possível, entre dois elementos consecutivos da tabela periódica. Essa observação está de inteiro acordo com os dados experimentais.

Passando para o segundo período, a carga nuclear aumenta de uma unidade e o elétron adicional vai para um orbital do tipo $2s$. Embora um elétron num orbital desse tipo tenha um pequeno poder de penetração em regiões próximas ao núcleo, em média, ele está a uma distância muito maior do núcleo do que os dois elétrons no orbital $1s$.

Esses dois elétrons exercem uma forte blindagem sobre o elétron mais externo, no orbital 2s. Como consequência, a carga nuclear efetiva para esse elétron é pequena. Assim, quando vamos do átomo de He para o de Li, n aumenta e a carga nuclear efetiva diminui. Com ambos os fatores contra, o PI deveria diminuir bastante, como observado. Repare que *essa situação se repetirá sempre que mudarmos de período*.

Do lítio para o berílio, Z aumenta de uma unidade e o elétron adicional vai para um orbital 2s. Em termos da blindagem, a única novidade seria a blindagem dos elétrons no orbital 2s, um sobre o outro. Mas, como esses elétrons estão, em média, muito distantes do núcleo, o poder de blindagem deles é muito pequeno. Portanto, a blindagem (S) sobre os elétrons mais externos é quase exclusivamente devida aos dois elétrons no orbital 1s, ou seja, praticamente igual à blindagem do elétron no orbital 2s do lítio. Por outro lado, como a carga nuclear aumentou de uma unidade, a carga nuclear efetiva ($Q = Z - S$) será maior e o PI aumentará, como observado.

Seguindo no período, temos o boro (B), com o elétron adicional em um orbital do tipo $2p$. Da curva de distribuição radial, sabemos que elétrons neste tipo de orbital não têm poder de penetração em regiões próximas ao núcleo. Por outro lado, esse elétron mais externo terá quatro outros, mais internos, blindando o núcleo. O aumento da blindagem compensa o aumento da carga nuclear, causando uma diminuição da carga nuclear efetiva e consequentemente do PI, como observado. Essa diminuição não deveria ser grande, já que os elétrons nos orbitais 2s não são muito efetivos na blindagem do núcleo.

Como regra geral, exceto para os elétrons 1s, que estão muito próximos do núcleo, *elétrons em orbitais de uma mesma subcamada (com o mesmo valor de n e de l) não se blindam muito bem*, já que estão, em média, a uma mesma distância do núcleo.

Em seguida, temos o elemento *carbono*, com um elétron adicional em um orbital $2p$. Os dois elétrons em orbitais do tipo $2p$ praticamente não se blindam. Portanto, a blindagem será devida aos quatro elétrons mais internos ($1s^2 2s^2$), ou seja, muito parecida com a do átomo de boro. Como Z aumentou de uma unidade e S praticamente não variou, a carga nuclear efetiva aumentou. Logo, o PI também aumenta.

Do carbono para o *nitrogênio*, Z aumenta de uma unidade e um terceiro elétron irá ocupar o orbital $2p$ vazio. A situação é similar à do

átomo de carbono, ou seja, Z aumenta, mas S praticamente não varia. Portanto, a carga nuclear efetiva aumenta e também o PI.

Em seguida vem o oxigênio, com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1$. Essa é uma situação distinta de todas as demais já examinadas. Temos três orbitais de um mesmo tipo, sendo dois monoocupados e um duplamente ocupado. Da nossa discussão anterior, sabemos que os elétrons mais fracamente ligados ao átomo são aqueles que estão no orbital duplamente ocupado. Eles têm energia maior do que os outros dois, porque a repulsão eletrônica é maior entre os elétrons em um mesmo orbital. Em termos da blindagem, praticamente nada muda. Embora a carga nuclear seja maior do que no nitrogênio, a repulsão entre os elétrons pode cancelar esse efeito e fazer como que o PI diminua. Lembre-se de que a nossa discussão é qualitativa. Portanto, não temos como avaliar a importância relativa do efeito do aumento de carga nuclear (estabilizante) e da repulsão eletrônica (desestabilizante). Porém, podemos levantar a hipótese de que o PI seja menor do que o do nitrogênio. Experimentalmente, uma ligeira queda é observada [PI(N) = 14,54 eV ; PI(O) = 13,61 eV].

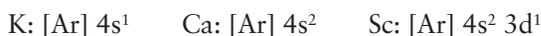
O próximo elemento é o *flúor*, com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1$. Em relação ao nitrogênio, temos um aumento de duas unidades na carga nuclear, mas passamos a ter dois orbitais $2p$ duplamente ocupados. Com relação à blindagem, não devemos esperar nenhuma mudança significativa. Portanto, a carga nuclear efetiva será bem maior do que para os elétrons $2p$ dos átomos de nitrogênio e oxigênio. Por outro lado, vimos que o efeito desestabilizante da repulsão eletrônica entre os elétrons em um orbital $2p$ duplamente ocupado não causou um grande abaixamento do PI do oxigênio (primeiro átomo onde esse efeito está presente) em relação ao do nitrogênio. Assim sendo, devemos esperar que o aumento significativo da carga nuclear efetiva supere o efeito desestabilizante das repulsões entre os elétrons nos dois orbitais $2p$ duplamente ocupados. Portanto, devemos esperar um aumento do PI para o átomo de flúor.

Finalmente, chegamos ao último elemento do período, o *neônio*, de configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2 2p^2$. Uma análise similar à desenvolvida para o átomo de flúor nos permite concluir que o PI do neônio será maior do que o do flúor, conforme observado.

Você pode fazer esse mesmo tipo de análise para os elementos do terceiro período. O comportamento do PI ao longo do período será o mesmo do período anterior. Entretanto, há uma diferença importante. Os elétrons mais externos dos elementos desse período estão muito mais blindados do que aqueles do período anterior. Como consequência, podemos *prever* que os PIs desses elementos serão menores do que os dos elementos do período anterior. Essa diminuição do valor dos PIs, quando nos deslocamos do primeiro para o terceiro períodos, é claramente observada na **Figura 13.2**.

Do quarto período em diante, a única regularidade aparente no comportamento do PI é que ele cresce, do início para o final do período. Entretanto, fica muito difícil analisar o sobe-e-desce do valor do PI com base na equação (2), conforme fizemos para os elementos dos três primeiros períodos. Você consegue entender a razão dessa dificuldade? Vou lhe dar uma pista. Compare as configurações eletrônicas dos elementos, digamos, do terceiro e do quarto períodos. Que diferença marcante existe entre elas? Conseguiu ver?

A diferença é que, para os três primeiros períodos, quando nos deslocamos da esquerda para a direita na tabela periódica, estamos preenchendo orbitais com o mesmo número quântico principal, n . Entretanto, do quarto período em diante, quando entramos *na região dos metais de transição*, começamos a preencher orbitais com valores diferentes de n . Por exemplo, para os primeiros três elementos do quarto período, temos:



Mas a fórmula (2) só pode ser aplicada se n for constante, ao longo do período. Por outro lado, após saturarmos os orbitais 3d, o que acontece para o átomo de zinco (Zn: [Ar] $4s^2 3d^{10}$), os demais orbitais a serem preenchidos voltam a ter o mesmo valor de n :



Esse fato sugere que, se analisarmos o PI ao longo de um subconjunto desse período, formado pelos elementos K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br e Kr, deveríamos observar o mesmo tipo de comportamento

encontrado para os elementos dos três primeiros períodos. Volte à Figura 13.2 e veja se não é exatamente isso que se observa.



ATIVIDADE

8. Variação de PI

O segundo potencial de ionização de um elemento é igual à energia necessária para remover um elétron do estado fundamental do seu cátion. Você seria capaz de prever o comportamento do segundo PI ao longo de um período? E ao longo de um grupo? Mostre, em um gráfico, como deve variar o segundo PI dos metais alcalinos.

RESPOSTA COMENTADA

Podemos seguir a mesma linha de raciocínio que antes. Vimos que, quando passamos de berílio ($1s^2 2s^2$) para boro ($1s^2 2s^2 2p^1$), o aumento da blindagem não é compensado pelo aumento da carga nuclear, o que provoca uma pequena diminuição do PI. No caso dos cátions, podemos continuar raciocinando em termos das configurações eletrônicas. Deste modo, o cátion B^+ terá configuração ($1s^2 2s^2$) e o cátion C^+ terá configuração ($1s^2 2s^2 2p^1$). Portanto, o comportamento do segundo PI deve ser semelhante ao primeiro, porém deslocado para a direita, ou seja, o que ocorre com o átomo com número atômico Z no primeiro PI deve ocorrer com o cátion de número atômico $Z + 1$ no segundo PI. Deste modo, teremos uma figura semelhante à **13.2**, porém deslocada para a direita de uma unidade de número atômico. O segundo PI dos metais alcalinos deve variar de forma semelhante ao primeiro PI dos gases nobres.

**ATIVIDADE****9. Mais uma pergunta**

O segundo PI de um elemento deve ser maior ou menor do que o primeiro? Por quê?

RESPOSTA COMENTADA

O segundo PI deve ser muito maior que o primeiro, pois o número de elétrons será menor do que o número de prótons, logo a atração nuclear será muito mais forte no cátion do que no átomo neutro correspondente devido à diminuição da blindagem no cátion.

Na **Tabela 13.2**, mostramos os segundos PIs para alguns elementos químicos. Como você poderá facilmente perceber, à medida que retiramos um elétron do átomo, fica cada vez mais difícil retirar um outro. Essa observação nos remete à pergunta colocada ao final da seção anterior: quantos elétrons podemos retirar de um átomo neutro? Creio que agora você estará em melhores condições de respondê-la.

Tabela 13.2: Primeiro, segundo, terceiro e quarto potenciais de ionização para os elementos sódio, magnésio e alumínio (eV)

	1° PI	2° PI	3° PI	4° PI
Na	5,14	47,29	71,64	98,90 ³
Mg	7,65	15,03	80,14	109,24
Al	5,98	18,83	28,45	119,99



ATIVIDADE

10. Desafio

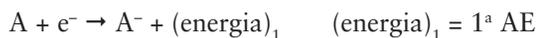
Tente relacionar a carga máxima de um cátion com a posição do elemento na tabela periódica.

RESPOSTA COMENTADA

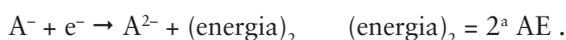
Conforme foi visto, é sempre mais fácil retirar um elétron mais externo. Assim, os metais alcalinos (grupo 1) que têm somente um elétron em sua última camada devem apresentar carga +1. Já os alcalinos terrosos (grupo 2) possuem dois elétrons na última camada, portanto apresentando carga +2. Os elementos da primeira fila de transição têm dois elétrons no orbital 4s, podendo apresentar carga +2. Eles podem apresentar cargas maiores, em certas circunstâncias, devido à perda de elétrons dos orbitais 3d. O mesmo vale para as demais linhas de transição. Já os não-metais têm potenciais de ionização muito altos, não sendo, portanto, facilmente encontrados com carga positiva.

AFINIDADE ELETRÔNICA

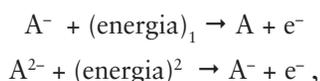
Outra importante propriedade de um elemento é a sua *afinidade eletrônica (AE)*. Por definição, a afinidade eletrônica de um átomo neutro é igual à energia liberada no processo de formação do seu ânion. Esse processo pode também ser representado como uma reação química:



Analogamente, podemos definir a segunda AE como sendo a energia liberada no processo de formação do ânion A^{2-} , e assim sucessivamente:



Se olharmos os processos inversos,



fica evidente que a afinidade eletrônica pode também ser definida como o *potencial de ionização do ânion*. Assim, a primeira afinidade eletrônica é igual ao potencial de ionização do ânion A^- ; a segunda afinidade eletrônica é igual ao potencial de ionização do ânion A^{2-} , e assim sucessivamente.

Que *previsões* poderíamos fazer a respeito do comportamento dessa propriedade, ao longo de um grupo ou período da tabela periódica? E sobre os valores relativos dos potenciais de ionização e das afinidades eletrônicas? As respostas a essas perguntas podem ser mais facilmente obtidas analisando-se o processo de perda de elétrons nos ânions.

Quando adicionamos um elétron a um átomo neutro, ele irá ocupar um dos orbitais mais externos do átomo. Portanto, ele estará fortemente blindado e sentirá uma carga nuclear efetiva bem menor que os demais elétrons do átomo. Assim sendo, ele estará mais fracamente ligado ao átomo e poderá ser mais facilmente removido do que o elétron mais externo do átomo neutro. Conseqüentemente, a afinidade eletrônica deve ser menor do que o potencial de ionização do elemento. Na **Tabela 13.3**, comparamos o valores dos PIs e das AEs de alguns elementos, para que você tenha uma idéia de quanto eles diferem.

Tabela 13.3: Valores (em eV) de PI e AE de elementos dos dois primeiros períodos da tabela periódica

Elemento	PI	AE
H	13,6	0,75
He	24,6	
Li	5,4	0,6
Be	9,3	
B	8,3	0,3
C	11,2	1,25
N	14,5	
O	13,6	1,46
F	17,4	3,4
Ne	21,5	

Quanto à primeira pergunta, temos de levar em conta, além do efeito de blindagem, o fato de que, ao colocarmos mais um elétron no átomo, estamos aumentando a energia de repulsão. E esta energia de repulsão será tanto maior quanto menor for a distância média entre os elétrons do átomo neutro e o elétron adicional. Essa distância média será tanto menor quanto menor for o volume disponível para os elétrons do átomo. Ora, das curvas de distribuição radial (Aula 10), sabemos que o volume do átomo aumenta com o número quântico principal, n .

Ao longo de um grupo, essa repulsão será sempre maior para o primeiro dos elementos. À medida que descemos uma coluna da tabela periódica, esse efeito de repulsão vai se tornando menor, mas a blindagem vai aumentando e o elétron adicional vai ocupando um orbital cada vez maior, tornando-se, portanto, mais fracamente ligado ao átomo e mais facilmente ionizável. Portanto, *exceto para o primeiro elemento de cada grupo, a primeira afinidade eletrônica deve exibir o mesmo tipo de comportamento do primeiro potencial de ionização*. Essa previsão está em perfeito acordo com os resultados das medidas experimentais, com se pode ver na **Figura 13.3**:

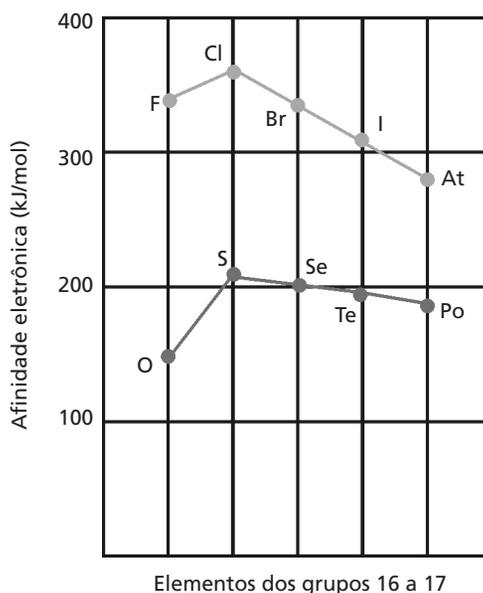


Figura 13.3: Variação da afinidade eletrônica ao longo dos grupos 16 e 17 da tabela periódica.



Portanto, como regra geral, podemos dizer que *ao longo de um grupo a primeira afinidade eletrônica aumenta, do primeiro elemento para o segundo, e depois decresce, para os demais elementos do grupo.*

As afinidades eletrônicas na **Figura 13.3** estão expressas no Sistema Internacional (SI, ver Aula 2) de unidades. Para sua referência, $1\text{eV} = 96,485\text{ kJ/mol}$.

A análise do comportamento da 1ª AE ao longo de um período pode ser feita de maneira análoga à utilizada para o potencial de ionização. A única diferença é que, ao adicionarmos um elétron ao átomo neutro para formar um ânion, *estaremos sempre aumentando a repulsão eletrônica, contrariamente ao caso da remoção de um elétron, para formar um cátion.*

Quando passamos do íon hidreto ($1s^2$) para o íon He- ($1s^2 2s^1$), a carga efetiva aumenta, mas n^2 aumenta mais rapidamente e o potencial de ionização do ânion, ou seja, a afinidade eletrônica do He deve diminuir substancialmente em relação à do H (ver equação 2). Essa queda na PI poderia também ser *prevista* considerando que, para formar o ânion He-, temos de colocar o elétron adicional em um orbital de *energia muito maior* ($n = 2$) do que no caso da formação do H-.

Seguindo o período, temos o ânion Li- ($1s^2 2s^2$). Em relação ao He-, a carga nuclear aumenta e a blindagem é praticamente a mesma, já que o elétron adicional vai também para um orbital do tipo 2s. Assim, como a carga nuclear efetiva aumenta e n não varia, a afinidade eletrônica (que é igual ao PI do ânion) também aumenta, ou seja, a afinidade eletrônica do Li deve ser maior do que o do He.



ATIVIDADE

11. Afinidade eletrônica

Seguindo essa linha de raciocínio, você esperaria que a afinidade eletrônica do Be fosse maior ou menor do que a do Li?

RESPOSTA COMENTADA

No caso do Be^- ($1s^2 2s^2 2p^1$), há um aumento de carga nuclear, porém o elétron a mais está num orbital p que tem pouca penetração na região próxima ao núcleo e, deste modo, deve ser efetivamente blindado pelos demais elétrons. Se seguirmos o mesmo raciocínio que fizemos para os átomos neutros com esta configuração, teremos uma pequena diminuição na energia necessária para tirar este elétron. Portanto, a afinidade eletrônica deve diminuir.

Poderíamos continuar essa análise, mas vejamos se as previsões, até o momento, estão de acordo com o que é observado experimentalmente. Na **Figura 13.4**, mostramos a variação da 1ª AE ao longo dos dois primeiros períodos da tabela periódica.

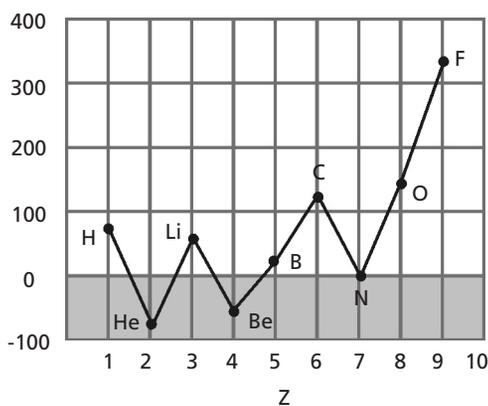


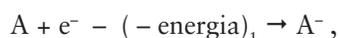
Figura 13.4: Variação da afinidade eletrônica ao longo dos dois primeiros períodos da tabela periódica.

Embora o comportamento seja o esperado, há alguns resultados curiosos, que não tínhamos como prever, pois qualquer análise baseada nas configurações eletrônicas é *essencialmente qualitativa*. Veja só. Do H para o He e do Li para o Be, as quedas são tão bruscas que as afinidades tornam-se negativas! A do nitrogênio é praticamente zero. Qual o significado disso?

Do ponto de vista quantitativo, uma equação química é como uma equação matemática. Podemos transpor qualquer coisa que estiver do lado dos produtos para o lado dos reagentes, e vice-versa, desde que mudemos o sinal. Por exemplo, o processo de formação de um ânion pode também ser representado como:



Porém, se a afinidade eletrônica do elemento A for negativa, teremos:



ou seja,



Segundo a equação anterior, para formar o ânion desse elemento, o átomo neutro precisaria de um elétron adicional, é claro, mas também de certa quantidade de energia (igual à afinidade eletrônica) para mantê-lo ligado ao átomo. Ou seja, *os elementos com AE negativa não têm como manter o elétron adicional ligado ao átomo*, a menos que forneçamos externamente uma quantidade de energia, no mínimo igual à afinidade eletrônica. Em suma, *os ânions dos elementos com AE negativa não são estáveis*. Isso significa dizer que, mesmo que eles pudessem ser formados, esses ânions imediatamente eliminariam o elétron adicional, para formar o átomo neutro, mais estável. Essa é a razão pela qual os valores das AEs dos elementos He, Be, N e Ne não aparecem na **Tabela 13.3**.



Voltemos ao comportamento da AE ao longo de um período. A análise qualitativa baseada nas configurações eletrônicas indica *que a AE deve se comportar exatamente como o primeiro Pl, desde que desloquemos a curva dos Pls de uma unidade de Z para a esquerda.*

Por exemplo, volte à **Figura 13.2** e no lugar do He coloque o elemento H (Z^{-1}), no lugar do Li coloque o elemento He, e assim sucessivamente. Compare a figura resultante com a **Figura 13.4** e você verá que elas exibem o mesmo comportamento.

Lembre-se de que, a partir do quarto período, uma análise baseada nas configurações eletrônicas e na equação (2) só se aplica para o subconjunto dos elementos formado pela exclusão dos metais de transição.

RAIO ATÔMICO E VOLUME ATÔMICO

O raio atômico é uma outra propriedade dos elementos que exhibe certa periodicidade. Em princípio, como já vimos, o valor dessa propriedade pode ser estimada a partir das curvas de distribuição radial (Aula 10). Para um átomo hidrogenóide, não é difícil mostrar que o valor da distância do elétron ao núcleo, correspondente ao máximo da distribuição radial, vale:

$$r_{max} = (n^2/Z) a_0.$$

Para um átomo polieletrônico, a exemplo do que fizemos para o potencial de ionização e afinidade eletrônica, podemos usar um modelo aproximado, substituindo *os elétrons internos por uma constante de blindagem e a carga nuclear real por uma carga efetiva*. Assim, de acordo com esse modelo, podemos dizer que o raio atômico de um átomo polieletrônico qualquer será aproximadamente igual a:

$$r \cong (n^2/Z_{ef}) a_0 \quad (3),$$

onde Z_{ef} é a carga nuclear efetiva sentida pelo elétron mais externo, ou seja, a carga real do núcleo menos a blindagem exercida por todos os demais elétrons do átomo. É evidente que esse tipo de análise estará sujeito

às mesmas restrições encontradas anteriormente, quando investigamos o comportamento do potencial de ionização e da afinidade eletrônica, ao longo da tabela periódica.

Uma análise baseada na equação (3) nos *permite* prever que, como *regra geral*, o raio atômico deve *aumentar ao longo de um grupo e diminuir, da esquerda para a direita, ao longo de um período da tabela periódica*. Os volumes atômicos seguiriam essa mesma tendência, se considerarmos os átomos esféricos, de volume igual a $(4/3) \pi r^3$.

O problema é que não há como medir o máximo de uma curva de distribuição radial para testar essa previsão. Experimentalmente, há diferentes maneiras de medir alguma propriedade que pode ser relacionada com o raio atômico. Por exemplo, os átomos de um elemento podem se juntar para formar um sólido (como os metais) ou uma molécula (como os não-metais). Como veremos mais adiante, existem maneiras de determinar a distância entre dois átomos, seja em um sólido ou em uma molécula. Assim, uma possibilidade seria definir *o raio atômico como sendo a metade da distância entre dois átomos vizinhos do elemento*.

O problema com essa definição é que muitos elementos podem formar diferentes estruturas sólidas ou mesmo diferentes moléculas. Por exemplo, átomos de carbono podem se juntar para formar grafite, diamante, fulerenos e nanotubos de carbono. Em cada um desses materiais, a distância entre dois átomos de carbono vizinhos é diferente. O elemento oxigênio, por exemplo, pode formar as moléculas de O_2 e O_3 (ozônio). E, novamente, as distâncias entre dois átomos vizinhos de oxigênio serão diferentes. Portanto, quando você consultar tabelas de valores de raios atômicos, não estranhe o fato de alguns valores diferirem, mas não muito, de uma tabela para outra. Essas diferenças só expressam o fato de que não há uma maneira única de definir raio atômico. Além disso, não há também uma maneira única de medir alguma propriedade que possa ser relacionada com o raio atômico.

Na **Figura 13.5**, mostramos como o raio atômico varia ao longo da tabela periódica. De uma maneira geral, o comportamento observado é o *previsto* pela análise baseada nas configurações eletrônicas (equação 3), com as devidas ressalvas, já mencionadas, para os metais de transição.

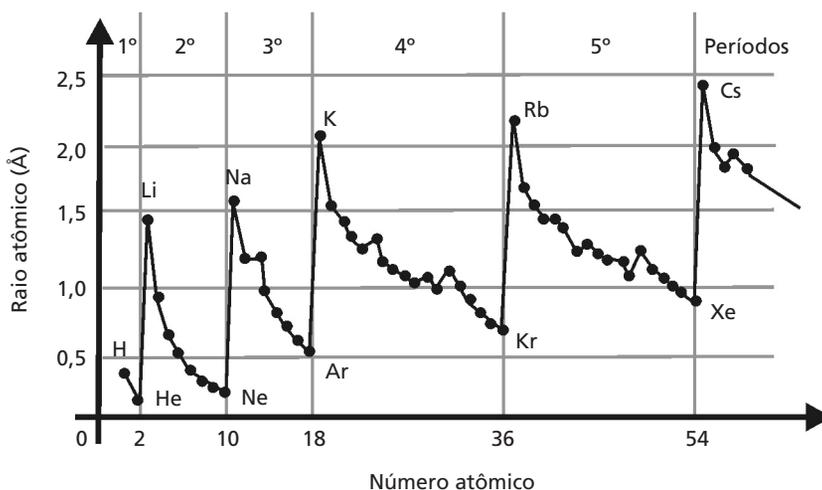


Figura 13.5: Variação do raio atômico (Å) com o número atômico.

METAL, NÃO-METAL OU METALÓIDE?

Creio que, a esta altura, eu tenha conseguido lhe convencer de que é possível entender algumas das propriedades dos elementos a partir das configurações eletrônicas. Até onde poderíamos ir com esse tipo de análise? Por exemplo, será que já estaríamos em posição de tentar entender por que todos os elementos *metálicos estão à esquerda e no meio* da tabela periódica, enquanto os não-metálicos se situam à direita da tabela? Vamos tentar.

A principal característica dos metais é a de serem bons condutores de eletricidade. Ora, isto implica dizer que esses elementos devem possuir *um ou mais elétrons fracamente ligados ao núcleo*, isto é, *facilmente ionizáveis*. De acordo com a nossa análise dos potenciais de ionização, sabemos que os menores PIs são observados quando os elétrons mais facilmente ionizáveis (os mais externos) estão nas subcamadas ns ($n > 1$) ou np parcialmente preenchidas. Por outro lado, os elétrons mais dificilmente ionizáveis estão nas subcamadas np totalmente ou quase totalmente preenchidas.

Se você examinar com atenção a configuração eletrônica dos elementos da tabela periódica, irá verificar que aqueles que satisfazem à condição de serem bons condutores de eletricidade estão todos situados *à esquerda e no meio* da tabela periódica. Por outro lado, aqueles que

não devem ser condutores de eletricidade, os *não-metálicos*, se situam à direita da tabela. Pronto, desfeito o mistério.

Além disso, o número de elementos metálicos deve ser muito maior do que o de não-metais. Isso é uma consequência do fato de os elementos de transição, que formam o maior subgrupo da tabela, terem seus elétrons mais externos em orbitais *ns*, monoocupados ou duplamente ocupados (ns^1 ou ns^2).

Examine agora as configurações eletrônicas dos elementos considerados como metalóides. Todos têm seus elétrons mais externos em orbitais *np*, mas a ocupação da subcamada varia de 1 ($2p^1$ no B) até 4 ($5p^4$ no Te e $6p^4$ no Po). Em termo dos PIs, os primeiros metalóides deveriam exibir um comportamento mais próximo do metálico, enquanto os últimos deveriam exibir um comportamento mais típico de um não-metal. Entretanto, esse não é necessariamente o comportamento observado. Para distinguir esses elementos dos metais e não-metais, teríamos de considerar outras propriedades, além do potencial de ionização.

VALÊNCIA E CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA

Por definição, a valência de um elemento mede a capacidade de seu átomo de se combinar com outros átomos para formar moléculas. Por exemplo, se o átomo de um dado elemento só consegue se combinar com outro átomo, esse elemento é dito monovalente. Se o átomo pode se combinar com até dois outros, o elemento é dito divalente, e assim sucessivamente.

Que tal ousar um pouco mais? Será que poderíamos também *prever* a valência de um elemento a partir da sua configuração eletrônica? Se conseguirmos entender como a valência depende da configuração eletrônica, poderemos explicar, por exemplo, por que só existem duas substâncias distintas formadas por dois átomos do elemento carbono, um do elemento oxigênio e seis do elemento hidrogênio. Isso está ficando bom, não é?

Vamos começar a nossa exploração. Em aulas passadas, eu lhe adiantei alguns resultados em relação à valência dos átomos. Então, você já sabe que o elemento hidrogênio é monovalente. Que relação poderia existir entre esse fato e a configuração eletrônica do elemento? Bem, ele só tem um elétron. É verdade, mas o elemento carbono tem seis elétrons

e você também já sabe que ele se combina, no máximo, a quatro outros átomos. O elemento oxigênio tem oito elétrons, mas só se combina com até dois outros átomos. Bem, esse não parece ser o caminho certo.

Por outro lado, sabemos que os elementos estão dispostos na tabela periódica de acordo com as suas propriedades químicas. Ou seja, os elementos de um mesmo grupo ou família exibem *propriedades químicas semelhantes*. Isso significa dizer que devem formar os mesmos tipos de substâncias, ao se combinarem com outros átomos e, portanto, devem ter *valências semelhantes*. Vejamos, então, o que há de comum entre as suas configurações eletrônicas.

Os metais alcalinos têm todos configuração eletrônica do tipo $[] ns^1$, ou seja, todos possuem um único elétron no orbital mas externo. Já os alcalino-terrosos têm configuração eletrônica $[] ns^2$. Os elementos do grupo do boro (grupo 13) têm configuração $[] ns^2np^1$. Na **Tabela 13.4**, mostramos as configurações eletrônicas dos elementos de todos os grupos, exceto os dos metais de transição. Mais adiante, eles também entrarão na nossa análise.

Tabela 13.4: Configurações eletrônicas dos elementos de alguns grupos da tabela periódica

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 13	Grupo 14	Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17	Grupo 18
$[] ns^1$	$[] ns^2$	$[] ns^2np^1$	$[] ns^2np^2$	$[] ns^2np^3$	$[] ns^2np^4$	$[] ns^2np^5$	$[] ns^2np^6$

Antes de continuar, preciso lhe pedir um grande favor. Não tenho idéia do que você sabe, não sabe, ou acha que sabe a respeito de como a configuração eletrônica de um elemento relaciona-se com a sua valência. Então, para prosseguir com a nossa discussão, eu lhe pediria para tentar esquecer (ou para tentar não se lembrar) das coisas que você já ouviu falar a esse respeito. Por favor, não me entenda mal. Eu não quero com isso dizer que tudo que você já sabe (ou acha que sabe) está errado. Só quero que possamos, juntos, examinar esse problema, sem preconceito algum. Assim procedendo, poderemos tirar conclusões muito mais gerais e que nos permitirão fazer previsões, muito além do que você poderia imaginar. De acordo?

Já que estamos de acordo, vou lhe pedir para olhar a **Tabela 13.4** como quem nunca tivesse procurado relacionar configuração eletrônica com valência. O elemento hidrogênio tem configuração eletrônica $1s^1$ e

é sabidamente monovalente. Os metais alcalinos, com configuração ns^1 , também são todos monovalentes. Ah! Então, a relação não é com o número de elétrons do átomo, mas sim com o número de elétrons mais externos. Será isso? Vamos prosseguir. Os metais alcalinos terrosos são *bivalentes* e todos têm dois elétrons mais externos. Ótimo! Os do grupo do boro (grupo 13) têm três elétrons nos orbitais *mais externos e são trivalentes*. Continuamos bem. Os do grupo do carbono (grupo 14) têm quatro elétrons nos orbitais *mais externos e são tetravalentes*. Maravilha!

Em seguida, temos o grupo do nitrogênio (grupo 15), com cinco elétrons nos orbitais mais externos, mas, *pelo que sabemos até hoje*, o nitrogênio é trivalente. Os elementos do grupo do oxigênio (grupo 16) têm seis elétrons nos orbitais mais externos, mas o oxigênio é *divalente*. Já os halogênios (grupo 17), com sete elétrons mais externos, parecem ser *todos monovalentes*. Finalmente, os elementos do grupo 18, com oito elétrons mais externos, são chamados de nobres porque aparentemente não se misturam com a plebe, ou seja, não se combinam com nenhum outro átomo. Teriam, portanto, valência nula.

Interessante! Até o grupo do carbono, tudo parecia indicar que a valência era dada pelo número de elétrons mais externos do átomo. Por que será que do carbono para o nitrogênio a valência do elemento foi de 4 para 3? E por que ela caiu para 2, quando passamos do nitrogênio para o oxigênio, e para 1, no caso do flúor? Finalmente, por que os gases nobres têm valência nula?

Se conseguirmos entender por que os gases nobres têm valência nula, que é o caso mais extremo, talvez possamos esclarecer todas as outras dúvidas. Assim, vamos começar pela última pergunta: por que os gases nobres têm valência nula?

Essa resposta você tem na ponta da língua, e não vai conseguir segurar, não é? Os gases nobres têm valência nula, ou seja, não se combinam com nenhum outro átomo, porque possuem uma estrutura de “camada fechada”, isto é, com todos os orbitais duplamente ocupados. Certo? *Não! Errado!* “Como, errado? Eu sempre ouvi falar...” Lamento se você ouviu falar, mas essa resposta está errada. Tudo bem que os elétrons estão todos em orbitais duplamente ocupados, mas isso não explica a inércia química desses elementos.

Olhe novamente para a **Tabela 13.4** e você verá que, nos metais alcalino-terrosos, todos os orbitais estão duplamente ocupados e nem por isso eles são quimicamente inertes. Ao contrário, são bastante reativos. Os elementos do grupo do boro têm um dos orbitais mais externos duplamente ocupado. Apesar disso, eles se combinam preferencialmente com três outros átomos, embora também formem compostos binários. O mesmo acontece com os elementos do grupo do zinco (grupo 12) que, mesmo com configuração eletrônica $[](n-1)d^{10}ns^2$, apresentam uma química bastante variada. O paládio tem configuração $[]4s^24p^64d^{10}$ e também é bastante reativo.

Bem, creio que já lhe dei um número suficiente de contra-exemplos para que você se convença de que a sua resposta está errada. Qual seria, então, a razão da inércia química desses elementos?

Na sua resposta à pergunta do parágrafo anterior, sobre a inércia química dos gases nobres, está implícita a idéia de que, para que um átomo se ligue a outro, ele deve possuir elétrons desemparelhados. Supondo que essa seja uma condição necessária para a formação de uma ligação entre dois átomos, vejamos quão difícil seria, comparativamente, “abrir” a camada dos gases nobres e a dos demais elementos citados como contra-exemplo.

Existem duas maneiras possíveis de se “abrir” uma camada “fechada”. Uma delas seria *criar um estado excitado, promovendo um elétron do orbital duplamente ocupado para um orbital desocupado*. Outra maneira seria *retirar do átomo (ionizar) um dos elétrons do orbital duplamente ocupado*. Vamos começar pelo primeiro processo. Na **Tabela 13.5**, você encontrará a energia de transição para o *primeiro estado excitado* de vários dos elementos mencionados na nossa discussão, ou seja, a energia necessária para que o átomo seja levado do seu estado fundamental ao primeiro estado excitado.

Tabela 13.5: Energias de transição (eV) para o primeiro estado excitado de menor energia de alguns elementos

He 19,8	Ne 16,6	Ar 11,5	Kr 9,9	Xe 8,3	Rn 6,8
Be 2,7	Mg 2,7	Ca 1,9	Sr 1,8	Ba 1,1	Ra 1,6
B 3,5	Al 3,6	Ga 4,7			
	Zn 4,0	Cd 3,7	Hg 4,7		

Assim, enquanto para a transição $[] 2s^2 \rightarrow [] 2s^1 2p^1$ no berílio, precisamos fornecer 2,7eV ao átomo, para a transição $1s^2 \rightarrow 1s^1 2p^1$ no hélio, precisaríamos fornecer 19,8eV ao átomo! Considerando que a energia liberada na formação de uma ligação química varia na faixa entre 2-6 eV, seria impossível formar uma ligação que compensasse o excesso de energia do átomo, proveniente da excitação eletrônica, necessária à “abertura” da camada. Por outro lado, fica fácil entender por que os elementos citados como contra-exemplos podem formar moléculas. A energia necessária para “abrir” a camada é facilmente compensada pela formação de uma ou mais ligações químicas. No caso do paládio, a energia para provocar a transição $[] 4d^{10} \rightarrow [] 4d^9 5s^1$ é de apenas 0,8 eV.

Antes de prosseguir, vamos examinar rapidamente o segundo processo de “abertura” de uma camada por meio do processo de ionização. Isso ajudaria os gases nobres? Claro que não. Da nossa discussão anterior, já aprendemos que os gases nobres possuem os maiores potenciais de ionização. Por exemplo, o PI do hélio (24,6 eV) é maior ainda do que a energia necessária para criar o estado excitado de menor energia.



Concluindo esta primeira parte da nossa discussão, podemos dizer que a inércia química dos gases nobres *não se deve à estrutura de “camada fechada”, mas à grande quantidade de energia necessária para “abrir” a camada, seja por um processo de excitação eletrônica ou por ionização.*

Tudo indica que agora entendemos como determinar a valência de um elemento a partir da sua configuração eletrônica. Seguindo o critério que acabamos de estabelecer, vejamos se é possível entender a variação da valência observada quando passamos do carbono (4) para o nitrogênio (3), oxigênio (2) e flúor (1). Na **Tabela 13.6**, estão listadas as energias para excitar um dos elétrons do orbital duplamente ocupado, de mais alta energia, na configuração eletrônica desses átomos.

Tabela 13.6: Energias de transição (eV)

C 4,18	N 10,92	O 9,14	F 12,7
--------	---------	--------	--------

Ora, de acordo com esses valores de energia de transição, fica fácil entender por que no átomo de C é possível excitar um dos elétrons do orbital duplamente ocupado, para gerar um estado excitado, com quatro elétrons desemparelhados, ao contrário dos demais elementos.

Ótimo! Parece então que temos um critério bem-definido para prever a valência de um elemento a partir da sua configuração eletrônica. Vamos testá-lo. Será que ao longo de um grupo a valência pode variar? Bem, a valência está claramente ligada ao número de elétrons nos orbitais mais externos do átomo, mas também à dificuldade de excitar os elétrons dos orbitais duplamente ocupados. Na **Tabela 13.7**, listamos as energias de transição para excitar um dos elétrons em orbital duplamente ocupado, nos elementos dos grupos do nitrogênio, oxigênio e do flúor (grupos 15, 16 e 17).

Tabela 13.7: Energias de transição (eV)

Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17
N 10,92	O 9,14	F 12,7
P 7,38	S 6,52	Cl 8,92
As 6,84	Se 5,97	Br 7,86
		I 6,7

Veja que coisa mais interessante. À medida que vamos descendo a coluna do grupo, a energia necessária para excitar um elétron de um orbital duplamente ocupado vai diminuindo. Isso nos permite *prever* que a valência pode aumentar ao longo de um grupo. Será que essa previsão está de acordo com o conhecimento de que dispomos sobre a química desses elementos? Vamos ver.

Como já mencionado, *pelo que sabemos até hoje*, o nitrogênio é trivalente. Porém, como a energia de transição é bem menor para o fósforo e ainda menor para o arsênio, é bem provável que esses elementos possam formar compostos onde eles se combinariam com até cinco outros átomos. *Essa previsão está absolutamente correta!* Por exemplo, tanto o fósforo quanto o arsênio formam tricloreto e pentacloretos (PCl_3 , PCl_5 , AsCl_3 e AsCl_5), enquanto o nitrogênio só forma o tricloreto. Os demais elementos desse grupo, estanho (Sn) e bismuto (Bi), também apresentam valência igual a 3 e 5.

Olhando para o grupo do oxigênio, podemos fazer previsão idêntica para os elementos enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te). Enquanto o oxigênio só liga a outros dois átomos, os demais elementos do seu grupo poderiam se ligar a dois, quatro e até a seis outros átomos. Novamente, *essa previsão está absolutamente correta*.

Agora você vai estar em melhores condições de avaliar porque eu lhe pedi, antes de iniciarmos toda esta discussão, para tentar esquecer tudo que você sabia ou pensava que sabia sobre valência e configuração eletrônica. Eu queria que você se livrasse do preconceito da “camada fechada”, sem o que jamais estaria preparado para dar o passo seguinte, que nos revelará uma química fantástica e inesperada.

Volte à **Tabela 13.7** e compare as energias de transição dos dois últimos halogênios com os dois últimos elementos dos grupos do nitrogênio e do oxigênio. O que essa comparação lhe sugere? Nada? Então, olhe bem, sem medo de ousar. O que os números nos dizem é que excitar um elétron de um orbital duplamente ocupado, nos elementos P, As, S e Se, custa mais ou menos a mesma coisa do que provocar esse tipo de excitação nos elementos Br e I! É isso mesmo? Então quer dizer que os halogênios poderiam se combinar com mais de um átomo? Por que não? Mas e a regra do octeto? Que regra de octeto que nada! Regras desse tipo atrapalham muito mais do que ajudam. Bem, para encurtar essa história, que eu vou lhe contar em detalhe nas próximas aulas, há uma grande variedade de compostos de iodo, nos quais ele se liga a até sete outros átomos, como no IF_7 . Outros compostos, tais como BrF_3 , BrF_5 , ClF_3 etc. são também bem conhecidos e caracterizados.

Agora, vamos ao último mito que nos falta derrubar. Volte à **Tabela 13.5** e compare as energias de transição do xenônio (Xe) e do radônio (Rn) com as dos elementos da **Tabela 13.7**. É óbvio que essa comparação nos sugere que esses dois gases nobres poderiam também formar moléculas. E formam! Por exemplo, são bem conhecidas as moléculas de XeF_2 , XeF_4 e XeF_6 . A partir de 1962, essas moléculas começaram a ser sintetizadas por químicos que não se guiavam por preconceitos, mas sim por *conceitos* derivados de modelos solidamente estabelecidos. Os compostos de gases nobres serão também objeto de estudo de aulas futuras.



Concluindo esta seção, podemos dizer que a valência de um átomo está diretamente ligada ao número de elétrons nos orbitais mais externos da sua configuração eletrônica. Esses elétrons são chamados, coletivamente, de elétrons de valência, e os orbitais que eles ocupam são os orbitais de valência. O número máximo de elétrons que efetivamente participa da formação de ligações depende da energia necessária para excitar os elétrons dos orbitais externos duplamente ocupados.

Eu gostaria de encerrar esta aula com uma pergunta. Quando eu lhe convidei, algumas aulas atrás, a fazer uma viagem pelo mundo microscópico, em busca dessas entidades, invisíveis e intocáveis, você imaginou que poderíamos chegar tão longe quanto chegamos? Responda com toda a honestidade: sim ou não? Não se preocupe se sua resposta for não. Creio que a maioria das pessoas não acreditaria nessa possibilidade. Por outro lado, espero que *você tenha se convencido* de que dispomos de um modelo extremamente poderoso de análise do mundo microscópico. Repare que, embora ao longo do texto eu possa ter expressado meu desejo de convencê-lo de alguma coisa, a minha função não é de convencê-lo de nada, mas sim de fornecer todos os elementos para que *você se convença da possibilidade de entender a natureza a partir do comportamento de átomos e moléculas.*

Bem, chegamos à primeira escala da nossa viagem. Ao partir, iremos à busca das moléculas. Aos incrédulos, um aviso: vamos não só poder entender como as moléculas se formam, como também, mesmo sem vê-las, determinar suas estruturas. Aguarde.

ATIVIDADE FINAL

Uma última pergunta

Uma das perguntas formuladas ao longo do texto foi: quantos elétrons podemos adicionar a um átomo neutro? Acho que você já pode respondê-la.

RESPOSTA COMENTADA

Vimos que a primeira afinidade eletrônica é normalmente pequena. Em alguns casos, ela é negativa, o que mostra que o ânion formado não é estável. Nesse último caso, portanto, não podemos adicionar elétrons ao átomo neutro. Nos casos em que a primeira AE é positiva, dificilmente a segunda AE o será, pois se o átomo já mostrou pequena tendência a adquirir um elétron, muito menor será tendência de adquirir um segundo elétron, de modo que dificilmente poderemos adicionar mais de um elétron a um átomo neutro.

RESUMO

A tabela periódica de elementos está diretamente associada às configurações eletrônicas dos átomos que a constituem. Podemos, a partir da estrutura eletrônica, explicar o comportamento de propriedades tais como potencial de ionização, afinidade eletrônica, raio atômico e caráter metálico. A configuração eletrônica está também relacionada ao importante conceito de valência. Por valência de um elemento, entendemos a capacidade de seu átomo de se combinar com outros átomos para formar moléculas. Por exemplo, se o átomo de um dado elemento só consegue se combinar com um outro átomo, esse elemento é dito monovalente. Se o átomo pode se combinar com até dois outros, o elemento é dito divalente, e assim sucessivamente. A valência de um átomo está diretamente ligada ao número de elétrons nos orbitais mais externos de sua configuração eletrônica. Esses elétrons são chamados, coletivamente, de elétrons de valência, e os orbitais que eles ocupam são os orbitais de valência. O número máximo de elétrons que efetivamente participa da formação de ligações depende da energia necessária para excitar os elétrons dos orbitais externos duplamente ocupados.

Moléculas diatômicas homonucleares

AULA 14

Metas da aula

Discutir os conceitos de estabilidade e de reatividade; introduzir a aproximação de Born-Oppenheimer e a utilização de MPis na obtenção de soluções aproximadas da ES para moléculas; discutir a origem da ligação química; introduzir os diagramas GVB para o estudo de moléculas; introduzir o conceito de estrutura química; construir o diagrama GVB de uma molécula e, a partir dele, fazer previsões sobre as propriedades da molécula; introduzir o conceito de estado eletrônico molecular e a sua notação espectroscópica; discutir como determinar os estados eletrônicos de uma molécula a partir do seu diagrama GVB.

objetivos

Esperamos que, após estudar o conteúdo desta aula, você seja capaz de:

- identificar os diferentes termos presentes na expressão da energia total de uma molécula;
- fazer previsões sobre propriedades de moléculas diatômicas homonucleares, a partir da configuração eletrônica do átomo constituinte;
- prever a estrutura química do estado fundamental de moléculas diatômicas homonucleares, a partir do diagrama GVB do átomo constituinte;
- fazer previsões sobre variações nas propriedades de moléculas diatômicas homonucleares, formadas por elementos de um mesmo grupo da tabela periódica;
- determinar os possíveis estados eletrônicos de uma molécula, a partir do seu diagrama GVB.

INTRODUÇÃO

Nas aulas anteriores, desenvolvemos um modelo atômico que nos permitiu entender a estrutura da tabela periódica e fazer previsões acuradas sobre o comportamento de diversas propriedades dos elementos, ao longo da tabela periódica. Diante de tamanho sucesso, seria razoável esperar que esse mesmo modelo também fornecesse uma descrição acurada das moléculas, já que elas são formadas de átomos.

Quando dois átomos se aproximam, eles passam a exercer uma força, um sobre o outro, pelo fato de serem formados por partículas eletricamente carregadas. A *grandes distâncias*, essas forças tendem a ser *atrativas*, enquanto que, a *pequenas distâncias*, elas tendem a ser *repulsivas*. O balanço dessas forças, à medida que os átomos se aproximam, determinará se os dois átomos formarão ou não uma molécula. Dependendo da natureza dos átomos, as forças atrativas podem ser fracas ou suficientemente fortes para formar moléculas estáveis. Nesse último caso, dizemos que os átomos estão *quimicamente ligados*.

Nesta aula, começaremos a examinar o problema da formação de uma ligação química entre dois átomos, tentando responder às seguintes perguntas: Seria possível, usando o modelo atômico desenvolvido anteriormente, entender a natureza das forças entre dois átomos e a razão pela qual dois átomos se juntam para formar uma molécula? Por que algumas ligações químicas são mais fortes do que outras? Seria possível *fazer previsões* sobre as propriedades das moléculas, da mesma maneira que fizemos com os átomos, e relacioná-las com as respectivas propriedades dos átomos separados?

Bem, para tentar responder a todas essas perguntas, seria melhor começar pelas moléculas mais simples, aquelas formadas por apenas dois átomos: as *diatômicas*. Vamos examinar a natureza das forças entre dois átomos e como elas podem levar à formação, ou não, de uma ligação química. Como você verá, a formação de uma ligação química é acompanhada de uma considerável mudança na distribuição eletrônica dos átomos isolados.

No nosso estudo de modelos de partículas independentes (MPI), eu mencionei a existência do modelo GVB, bem mais acurado do que o modelo Hartree-Fock (HF), que utilizamos na nossa discussão das propriedades atômicas. Por outro lado, para o estudo de moléculas, é muito mais conveniente usar o modelo GVB. Com esse modelo, poderemos fazer *previsões* qualitativas sobre propriedades das moléculas, tais como geometrias, energias relativas de ligação e outras mais que discutiremos ao longo do curso.

REAVALIANDO O CONCEITO DE MOLÉCULA E DE SUBSTÂNCIA QUÍMICA: ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Na Aula 3, definimos molécula como sendo a menor porção possível de uma substância química. Assim, uma molécula de água é a menor porção possível da substância química água. Nada há de errado com essa definição, mas talvez fosse interessante reavaliá-la. Ou talvez, reavaliar o conceito de substância química.

Água, açúcar, sal etc. são substâncias químicas, enquanto ar, gasolina, óleo, ligas metálicas são exemplos de misturas. Entretanto, independentemente do seu estado físico – gasoso, líquido ou sólido –, as substâncias químicas e as misturas com as quais *estamos habituados* guardam em comum o fato de serem *estáveis*. Isso significa dizer que, armazenadas com as devidas precauções e acondicionadas em recipiente adequado, elas permanecem inalteradas pelo resto da vida.

O problema é que também existem espécies formadas por dois ou mais átomos (moléculas?), mas que não podem ser facilmente armazenadas. Isso porque, embora elas sejam *estáveis*, são também *extremamente reativas*. O que significa isso? Significa que, em contato com qualquer espécie, atômica ou molecular, elas *rapidamente reagem* para formar outras espécies, menos reativas. Por outro lado, se conseguirmos mantê-las isoladas de qualquer outra espécie do universo, elas permanecerão inalteradas, da mesma forma que as substâncias com as quais estamos acostumados. Estabilidade e reatividade são dois conceitos distintos, que não podem ser confundidos.



Dizemos que uma espécie, átomo ou molécula, é estável se, quando isolada de qualquer outra espécie do universo, ela permanece inalterada. Uma espécie é instável quando mesmo se isolada de qualquer outra espécie do universo, ela espontaneamente se decompõe em outras, estáveis. Uma espécie, átomo ou molécula, é reativa se, quando em contato com outras espécies, ela tende a reagir. Uma espécie será mais ou menos reativa, dependendo da velocidade com que ela reage.

Vejamos alguns exemplos, para que você possa perceber claramente a diferença fundamental entre esses dois importantíssimos conceitos. Começemos pelos átomos.

O átomo de hidrogênio é estável. Entretanto, ele reage com relativa facilidade com outros átomos e/ou moléculas que tenham elétrons desemparelhados. Essa é a razão pela qual o elemento hidrogênio é encontrado na natureza sob a forma molecular, H_2 , e não-atômica. Por outro lado, um átomo de hidrogênio isolado de tudo permanece sob a forma atômica, pois o átomo é uma espécie estável. O íon hidreto (H^-) é também estável, ou seja, se mantido isolado, ele *não libera espontaneamente* um dos elétrons, para formar um átomo de hidrogênio. Para que isso aconteça, é necessário fornecer ao íon hidreto uma quantidade de energia mínima igual a $\sim 0,75$ eV. Por outro lado, esse íon é extremamente reativo, razão pela qual ele não é normalmente encontrado no nosso meio. Ele existe no meio interestelar, onde a atmosfera é extremamente rarefeita, o que dificulta seu encontro com outras espécies, para reagir.

O átomo de hélio é também estável, mas não-reativo. Portanto, o elemento hélio, como os demais gases nobres, é encontrado sob a forma atômica na natureza.



ATIVIDADE

1. Forma mais estável dos halogênios

Sob que forma os halogênios devem ser preferencialmente encontrados na natureza?

RESPOSTA COMENTADA

Os halogênios, como o hidrogênio, têm um elétron desemparelhado e tendem a reagir com outra espécie com elétron desemparelhado, que pode ser outro átomo idêntico a ele. Portanto, os halogênios aparecerão na natureza preferencialmente na forma de moléculas diatômicas, ou seja, F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 .

Vejam agora o caso de moléculas. A molécula de H_2 é bastante estável. Na verdade, a ligação H-H é uma das mais fortes que conhecemos. Para decompô-la (ou dissociá-la) em dois átomos de hidrogênio, temos de fornecer à molécula, no mínimo, uma energia igual a 4,47 eV. Que espécie seria formada se ionizássemos essa molécula? Formaríamos a espécie H_2^+ . Ela é estável? Reativa? Bem, essa espécie é estável. Para decompô-la, em um átomo de hidrogênio e na espécie H^+ , precisaríamos fornecer a ela uma energia igual a $\sim 2,7$ eV. Por outro lado, ela é ávida por um elétron e, se não a isolarmos do resto do universo, ela irá reagir rapidamente com qualquer espécie, neutra ou negativa, que aparecer pela frente. Ou seja, a espécie H_2^+ é *extremamente reativa*, razão pela qual *não podemos facilmente armazená-la por um tempo suficientemente longo, para caracterizar as suas propriedades*.

Estamos agora diante do seguinte problema. A espécie H_2^+ é uma espécie molecular, pois é formada por mais de um átomo, e também é estável. Devemos considerá-la como uma nova substância química? Suas propriedades são certamente bem diferentes daquelas da molécula de H_2 . No entanto, se a considerarmos como uma nova substância química, teríamos de mudar nossa terminologia de “espécie” H_2^+ para molécula de H_2^+ , já que a molécula de uma substância é, por definição, a menor parte possível dessa substância química. Que decisão tomar?

Bem, não há um consenso sobre isso. Na literatura, você encontrará autores se referindo à molécula de H_2^+ , ao íon molecular H_2^+ e à espécie H_2^+ . Eu vou adotar o termo molécula de H_2^+ . Quanto a considerar essas espécies, altamente reativas, como substâncias químicas, também não há consenso. Alguns autores acham que só deveríamos considerar como substâncias químicas aquelas *que podem ser facilmente armazenadas, por um tempo suficientemente longo, para permitir a caracterização das suas propriedades*. Por outro lado, na minha opinião, independentemente da *dificuldade experimental* de se caracterizarem as propriedades dessas espécies altamente reativas, *o fato de elas possuírem propriedades bastante distintas* daquelas das moléculas análogas justifica considerá-las também como substâncias químicas.

A EQUAÇÃO DE SCHROEDINGER PARA MOLÉCULAS DIATÔMICAS E A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Na Aula 11, quando estudamos átomos polieletrônicos, mencionamos que, embora seja fácil escrever a equação de Schroedinger (ES) para qualquer átomo, só conseguimos resolvê-la exatamente para átomos com um elétron, que chamamos de átomos hidrogenóides. Seria igualmente fácil escrever a ES para uma molécula? E que dificuldades adicionais teríamos para sua resolução, em relação à ES de um átomo polieletrônico?

Embora eu não tenha escrito nem resolvido a ES para qualquer átomo, você já sabe que o ponto de partida é a expressão da energia total do sistema. Para um átomo com N elétrons, essa expressão foi dada na Atividade 2 da Aula 11:

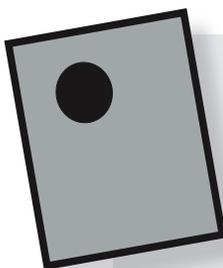
$$E_t = \sum_{i=1}^N \left(p_i^2 / 2m - kZe^2 / R_i \right) + \sum_{\substack{i=1, \\ j>i}}^N ke^2 / R_{ij} \quad (1).$$



Se você não se lembra do significado de cada um dos termos da equação (1), sugiro que releia o material da Aula 11 antes de prosseguir.

Para o caso de uma *molécula diatômica*, teríamos de incorporar à equação (1) os termos referentes à energia cinética de cada um dos núcleos e o termo referente à repulsão entre os núcleos, já que ambos têm carga positiva. Usando as letras A e B para designar os dois núcleos, a expressão da energia total da molécula seria:

$$E_t = p_A^2 / 2m_A + p_B^2 / 2m_B + \sum_{i=1}^N \left(p_i^2 / 2m - kZ_A e^2 / R_{iA} - kZ_B e^2 / R_{iB} \right) + \sum_{\substack{i=1, \\ j>i}}^N ke^2 / R_{ij} + (Z_A Z_B ke^2 / R_{AB}) \quad (2).$$

**ATIVIDADE****2. Identificando os termos da equação**

Identifique cada um dos termos da equação anterior.

RESPOSTA COMENTADA

Os dois primeiros termos, $p_A^2/2m_A + p_B^2/2m_B$, representam a energia cinética dos núcleos A e B. Os termos $\sum_{i=1}^N (p_i^2/2m - kZ_A e^2/R_{iA} - kZ_B e^2/R_{iB})$ representam, respectivamente, a energia cinética dos elétrons, a atração entre cada elétron e o núcleo A e a atração entre cada elétron e o núcleo B.

Os termos $\sum_{\substack{i=1 \\ j>1}}^N k e^2/R_{ij}$ representam a repulsão entre os elétrons e $(Z_A Z_B k e^2/R_{AB})$, a repulsão entre os núcleos.

No caso dos átomos polieletrônicos, mencionamos que a presença dos termos e^2/R_{ij} impedia a obtenção de soluções exatas da ES. O que há de diferente nesse tipo de termo é que ele depende simultaneamente das coordenadas de dois elétrons, i e j , através da distância R_{ij} entre eles, enquanto todos os demais só dependem das coordenadas de um elétron. Os termos (e^2/R_{ij}) representam a repulsão entre os pares de elétrons do átomo. Bem, no caso de moléculas, temos agora mais um termo desse tipo $(Z_A Z_B e^2/R_{AB})$, que representa a energia de repulsão entre os núcleos. Portanto, mesmo para a molécula de H_2^+ , que só possui um elétron, não há solução exata possível para a ES.

Ora, os termos do tipo (e^2/R_{ij}) não nos impediram de obter soluções aproximadas, de excelente qualidade, para a ES de átomos polieletrônicos. No caso de moléculas, de que maneira poderíamos contornar o problema dos termos de repulsão nuclear, de forma a obter soluções aproximadas para a ES? Alguma sugestão?

Em 1927, Max Born e Robert Oppenheimer propuseram uma maneira para atacar esse problema, que possibilitou a obtenção de soluções, mesmo que de forma aproximada, da ES para qualquer molécula. A aproximação por eles proposta passou a ser conhecida, desde então, como a *aproximação de Born-Oppenheimer* (ABO). O tratamento matemático dessa aproximação é complexo e não será discutido. Apesar disso, a ABO pode ser justificada de uma maneira bastante simples e de fácil compreensão.

Os dois primeiros termos da equação (2) representam a energia cinética dos núcleos. Entretanto, sabemos que o mais leve dos núcleos, o do átomo de hidrogênio, tem massa ~1.840 vezes maior do que a de um elétron. Assim sendo, é bastante razoável supor que os *électrons de uma molécula se movam muito mais rapidamente do que os núcleos*. E isso é tanto mais verdade quanto maior for a massa dos núcleos.

Tente se imaginar dentro de um avião, a uma velocidade de 900km/h, olhando para uma pessoa, na superfície da Terra, andando a 1km/h. Embora ela esteja andando, a sua sensação será de que ela está parada. Embora eu nunca tenha perguntado isso a qualquer elétron de molécula alguma, creio que essa deva ser a mesma sensação que ele tem em relação ao núcleo.

É evidente que o movimento dos elétrons da molécula depende da posição dos núcleos, uma vez que as forças de atração elétron-núcleo dependem da distância entre eles. Quando os núcleos se movem, os elétrons sentem essa mudança de posição dos núcleos, mas rapidamente reajustam seu movimento à nova configuração nuclear. Assim sendo, poderíamos, talvez, obter uma boa descrição da estrutura eletrônica da molécula, supondo que os núcleos estejam parados.

Voltando à equação (2), podemos reescrevê-la da seguinte maneira:

$$E_t = E_{\text{nuclear}} + E_{\text{eletrônica}} \quad (3),$$

onde:

$$E_{\text{eletrônica}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - kZ_A e^2 / R_{iA} - kZ_B e^2 / R_{iB} \right) + \sum_{\substack{i=1, \\ j>1}}^N k e^2 / R_{ij} + (Z_A Z_B k e^2 / R_{AB}) \quad (4).$$

Na equação (4) *não aparece a energia cinética dos núcleos*. Assim sendo, a ES construída com base na expressão de energia (4) descreverá o comportamento dos elétrons da molécula *supondo os núcleos fixos (parados)*. Mas, se os núcleos estão fixos, a distância entre eles, R_{AB} , torna-se uma constante. E, como as cargas Z_A e Z_B são também constantes, o termo $(Z_A Z_B k e^2 / R_{AB})$ vira uma constante e deixa de ser um problema para a solução exata da ES.



A aproximação BO consiste em considerar que os movimentos eletrônico e nuclear são independentes e, portanto, separáveis. Assim, por meio da ES construída com base na equação (4), calculamos os níveis de energia dos elétrons da molécula (energia eletrônica), no campo dos núcleos fixos, e as funções de onda que descrevem o comportamento dos elétrons na molécula. Uma vez solucionado o problema eletrônico, podemos resolver a ES que descreve o movimento dos núcleos na presença dos elétrons da molécula. A energia total da molécula será dada pela soma das energias eletrônica e nuclear.

Inicialmente, vamos nos concentrar em resolver a ES para o movimento dos elétrons. Mais adiante, examinaremos como resolver a ES para o movimento dos núcleos.

A EQUAÇÃO DE SCHROEDINGER PARA A MOLÉCULA DE H_2^+ , NA APROXIMAÇÃO BO

Da mesma forma que começamos nosso estudo de átomo pelo mais simples, o átomo de hidrogênio, vamos começar nosso estudo de moléculas também pela mais simples: a molécula de H_2^+ , ou o íon molecular H_2^+ , se você preferir.

O problema eletrônico

Fazendo uso da ABO, a energia eletrônica total para essa molécula é dada por:

$$E_{\text{eletrônica}} = p^2 / 2m - kZ_A e^2 / R_A - kZ_B e^2 / R_B + kZ_A Z_B / R_{AB} \quad (5),$$

onde a letra A representa o átomo de H e a letra B , o íon H^+ , ou vice-versa.

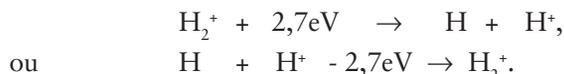
Resolvendo a ES construída a partir da expressão da energia eletrônica da molécula (equação 5), obteremos as funções de onda e os possíveis valores da sua energia eletrônica. Assim como no átomo hidrogenóide, cada função de onda (autofunção) descreve um *estado eletrônico* possível da molécula e o autovalor correspondente fornece a *energia eletrônica* da molécula naquele estado. Tudo bem, mas, para resolver a ES eletrônica, precisamos saber quanto vale a distância R_{AB} entre os núcleos, que passaremos a chamar de *distância internuclear*.

Não sabemos que valor da distância R_{AB} escolher. Bem, podemos escolher diferentes valores de R_{AB} e resolver a ES eletrônica para cada valor diferente da distância internuclear, mas os que ganharíamos com isso? Vejamos.

Se escolhermos uma distância R_{AB} muito grande (R_{∞}), a interação entre o íon e o átomo será praticamente nula e a *energia eletrônica total* será simplesmente a soma das energias eletrônicas das espécies isoladas: $E_{el}(\infty) = E_{el}(H) + E_{el}(H^+)$. Mas, como o íon H^+ não tem nenhum elétron, sua energia eletrônica é nula e $E_{el}(\infty) = E_{el}(H)$. Por outro lado, se escolhermos uma distância R_{AB} muito pequena ($R_{\rightarrow 0}$), a repulsão entre os núcleos ($Z_A Z_B k e^2 / R_{AB}$) será o termo dominante na equação (5). Nesse caso, a energia da molécula vai se tornando infinitamente grande, à medida que R_{AB} se torna muito pequena ($R_{\rightarrow 0}$).

Bem, já sabemos o que acontece com a energia da molécula de H_2^+ , em duas situações extremas, ou seja, nos limites em que R_{AB} tende para zero e para uma distância infinitamente grande. E, para chegar a essa conclusão, nem precisamos resolver a ES. Mas o que acontece com a energia da molécula, para valores entre esses dois pontos extremos? Para responder a essa pergunta, não há outra saída. Teremos que resolver a ES para diferentes valores de R_{AB} . Sem dúvida alguma, isso exigirá uma quantidade apreciável de trabalho. Portanto, antes de iniciar essa tarefa, vale a pena retornar à questão: o que ganharíamos fazendo isso? Vamos ver.

Eu lhe disse, mas não provei, que a molécula de H_2^+ é estável, ou seja, ela não se decompõe espontaneamente em um átomo de H e um íon H^+ . Disse também que, para dissociá-la, teríamos que fornecer a essa molécula uma quantidade mínima de energia, igual a $\sim 2,7$ eV:



Ora, se precisamos fornecer energia à molécula de H_2^+ , para transformá-la em $H + H^+$, isso implica dizer que a *energia da molécula tem de ser menor do que a soma das energias das espécies H e H^+ isoladas.*

Portanto, se a molécula for realmente estável, ao calcularmos a energia eletrônica para diferentes valores da distância internuclear R_{AB} , deveremos observar uma queda no valor dessa energia, à medida que R_{AB} diminui. Por outro lado, já sabemos que, se essa distância diminuir muito, a repulsão entre os núcleos fará com que a energia se torne infinitamente grande. Logo, deve existir um valor de R_{AB} , entre aqueles dois pontos extremos (R_∞ e $R_{\rightarrow 0}$), para o qual a energia eletrônica é a menor possível.

Na **Figura 14.1**, mostramos como a *energia eletrônica do estado fundamental* [(E_{el})] de uma molécula estável varia com a distância internuclear, R_{AB} . Mais adiante, explicaremos o significado dos vários símbolos presentes na figura. Figuras desse tipo são chamadas de *superfícies de energia potencial* (SEP). Você pode estranhar essa designação, já que estamos representando a energia eletrônica da molécula. É verdade, mas lembre-se de que a energia eletrônica *depende da posição dos núcleos* (R_{AB}) e, portanto, ela é uma *energia potencial*. A importância das informações que podem ser extraídas dessa figura justifica plenamente o esforço em construí-la. Vamos analisá-la em detalhe.

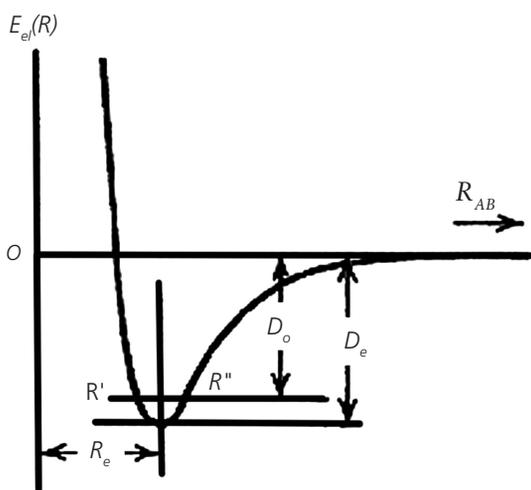


Figura 14.1: Superfície de energia potencial (SEP) típica de uma molécula estável.

O primeiro ponto a notar é que há realmente *um mínimo* na superfície de energia potencial. Caso essa fosse a SEP para a molécula de H_2^+ , isso significaria dizer que existe um arranjo possível das espécies H e H^+ , *suficientemente mais estável* do que essas *espécies separadas*, a ponto de permitir caracterizá-la como *uma nova espécie*. A essa nova espécie chamaríamos de *molécula* de H_2^+ . Poderíamos identificar a formação da molécula com o processo de formação de uma *ligação química* entre as espécies H e H^+ , indicada simbolicamente por um traço, unindo as espécies H- H^+ .



A primeira conclusão que podemos tirar dessa análise é que duas espécies, A e B, só formarão a molécula A-B caso haja um mínimo na superfície de energia potencial do sistema AB. Quando isso acontece, dizemos que se forma uma *ligação química* entre as espécies.

O segundo ponto a se notar é que esse mínimo de energia ocorre para um *valor bem definido da distância internuclear*, R_{AB} , ou seja, existe uma *distância ótima* entre as duas espécies, para a qual o sistema AB é mais estável. A essa distância ótima chamamos *distância internuclear de equilíbrio*. Como, nessa situação, consideramos os átomos ligados, podemos também definir essa distância ótima como sendo o *comprimento da ligação* A-B.

Atenção, incrédulos! Apesar de não podermos ver, tocar nem mesmo armazenar uma molécula de H_2^+ , tudo indica que poderemos até *prever* qual a distância entre os dois átomos da molécula.



Definimos como *estrutura molecular* o arranjo tridimensional mais estável (de menor energia) dos átomos constituintes da molécula. A estrutura molecular pode ser definida pelo conjunto de parâmetros geométricos (comprimentos de ligação, ângulos de ligação), que especifica a posição relativa dos átomos da molécula, na configuração de menor energia.

No caso de moléculas diatômicas, só precisamos de um parâmetro geométrico, a distância internuclear, para especificar sua estrutura molecular. Além disso, como elas são formadas por apenas dois átomos, todas as moléculas diatômicas serão *necessariamente lineares*.

Existe mais uma importante informação que pode ser extraída da superfície de energia potencial (SEP) da molécula. A energia necessária para separar os átomos da molécula, chamada de *energia de dissociação* (D_e , na **Figura 14.1**), pode ser facilmente determinada da SEP, bastando, para isso, subtrair a energia da molécula da soma das energias das espécies separadas. Essa energia é também chamada de *energia de ligação*, já que ela é também a energia necessária para *desfazer a ligação química*.

Agora, atenção! Lembre-se de que a SEP foi obtida supondo os núcleos fixos. Entretanto, sabemos que eles *não estão parados*. Como, então, definir *estrutura molecular*, se os núcleos estão mudando de posição? Bem, pode ser que eles não estejam variando muito sua posição relativa. Para esclarecer esse ponto, teríamos de resolver a ES para o movimento dos núcleos. Da solução, obteríamos as funções de onda, que nos permitiriam calcular as probabilidades de encontrar os núcleos em diferentes posições relativas. Além disso, obteríamos as energias associadas ao movimento dos núcleos. Se somarmos essa energia dos núcleos à energia eletrônica, que já determinamos, obteremos a *energia total da molécula*.

E se a *energia total da molécula* for maior do que a dos átomos separados, o que acontece? Bem, nesse caso, a molécula não se forma. Portanto, a existência de um mínimo na SEP é uma *condição necessária, mas não suficiente para que uma molécula seja estável*. Temos, então, de rever a condição de estabilidade de uma molécula.



Duas espécies, A e B, só formarão a molécula A-B caso haja um mínimo na superfície de energia potencial do sistema AB e se a energia total da molécula, obtida pela soma dessa energia eletrônica mínima com a energia mínima dos núcleos, for menor do que a soma das energias das espécies A e B, separadas.

Voltemos agora à **Figura 14.1**. Se os núcleos estivessem parados, a energia total da molécula seria só eletrônica e igual a $(E_o)_{el}$ e os núcleos estariam fixos a uma distância igual a R_e . Entretanto, os núcleos estão em movimento e, se adicionarmos a $(E_o)_{el}$ o menor valor possível da energia dos núcleos, obteremos $(E_o)_t = (E_o)_{el} + (E_o)_{nu}$. Se você olhar para a **Figura 14.1**, verá que, com essa energia total, os núcleos podem estar em qualquer posição entre R' e R'' , em torno da posição R_e , que anteriormente definimos como a *distância internuclear de equilíbrio*,

ou seja, os núcleos não estão parados, mas ficam *vibrando* em torno da posição de equilíbrio. Se os deslocamentos nucleares forem pequenos em comparação à R_e , poderemos continuar a associar esse valor com a *distância internuclear de equilíbrio (ou comprimento da ligação)*.

Portanto, de agora em diante, quando falarmos de comprimento de ligação ou de distância internuclear de equilíbrio, lembre-se de que os núcleos não estão fixos a essa distância, mas sim vibrando, em torno dessa posição de equilíbrio.

Ao considerarmos também a energia associada ao movimento dos núcleos, teremos de corrigir a nossa previsão para o valor da energia da ligação, já que a energia total da molécula passa a ser $(E_o)_t = (E_o)_{el} + (E_o)_{nu}$. A energia de dissociação corrigida está indicada pelo símbolo D_o na **Figura 14.1**. Este é o valor da energia de ligação que deve ser comparado com o valor determinado experimentalmente. Creio que, a essa altura, com relação à construção da SEP, você já não mais se perguntaria: o que eu ganho com isso?

Depois de toda essa discussão, resta-nos construir a SEP para a molécula de H_2^+ , para ver se ela exhibe o comportamento da **Figura 14.1**. Em caso afirmativo, poderemos testar a qualidade dos resultados teóricos, comparando-os com os resultados experimentais disponíveis. Como no caso do átomo hidrogenóide, você terá de acreditar em mim, pois vou lhe dar os resultados sem mostrar nenhum detalhe dos cálculos.

O problema eletrônico para essa molécula foi resolvido de forma exata, por Bates e colaboradores, em 1953. Na **Figura 14.2**, mostramos as SEP para vários dos estados eletrônicos calculados por Bates. As energias estão expressas em *hartree* (1 hartree = 27,21 eV). Os símbolos $1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $1\pi_g$ etc. representam diferentes estados eletrônicos da molécula. O significado desses símbolos será explicado mais adiante.

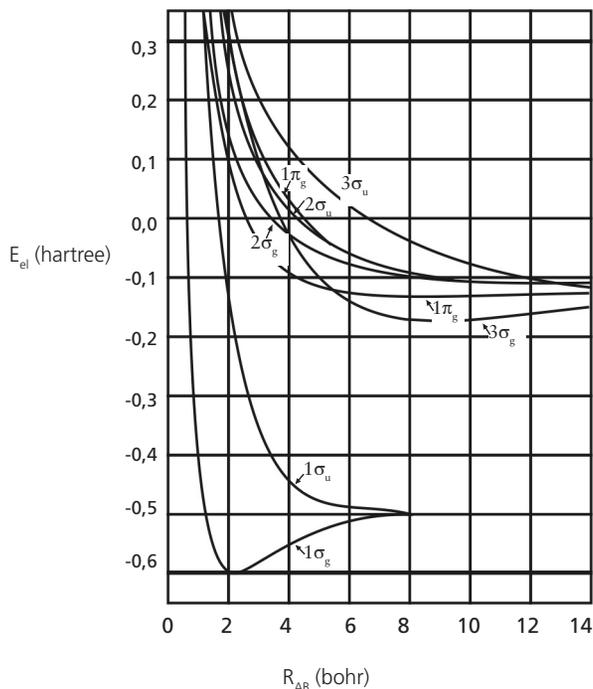


Figura 14.2: Superfície de energia potencial para vários estados eletrônicos da molécula de H_2^+ .

O primeiro ponto a notar é que, dentre todos os estados mostrados, somente os designados por $1\sigma_g$ e $3\sigma_g$ apresentam um mínimo nas respectivas SEP. Portanto, em princípio, somente nesses dois estados a molécula seria *estável*. Entretanto, é bem possível que a *energia total* da molécula no estado $3\sigma_g$, $E_{el}(3\sigma_g) + E_{nuc}(3\sigma_g)$ seja maior do que a soma das energias das espécies H e H^+ . Na verdade, esse estado é estável, mas a energia de ligação é muito pequena.

Outro ponto a notar é que a molécula no estado $1\sigma_g$ dissocia-se em um átomo de hidrogênio *no estado fundamental* e um próton. Já no estado $3\sigma_g$, os produtos de dissociação da molécula seriam um próton e um átomo de hidrogênio *em um estado eletronicamente excitado*.

Os estados eletrônicos estáveis da molécula são também chamados de *estados ligados*, enquanto aqueles que não apresentam um mínimo na SEP são chamados de *estados repulsivos*, ou *não-ligados*. A maioria dos estados da molécula de H_2^+ é do tipo repulsivo. Observe que, se excitarmos a molécula de H_2^+ para qualquer outro estado eletrônico, que *não possui um mínimo de energia na sua SEP*, a molécula *espontaneamente se dissociará*.

Comparando os resultados experimentais, para o estado fundamental, com aqueles obtidos por Bates (Tabela 14.1), fica evidente que o tratamento quanto-mecânico fornece uma descrição bastante precisa da molécula de H_2^+ .

Tabela 14.1: Distância internuclear de equilíbrio e energia de dissociação para a molécula de H_2^+ no estado fundamental

$X \ ^2\Sigma_g^+$	R_e (Å)	R_e (bohr)	D_0 (eV)
Bates e colaboradores	1,06	2,003	2,79
Experimental	1,052	1,988	2,65

Antes de concluir esta seção, gostaria de fazer uma observação. Você certamente já ouviu falar que existem ligações covalentes e iônicas, não é? Ah! Temos também as tais ligações metálicas, que existem ou não, dependendo do livro que você consulte. Bem, vamos por partes. Por ora, vamos só comentar sobre as covalentes. Para essas, costuma-se dizer que elas são formadas pelo emparelhamento de elétrons com *spins* contrários. É isso mesmo? Bem, se é isso mesmo, temos um problema. Que tipo de ligação existe na molécula de H_2^+ ? Segundo o que você já ouviu falar, não pode ser covalente porque só temos um elétron e nem precisamos falar do *spin*. Não pode ser iônica porque uma das espécies é neutra. Seria, então, metálica? Bem, eu não sei quem inventou essa história de ligação metálica, mas creio que deve ter sido inventada para explicar ligações em metais. Portanto, não creio que essa idéia possa ser aplicada ao nosso caso. Voltaremos a falar desse assunto nas próximas aulas.

O problema nuclear

Obtida a parte da solução referente ao movimento dos elétrons, podemos atacar o problema nuclear. Para isso, teríamos de resolver a ES para o movimento dos núcleos, que é construída a partir da expressão da energia dos núcleos.

Das equações (2) e (3), podemos escrever que:

$$p_A^2 / 2m_A + p_B^2 / 2m_B = E_t - E_{\text{eletrônica}} \quad (6).$$

É evidente que todos os termos da equação (6) dependem da distância internuclear R_{AB} . Entretanto, como o problema eletrônico foi resolvido, a parcela $E_{\text{eletrônica}}(R_{AB})$ já é conhecida. A SEP que obtivemos, ao resolver o problema eletrônico, representa exatamente como a energia eletrônica varia com a distância internuclear. Entretanto, para construirmos a ES para o movimento dos núcleos, teremos de achar a expressão de uma função cuja representação gráfica seja igual à da SEP calculada. Achada essa função e substituída na equação (6), poderemos finalmente construir a ES nuclear. Voltaremos a esse assunto mais adiante no nosso curso, e todo esse procedimento ficará mais claro.

A ORIGEM DA LIGAÇÃO QUÍMICA

Agora já sabemos que uma molécula só será formada se houver um mínimo na sua SEP, o que equivale a dizer que uma ligação química entre dois átomos só se formará quando aquele mínimo existir. Mas qual seria a origem desse mínimo? Ou melhor, qual a origem da ligação química entre dois átomos?

A resposta a essa pergunta não é nada trivial. Afinal, o fato de não podermos explicar, classicamente, a formação de uma molécula significa que a formação de uma ligação química é um efeito de origem puramente quântico, isto é, a sua origem está diretamente ligada à natureza quântica dos átomos e moléculas. Portanto, para realmente entender a natureza da ligação química, teríamos de fazer uma análise quântica bem mais aprofundada do problema. No momento, você ainda não dispõe do conhecimento necessário para que possamos, juntos, fazer esse tipo de análise. Porém, depois que você tiver passado pelas disciplinas de Física e de Cálculo, creio que poderemos retornar a essa discussão.

Por outro lado, podemos tentar fazer uma discussão baseada somente no *balanço da forças* que atuam sobre os núcleos e os elétrons, quando dois átomos se aproximam. *Esse tipo de análise não revela o efeito quântico responsável pela formação da ligação, mas pode nos ajudar a entender o aparecimento de um ponto de energia mínima em uma SEP.* Vamos ilustrar esse *tipo de análise* para o caso da molécula de H_2^+ , embora ele possa ser usado para qualquer outra molécula.

Na **Figura 14.3**, mostramos a molécula de H_2^+ , com os núcleos nas posições A e B , e o elétron num ponto P qualquer. R_{AB} , r_A e r_B representam, respectivamente, a distância entre os núcleos e as distâncias entre o elétron e cada um dos núcleos.

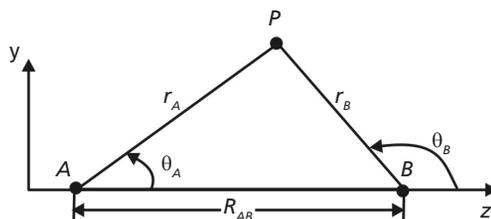


Figura 14.3: Coordenadas da molécula de H_2^+ .

Por terem cargas de mesmo sinal, os núcleos se repelem. A uma distância R_{AB} , a força de repulsão, que vale $\vec{F}_{rep} = ke^2/R_{AB}^2$, situa-se na direção do eixo da molécula e tende a afastar os núcleos. Por outro lado, o elétron situado em P atrai ambos os núcleos, sendo as forças de atração dadas por: $\vec{F}_A = -ke^2/r_A^2$ e $\vec{F}_B = -ke^2/r_B^2$. Entretanto, enquanto a força de repulsão age ao longo do eixo da molécula, as forças de atração estão dirigidas ao longo de r_A e de r_B . Ora, para *compensar a repulsão*, as forças de atração teriam de *agir na mesma direção, mas no sentido contrário à força de repulsão*.

Como força é uma grandeza vetorial (ver Aula 2), ela pode sempre ser decomposta nas suas componentes. O processo de decomposição de um vetor nas suas componentes pode ser visto como o processo inverso ao de se achar a resultante de dois vetores perpendiculares, como mostrado na **Figura 14.4**:

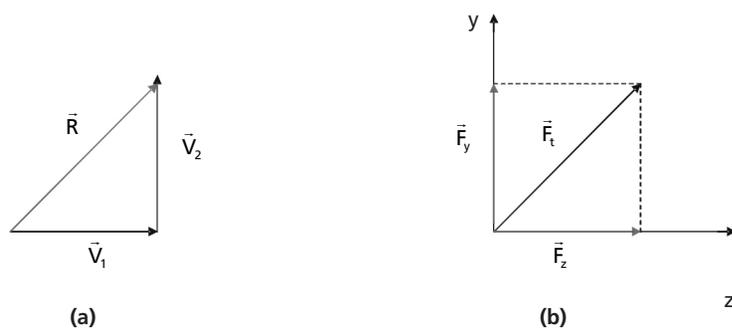


Figura 14.4: (a) Soma de dois vetores perpendiculares; (b) decomposição de um vetor nas suas componentes.

Se procedermos à decomposição das forças de atração, fazendo uso das mesmas relações trigonométricas empregadas na Aula 10, não é difícil mostrar que as suas componentes ao longo do eixo da molécula (OZ) são dadas por:

$$\vec{F}_{(A)z} = (-ke^2/r_A^2)\cos\theta_A \quad \text{e} \quad \vec{F}_{(B)z} = (-ke^2/r_B^2)\cos\theta_B \quad (7).$$

Do ponto de vista do balanço de forças, a molécula se formará se a soma das forças de atração elétron-núcleo for maior do que a força de repulsão núcleo-núcleo. Não é difícil perceber que as componentes das forças de atração, ao longo do eixo da molécula, atingirão seus valores máximos quando *o elétron estiver posicionado entre os núcleos*, isto é, quando $\theta_A = 0$ e $\theta_B = 180^\circ$.

Muito bem. Então, a molécula se forma porque o elétron, ao se posicionar entre os núcleos, faz diminuir a força de repulsão nuclear e, conseqüentemente, faz também diminuir a energia potencial do sistema. Só nos esquecemos de uma coisa: uma vez formada a molécula, o elétron tem uma energia total constante e igual à soma da sua energia cinética com a sua energia potencial. Ora, se a energia potencial é menor na região entre os núcleos (hipótese para a formação da molécula), ao passar por essa região a energia cinética do elétron aumentará. Mas, se a energia cinética do elétron aumentar, *vai diminuir o tempo que ele permanece na região entre os núcleos*. E agora?

Na verdade, temos de olhar o que acontece com a energia cinética do elétron na molécula como um todo. O que acontece é o seguinte: em relação ao átomo de hidrogênio, a *energia cinética do elétron diminui consideravelmente na região entre os núcleos*. Por outro lado, nas regiões mais próximas dos núcleos, a energia cinética torna-se muito maior do que a do elétron no átomo isolado. Assim sendo, o elétron passa um tempo maior na região entre os núcleos, o que permite a estabilização do sistema e a formação da molécula, identificada pela existência de um mínimo na SEP. O aumento da energia cinética do elétron nas regiões próximas dos núcleos é bem maior do que a sua redução na região entre os núcleos. Assim sendo, *a energia cinética média do elétron na molécula aumentará* em relação à energia cinética do elétron no átomo isolado, o que resolve a aparente contradição do parágrafo anterior.

Para entender o que realmente acontece com a energia cinética do elétron, necessitaríamos da tal análise muito mais aprofundada, que lhe prometi fazer antes do final do curso. Até lá, ficamos com a explicação do parágrafo anterior, que, embora incompleta, aponta na direção correta.

MOLÉCULAS DIATÔMICAS HOMONUCLARES

Nesta seção, vamos examinar outras moléculas formadas por dois átomos iguais. Elas são coletivamente chamadas de *moléculas diatômicas homonucleares* (de núcleos iguais). O tratamento quântico-mecânico de moléculas, como já vimos, exige o uso da aproximação de Born-Oppenheimer. Portanto, a partir desse ponto, fica implícito que essa aproximação será usada em toda a discussão que se segue. Assim sendo, estaremos resolvendo o problema eletrônico separado do problema nuclear.

Como a resolução do problema nuclear exige o conhecimento da função $E_{el}(R_{AB})$, ou seja, da SEP da molécula, o problema eletrônico terá sempre de ser resolvido em primeiro lugar. Nesta seção, concentraremos toda a nossa discussão na *resolução do problema eletrônico*. Futuramente, faremos uso da solução do problema eletrônico para examinar o problema nuclear.

A segunda molécula mais simples é a de hidrogênio, H_2 . Para essa molécula, devido à presença do termo (e^2/R_{12}) , que representa a energia de repulsão eletrônica, não podemos mais resolver exatamente a ES para o movimento dos elétrons. Entretanto, podemos contornar esse problema fazendo uso dos modelos de partículas independentes (MPI), desenvolvidos para o estudo de átomos polieletrônicos (Aula 11).

Os MPI se aplicam igualmente ao estudo de moléculas. Como no caso atômico, podemos considerar que cada elétron da molécula se move *independentemente de todos os demais*, sob a ação atrativa dos núcleos fixos (ABO) e de um *potencial repulsivo médio*, devido à sua interação com todos os demais elétrons do átomo. O processo de determinação desse potencial médio de repulsão é idêntico ao descrito anteriormente, para átomos polieletrônicos.

Diagramas GVB

No caso dos átomos polieletrônicos, decidimos usar o método Hartree-Fock (HF), para descrever o comportamento dos elétrons. Essa escolha implicou usar orbitais atômicos do tipo hidrogenóide (s , p , d , f etc.), para os elétrons do átomo polieletrônico e também construir as configurações eletrônicas, colocando dois elétrons em cada orbital. Naquela ocasião, eu mencionei que forçar os orbitais de um átomo polieletrônico a terem a mesma forma dos orbitais hidrogenóides e impor a dupla ocupação dos orbitais eram restrições sem maiores justificativas na Mecânica Quântica.

No método GVB, essas restrições não existem. Cada elétron ocupa um orbital próprio e os orbitais GVB são livres para adquirirem a forma que melhor descreve o comportamento de cada elétron do átomo. Por outro lado, já vimos que existem situações em que dois orbitais GVB podem ser bem parecidos. Além disso, nada impede que alguns dos orbitais GVB do átomo sejam semelhantes aos orbitais HF desse mesmo átomo. Entretanto, essas semelhanças ou diferenças não são impostas *a priori*, mas surgem, espontaneamente, do processo de resolução aproximada da ES do átomo, pelo método GVB.

Na discussão que se segue, estaremos particularmente interessados em descrever a formação de ligações químicas entre átomos, pelo método GVB. Assim sendo, só precisaremos nos preocupar com os orbitais GVB que acomodam os elétrons de valência, porquanto só esses elétrons participam da formação das ligações.

Uma forma bastante útil de se representar os orbitais GVB é por meio dos *diagramas GVB*. *Nesses diagramas, em geral, só representamos os orbitais de valência.* Antes de prosseguirmos, precisamos introduzir a *convenção* usada para representar os orbitais GVB, num diagrama GVB, e a orientação espacial dos orbitais, mostradas na **Figura 14.5**.

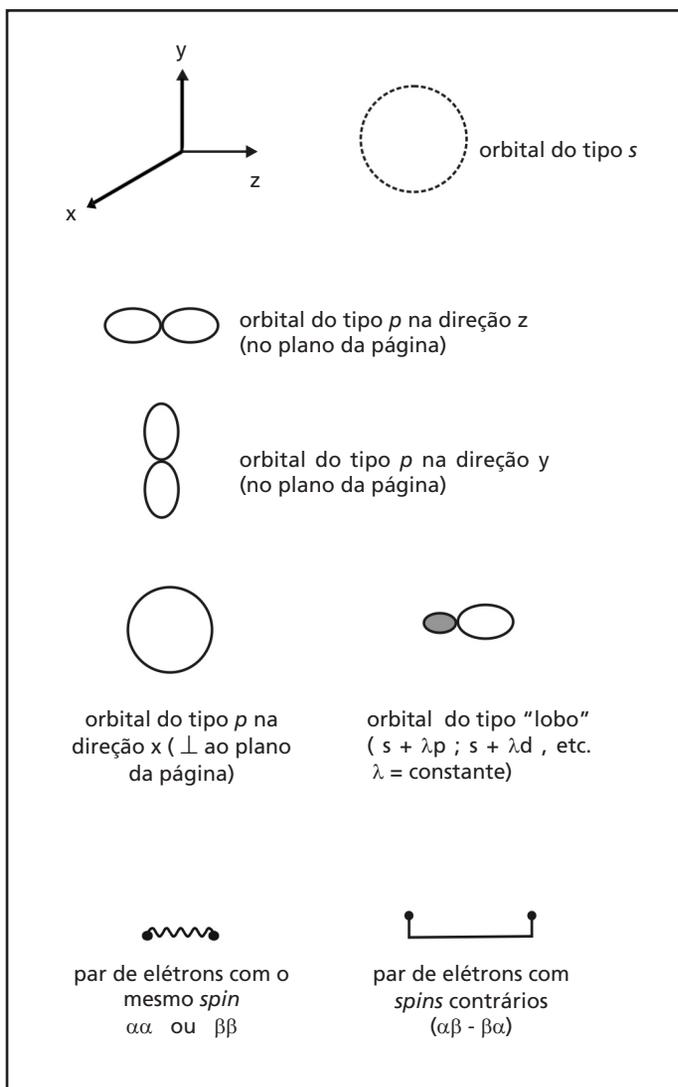


Figura 14.5: Convenções usadas na construção de diagramas GVB.

Os orbitais *lobos* são propositadamente assim designados para diferenciá-los dos tradicionais orbitais *híbridos*, dos quais você certamente já ouviu falar. Embora os *orbitais lobos* sejam também uma mistura (híbridos) de orbitais atômicos, esses orbitais *diferem* dos orbitais híbridos tradicionais em dois aspectos de fundamental importância: a *forma* dos orbitais híbridos é definida *a priori* e sua *composição é fixa*, isto é, sp^3 , sp^2 , d^2sp^3 etc., enquanto tanto a *forma* quanto a *composição dos orbitais lobos* são determinadas otimizando-se a função GVB para cada caso distinto, ou seja, os *orbitais lobos terão sempre a forma e a composição mais adequadas para descrever um átomo em cada situação distinta*.

Definidas as convenções, mostramos, na **Figura 14.6**, os diagramas GVB para o *estado fundamental* dos átomos de H até F.

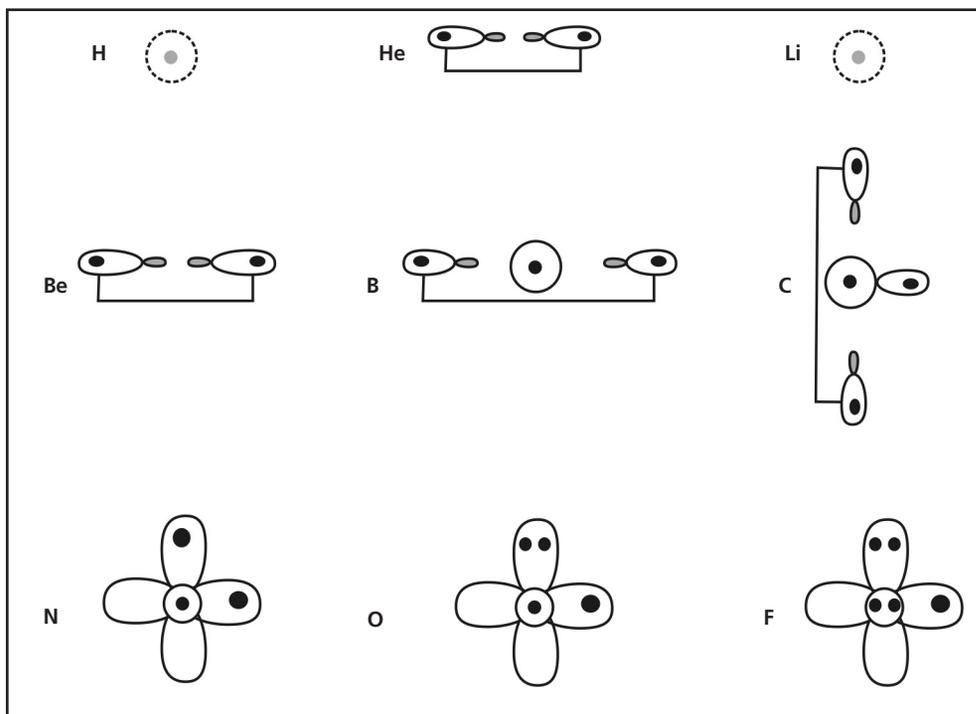


Figura 14.6: Diagramas GVB atômicos (H até F).

Algumas observações fazem-se necessárias. Para não congestionar o diagrama e *facilitar a sua visualização*, as seguintes simplificações foram adotadas: a) no caso do átomo de carbono, só uma parte do orbital p_z está representada; b) os orbitais duplamente ocupados (••), na verdade, são dois orbitais muito parecidos; c) os orbitais lobos foram afastados das suas posições originais. Na verdade, eles deveriam ser representados como na **Figura 14.7**, com a parte escura de um deles penetrando na mesma região do outro orbital, e vice-versa:

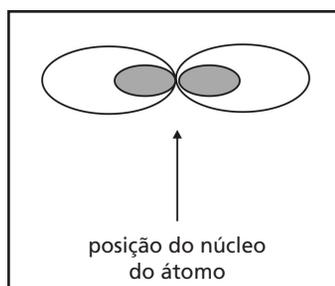


Figura 14.7: Orbitais lobos corretamente posicionados.

Diagramas de contorno

Os diagramas GVB dos átomos são um excelente ponto de partida para o estudo de moléculas. Por meio deles, podemos *prever* o número e os tipos de ligações que podem ser formados entre dois átomos. Além disso, eles também permitem fazer *previsões qualitativas* sobre propriedades e até mesmo sobre a geometria das moléculas, como veremos nas aulas seguintes.

Entretanto, seria muito interessante e instrutivo poder acompanhar o processo de transformação dos orbitais atômicos, à medida que uma ligação química é formada. Para isso, seria importante dispor de um modo simples de desenhar os orbitais GVB, obtidos da solução da ES. Os *diagramas de contorno* permitem visualizar facilmente as alterações dos orbitais atômicos, durante o processo de aproximação de dois átomos e o de formação de uma ligação química. Vejamos como construí-los.

Vamos ilustrar o processo de construção de diagramas de contorno, para o caso de um orbital hidrogenóide. O mesmo raciocínio se aplica para qualquer outro tipo de orbital, GVB ou HF. Por exemplo, sabemos da Aula 10 que o orbital $2p_y$ hidrogenóide tem a seguinte expressão, em *coordenadas cartesianas*:

$$\psi_{2p_y} = N_{2p_y} y Z^{5/2} \exp\left(-Z\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} / 2\right) \quad (8).$$

Se fizermos $x = 0$, obteremos um diagrama de contorno no plano YZ. Com $x = 0$, na equação (8), podemos fixar um determinado valor de ψ_{2p_y} , tal que $-1 \leq \psi_{2p_y} \leq +1$. Por exemplo, $\psi_{2p_y} = 0,3$. Substituindo este valor na equação (8), com $x = 0$ e $Z = 1$, temos:

$$0,3 = N_{2p_y} \exp\left(-\sqrt{y^2 + z^2} / 2\right)$$

Podemos, agora, atribuir um valor à coordenada y e obter o valor correspondente da coordenada z . Se fizermos essa operação para um número bastante grande de diferentes valores de y , acabaremos com um conjunto de pares de valores $\{y_i, z_i\}$, tais que $\psi_{2p_y}(y_i, z_i) = 0,3$. Em seguida, podemos colocar esses pontos em um gráfico, como mostrado na **Figura 14.8**:

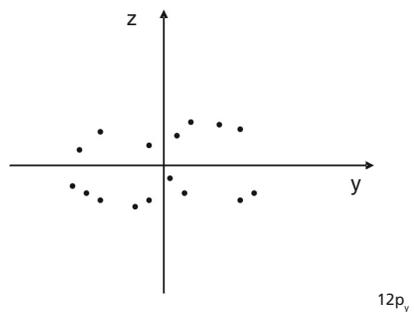


Figura 14.8: Construção de um diagrama de contorno para um orbital $2p_y$.

Se colocarmos um número bem grande de pontos no gráfico, eles ficarão tão próximos uns dos outros que poderemos ligá-los por uma linha contínua. O que representa essa linha? Ela representa todos os pontos do plano YZ para os quais a função de onda, ou seja, o orbital $2p_y$, vale 0,3. Ou seja, para qualquer ponto sobre essa linha, $\psi_{2p_y} = 0,3$.

Podemos repetir toda essa construção para um outro valor de ψ_{2p_y} , por exemplo, 0,25. Ao final do processo, vamos obter uma outra linha, tal que, para qualquer ponto sobre ela, $\psi_{2p_y} = 0,25$. Bem, esse processo parece bastante trabalhoso, mas, com o auxílio de um computador, esses digramas podem ser construídos em frações de segundos. Na **Figura 14.9**, mostramos os diagramas de contorno para os orbitais $1s$ e $2p_y$.

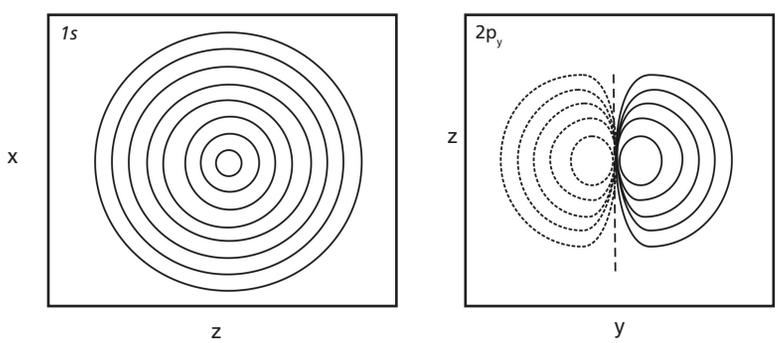


Figura 14.9: Diagramas de contorno dos orbitais $1s$, no plano XZ, e $2p_y$, no plano YZ.

O primeiro cuidado a tomar é o de *não confundir o diagrama de contorno do orbital $2p_y$ com a representação polar da sua parte angular* (Aula 10). Os gráficos podem ser até parecidos, mas lembre-se de que, na **Figura 14.9**, estamos representando a *função de onda completa*, e não somente a sua parte angular.

Uma outra observação é em relação à convenção usada nos diagramas de contorno. Como você já sabe, o orbital é uma função matemática que pode ser positiva, negativa ou nula, dependendo dos valores das coordenadas (x, y, z) ou (r, θ, ϕ). Para diferenciar o sinal da função de onda, *valores positivos são representados por linhas cheias e valores negativos por linhas tracejadas, mas de traço curto*. Os pontos em que a função de onda é nula são ligados também por linhas tracejadas, mas de traço bem maior do que as linhas de contorno negativas. Olhe com atenção a **Figura 14.9** e veja se você consegue perceber as regiões onde o orbital é positivo, negativo e nulo.

Na construção dos diagramas, os valores de ψ que escolhermos são arbitrários, desde que situados no intervalo $-1 \leq \psi \leq +1$, uma vez que as funções de onda são todas normalizadas. Que valores de ψ , então, escolher? Em princípio, não há valores preferenciais, mas seria importante usar um mesmo conjunto de valores, para podermos comparar diferentes orbitais de um mesmo átomo ou de átomos diferentes.

A molécula de H_2

Vamos imaginar dois átomos de hidrogênio, A e B, ambos no estado fundamental, aproximando-se para formar uma molécula de H_2 no estado fundamental. A uma distância muito grande (R_∞), os átomos não interagem. Nessa situação, o elétron de cada um dos átomos estará em um orbital $1s$, e a energia do sistema (dois átomos isolados de H) será igual a duas vezes a energia do estado fundamental do átomo isolado ($\sim 27,21$ eV).

A partir de uma certa distância internuclear, os átomos começarão a interagir e, como resultado dessa interação, o movimento de um elétron será afetado pela presença do outro. Isso significa dizer que os orbitais $1s_A$ e $1s_B$ não serão mais adequados para descrever o comportamento dos elétrons. Qual seria a função de onda $\psi(1,2)$ e a energia do sistema, quando os átomos passam a interagir? Para responder a essa pergunta, teríamos de resolver a ES para a molécula. Entretanto, como ela possui mais de um elétron, já sabemos que a ES só pode ser resolvida de forma aproximada, usando um MPI. Porém, lembre-se de que, quando usamos um MPI, temos de fazer um cálculo separado para cada um dos *estados possíveis do sistema*.

Ao optarmos pelo método GVB, sabemos que cada elétron ocupará um orbital diferente. Vamos chamar de φ_A e de φ_B os orbitais GVB que descreverão o comportamento dos elétrons, a partir da distância em que os átomos começam a interagir. Em termos desses orbitais, a função de onda GVB pode ser escrita como

$$\psi_{\text{GVB}}(1,2) = N [\varphi_A(1) \varphi_B(2) + \varphi_A(2) \varphi_B(1)] \quad (9),$$

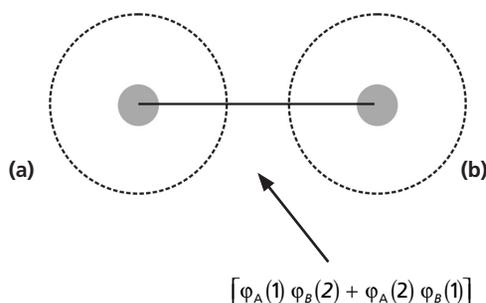
onde N é uma constante de normalização (ver Aula 10).

A expressão (9) leva em conta o fato de que os elétrons são indistinguíveis e que, portanto, não há como dizer qual deles ocupa o orbital φ_A ou o orbital φ_B . Para fins de comparação, a função de onda HF para a molécula é:

$$\psi_{\text{HF}}(1,2) = \sigma_g(1) \sigma_g(2) \quad (10).$$

Como já comentamos, na função HF os dois elétrons ocupam um mesmo orbital, designado, nesse caso, pelo símbolo σ_g . Entretanto, no caso de moléculas, existe uma outra *diferença fundamental* entre os orbitais HF e GVB. Os orbitais GVB são *atômicos*, ou seja, continuam associados aos átomos A e B, constituintes da molécula. Por outro lado, os orbitais HF estão associados à molécula como um todo, isto é, são *orbitais moleculares*.

O diagrama GVB para a molécula de H_2 pode ser construído a partir dos diagramas dos átomos isolados. A formação da ligação é indicada por uma linha contínua, ligando os elétrons dos dois átomos, de acordo com a convenção apresentada na **Figura 14.5**:



A linha colocada entre os dois átomos significa que esperamos que uma ligação química seja formada entre eles. Na função de onda GVB, a existência dessa ligação é representada pelo termo $[\varphi_A(1) \varphi_B(2) + \varphi_A(2) \varphi_B(1)]$.

Podemos, agora, usar os métodos GVB e HF, com as funções de onda (9) e (10) respectivamente, e resolver o problema eletrônico para a molécula de H_2 . Esse problema consiste em achar quais os orbitais GVB (φ_A e φ_B) e HF (σ_g) ótimos e a energia da molécula, segundo cada um dos métodos, para diferentes distâncias internucleares (R_{AB}). A partir desses conjuntos de resultados, podemos construir as respectivas SEP e delas extrair todas as informações possíveis sobre a molécula. Na **Figura 14.10**, estão mostrados os resultados desses cálculos. A unidade usada para expressar as energias é o *hartree* (u.a.), que equivale a 27,21 eV.

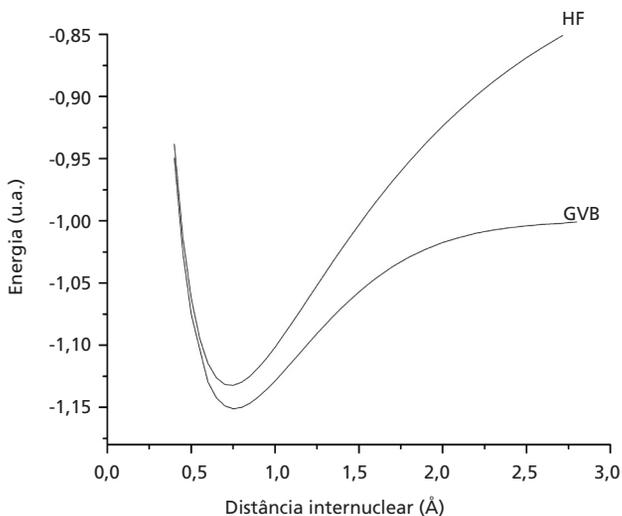


Figura 14.10: Superfícies de energia potencial para o estado fundamental da molécula de H_2 .

Na **Figura 14.10**, podemos ver que ambos os métodos indicam, corretamente, que a molécula de H_2 é estável. Entretanto, a não ser para a região da SEP correspondente a $R_{AB} \leq 0,6 \text{ \AA}$, onde a repulsão nuclear se torna dominante, a descrição GVB é sempre melhor do que a HF. À medida que R_{AB} aumenta bastante (R_∞), a energia GVB vai se aproximando, como esperado, da energia de dois átomos de hidrogênio no estado fundamental (-1,0 u.a. = 27,21 eV). Portanto, de acordo com o método GVB, se fornecermos à molécula energia suficiente, *ela se dissociará em dois átomos de hidrogênio em seus estados fundamentais*. Isso está em perfeito acordo com as observações experimentais.

Por outro lado, a energia HF aumenta continuamente à medida que R_{AB} aumenta, o que mostra que o método HF é incapaz de descrever corretamente o processo de dissociação da molécula. Um exame detalhado da função de onda HF, para valores grandes da distância internuclear, revela a natureza do problema. Ela prevê que a molécula deveria se dissociar, com igual probabilidade, em átomos neutros ou íons ($H + H$ ou $H^+ + H^-$). Essa é a razão pela qual a energia HF aumenta, continuamente, a partir da distância internuclear de equilíbrio.

Uma análise quantitativa também revela a superioridade do método GVB. Na Tabela 14.2, comparamos os dados retirados das SEP da Figura 14.10 com os resultados experimentais. Na tabela, incluímos também os resultados dos cálculos de Kolos e colaboradores, obtidos com funções de onda muito mais sofisticadas do que as HF e GVB.

Tabela 14.2: Distância internuclear de equilíbrio e energia de dissociação para a molécula de H_2

$X \ ^1\Sigma_g^+$	R_e (Å)	D_0 (eV)
Hartree-Fock	0,738	--
GVB	0,749	4,06
Kolos e colaboradores	0,74	4,478
Experimental	0,7414	4,478

Devido à sua complexidade, o tipo de função usada por Kolos não pode ser empregada para moléculas com um número maior de elétrons, ao contrário das funções HF e GVB. Entretanto, o resultado de Kolos serve para demonstrar que a Mecânica Quântica é, sem dúvida alguma, um instrumento extremamente poderoso de investigação do mundo microscópico.

Se observarmos os orbitais GVB (ϕ_A e ϕ_B) na distância de equilíbrio (0,749 Å), veremos que há uma *grande interpenetração* entre eles. Isso significa que existe uma *região considerável* do volume total da molécula, com alta probabilidade de ser *ocupada, simultaneamente, pelos dois elétrons*. Entretanto, do nosso estudo de átomos, já sabemos que dois elétrons só terão alta probabilidade de ocupar uma mesma região se tiverem *spins* contrários (princípio da exclusão de Pauli). Essa é a razão pela qual, na convenção indicada na Figura 14.5, a linha cheia ligando dois elétrons define um par de elétrons com *spins* contrários.



Dois orbitais GVB só se interpenetrarão de forma apreciável se os elétrons nesses orbitais tiverem *spins* contrários. Quanto maior o entrosamento entre os dois orbitais, maior será a concentração de elétrons ao longo do eixo da ligação.

Aos poucos, ficará bastante claro para você que, quando usamos um MPI para tentar descrever a *formação e as propriedades de moléculas*, o *princípio da exclusão de Pauli* passa a desempenhar um papel de fundamental importância.

As moléculas de Li_2 , Be_2 e B_2

Acompanhando a ordem dos elementos na tabela periódica, as próximas moléculas diatômicas homonucleares seriam as de Li_2 , Be_2 e B_2 , porquanto já sabemos da dificuldade em abrir a camada do átomo de hélio.

Que tipo de *previsão* poderemos fazer com relação a essas moléculas? O diagrama GVB para o átomo de Li é idêntico ao do hidrogênio, mas lembre-se de que o orbital $2s$ do Li é muito mais difuso do que o orbital $1s$ do átomo de hidrogênio. O diagrama GVB para a molécula de Li_2 é similar ao da molécula de H_2 , mas os orbitais GVB (φ_A e φ_B) serão bem diferentes.

Da nossa discussão sobre a origem da ligação química, vimos que, para formar a molécula, precisaríamos contrabalançar a força de repulsão nuclear com as forças de atração elétron-núcleo. E, para que esse balanço seja favorável à formação da molécula, precisaríamos aumentar a probabilidade de encontrar os elétrons na região internuclear.

De acordo com a sua *distribuição radial* (Aula 10), o orbital $2s$ tem o seu máximo a uma distância grande do núcleo, mas pode penetrar na região próxima ao núcleo. Esse poder de penetração ajuda a estabilizar o orbital $2s$ em relação ao $2p$, *no átomo*. Entretanto, para a *formação da molécula*, precisamos concentrar carga na região internuclear. Assim, qualquer efeito que contribua para aumentar a probabilidade de os elétrons ficarem mais próximos dos núcleos atômicos agirá no sentido contrário ao da formação da molécula.

Examinando agora a *distribuição angular* do orbital $2s$, vemos que, além de *difuso*, a probabilidade de se encontrar o elétron a uma certa distância do núcleo é *a mesma em qualquer direção*. Isso significa que, ao aproximarmos dois átomos de lítio para formar uma molécula, a natureza dos orbitais atômicos que contêm os elétrons de valência *não favorecerá a concentração de carga* na região internuclear. Portanto, não deveríamos esperar uma ligação tão forte quanto no caso da molécula de H_2 .

A função de onda GVB mais simples para essa molécula fornece uma distância internuclear de equilíbrio igual a $2,833 \text{ \AA}$ e uma energia de dissociação igual a $0,64 \text{ eV}$. Esses resultados estão de acordo com a nossa análise, ou seja, a ligação é muito mais longa e muito mais fraca do que a da molécula de H_2 . Os resultados experimentais são: $R_e = 2,673 \text{ \AA}$ e $D_o = 1,046 \text{ eV}$.



ATIVIDADE

3. Previsões para moléculas diatômicas de metais alcalinos

Relativamente à molécula de Li_2 , que previsões você poderia fazer para as moléculas diatômicas dos outros metais alcalinos?

RESPOSTA COMENTADA

À medida que descemos na coluna dos metais alcalinos, o orbital de valência, ns , vai se tornando cada vez mais difuso. Assim sendo, segundo a nossa análise, ficaria cada vez mais difícil concentrar elétrons na região internuclear. Por outro lado, a carga nuclear também aumenta e, conseqüentemente, aumenta a repulsão nuclear. Esse efeito, aliado à dificuldade de concentrar elétrons na região internuclear, fará com que a ligação se torne cada vez mais fraca e também mais longa.

Os resultados experimentais confirmam essas previsões: Na_2 ($R_e = 3,079 \text{ \AA}$ e $D_o = 0,720 \text{ eV}$); K_2 ($R_e = 3,905 \text{ \AA}$ e $D_o = 0,514 \text{ eV}$); Rb ($R_e = \text{n\~{a}o determinado}$ e $D_o = 0,49 \text{ eV}$); Cs_2 ($R_e = 4,47 \text{ \AA}$ e $D_o = 0,394 \text{ eV}$)

O digrama GVB para o átomo de Be está mostrado na **Figura 14.11**. O diagrama GVB para a molécula de Be_2 seria:

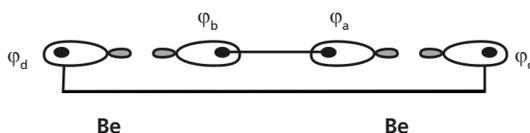
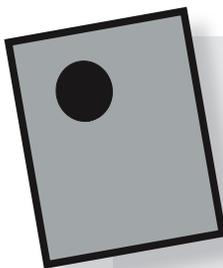


Figura 14.11: Diagrama GVB para a molécula de Be_2

Para formarmos a molécula de Be_2 , teremos de desfazer o acoplamento interno dos elétrons de valência, o que implica fornecer ao átomo uma quantidade de energia equivalente àquela necessária para “abrir a camada” $(2s)^2$, caso estivéssemos usando a descrição HF. Mas teríamos de fazer isso para ambos os átomos. Isso nos custaria uma energia da ordem de $2 \times 2,7 \text{ eV}$ (ver **Tabela 13.4**). Portanto, a energia da ligação química a ser formada teria de ser, no mínimo, maior do que $5,4 \text{ eV}$, para compensar a energia usada para “abrir” as duas camadas.

De acordo com o diagrama GVB, só poderíamos formar uma ligação química entre os dois átomos. É evidente que os orbitais ϕ_c e ϕ_d não participam da formação da ligação. A linha cheia que os une é só para indicar que os elétrons naqueles orbitais têm *spins* contrários. Diferentemente do caso da molécula de Li_2 , os orbitais envolvidos na ligação são do tipo lobo, que facilitam a concentração de elétrons na região internuclear. Porém, $5,4 \text{ eV}$ é muita energia para uma só ligação e, sem fazer o cálculo, fica difícil garantir que a molécula possa ser formada. O cálculo mais simples possível indica uma ligação realmente muito fraca ($0,05 \text{ eV}$). Essa molécula não foi ainda observada experimentalmente. Entretanto, a molécula de Mg_2 , cujo diagrama GVB é idêntico ao da molécula de Be_2 , já foi observada e, como previsto pela nossa análise, a energia de ligação é muito pequena ($R_e = 3,890 \text{ \AA}$ e $D_o = 0,05 \text{ eV}$).

**ATIVIDADE****4. Previsões para Ca₂**

Usando o mesmo tipo de análise e considerando os dados da **Tabela 13.4**, faça todas as previsões possíveis para a molécula de Ca₂.

RESPOSTA COMENTADA

Segundo os dados da **Tabela 13.4**, a energia necessária para “abrir a camada” no caso do Ca é bem menor do que para o Be e o Mg. Portanto, deveríamos esperar a formação de uma ligação mais forte do que nas moléculas de Be₂ e Mg₂. Por outro lado, a carga nuclear nos átomos de Cs é bem maior, o que significa dizer que os átomos não deverão se aproximar tanto quanto os de Mg e Be, nas respectivas moléculas. Tanto os cálculos quanto os resultados experimentais ($R_e = 4,277 \text{ \AA}$ e $D_o = 0,12 \text{ eV}$) confirmam essas previsões.

Para a molécula de B₂, encontramos, pela primeira vez, uma situação distinta das anteriores. Como cada átomo de boro tem um elétron em um orbital do tipo *p*, ao aproximarmos os dois átomos, esses orbitais poderão se orientar de forma a ficarem paralelos ou perpendiculares. Lembre-se de que os orbitais atômicos *p* (p_x , p_y e p_z) estão orientados segundo os eixos X, Y e Z de um sistema de coordenadas. Assim, se aproximarmos os dois átomos ao longo do eixo Z, coincidente com o dos orbitais lobos, o orbital *p* contendo um elétron poderá estar tanto na direção do eixo X quanto na do eixo Y. Será que isso faz alguma diferença para a formação da molécula? Vejamos.

Na **Figura 14.12**, mostramos as duas maneiras distintas de aproximação dos dois átomos. *Em ambos os casos*, para que os orbitais lobos possam ser usados para concentrar carga ao longo do eixo da molécula, teremos de *desfazer o acoplamento interno dos elétrons de valência* de cada átomo. E isso, como sabemos, custa uma certa energia, que terá de ser compensada pela formação de uma ligação entre os átomos.

Vamos examinar, separadamente, como os orbitais poderiam participar da formação da molécula.

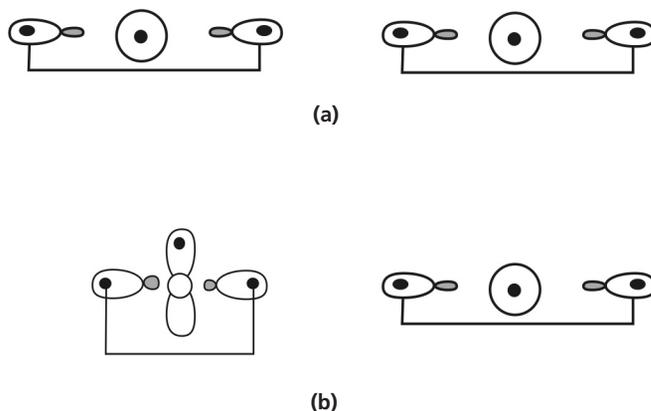


Figura 14.12: Maneiras distintas de aproximação de dois átomos de boro, em seus estados fundamentais.

No primeiro caso (a), para que os orbitais p_x se entrossem de forma a contribuir para a concentração de elétrons na região internuclear, teríamos de aproximar muito os dois átomos. Mas, ao fazer isso, estaremos aumentando a repulsão entre os núcleos, que é um fator de desestabilização da molécula. É evidente que os orbitais só poderão se entrosar se os elétrons nesses orbitais tiverem *spins* contrários.

No segundo caso (b), não haverá entrosamento algum entre os orbitais p dos dois átomos. Porém, em contrapartida, poderemos ter os dois elétrons p com *spins* iguais. Na Aula 11, vimos que, quando temos elétrons em orbitais atômicos monoocupados que não se entrosam, o estado de menor energia é sempre aquele em que todos os elétrons têm o mesmo *spin* (*regra de Hund*). Bem, essa regra também se aplica para os átomos de uma molécula, desde que os orbitais dos dois átomos não se entrossem.

Temos, portanto, duas situações distintas. Em ambos os casos, poderemos formar uma ligação, usando um orbital lobo de cada átomo. Entretanto, se aproximarmos os átomos, com os orbitais p em um mesmo plano, talvez possamos formar uma outra ligação. Por outro lado, se esses orbitais estiverem em planos perpendiculares, eles não poderão se entrosar, mas em compensação os dois elétrons poderão ter o mesmo *spin*, o que estabilizaria a molécula.

Qual dos efeitos seria mais importante? Para responder a essa pergunta, temos de resolver a ES, para cada caso, na aproximação GVB. Assim procedendo, podemos construir as SEP, para cada caso, e delas extrair todas as informações necessárias para caracterizar a molécula. Feitas as contas, chega-se à conclusão de que a aproximação com os *dois orbitais p em planos perpendiculares e os elétrons com o mesmo spin é a mais favorável*. O diagrama GVB para o estado fundamental da molécula está mostrado na **Figura 14.13**. A distância de equilíbrio calculada é de 1,467 Å, enquanto a experimental vale 1,590 Å.

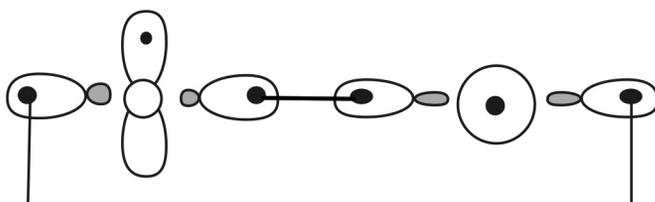


Figura 14.13: Diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de B_2 .

O fato de que tivemos de nos preocupar em determinar *a melhor forma de dispor os elétrons de valência dos dois átomos, para formar a molécula*, vai nos permitir tirar duas importantes lições desse cálculo.

Em aulas anteriores, introduzimos o conceito de *fórmula química* como sendo uma maneira de expressar o número e os tipos de átomos constituintes da molécula. Nesta aula, fomos um passo além e introduzimos o conceito de *estrutura molecular*, como sendo *o arranjo tridimensional mais estável (de menor energia) dos átomos constituintes da molécula, definido por um conjunto de parâmetros geométricos*. Entretanto, a informação de que a molécula de B_2 é formada por dois átomos de B (*fórmula química*), a uma distância de 1,590 Å (*estrutura molecular*), nada nos diz sobre *como os átomos estão ligados*. Para entender a formação de uma molécula, *temos de especificar como os elétrons de valência dos dois átomos contribuem para a sua estabilidade*, ou seja, temos de *definir a estrutura química da molécula*.



Enquanto a estrutura molecular é definida pela posição relativa dos átomos de uma molécula, a estrutura química da molécula só fica definida quando especificamos a melhor forma de dispor os elétrons de valência dos dois átomos para formar a molécula. As propriedades de uma molécula estão diretamente associadas à sua estrutura química.

Agora deve ficar ainda mais claro para você a grande vantagem de se usar o método GVB para estudar moléculas. Os *diagramas GVB representam exatamente as estruturas químicas possíveis para a molécula*. Quando mais de uma estrutura é possível, como no caso da molécula de B_2 , temos, *em princípio*, de calcular a energia de cada uma delas. Algumas corresponderão a estados estáveis, e outras, não. Dentre as estruturas estáveis, a de *menor energia deverá corresponder ao estado fundamental da molécula*. As demais, estáveis, estarão certamente associadas a estados eletronicamente excitados da molécula.

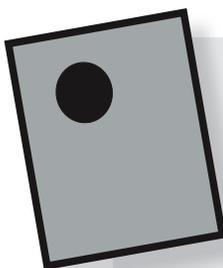
Na verdade, à medida que você for se familiarizando com os diagramas GVB, perceberá que, na maioria das vezes, uma *simples comparação* dos diferentes diagramas para uma molécula nos permitirá determinar qual a estrutura química de menor energia, ou seja, sem fazer cálculo algum, poderemos *prever* qual a estrutura química do estado fundamental da molécula. Além disso, a partir dos diagramas, poderemos fazer comparações entre as propriedades da molécula, no estado fundamental e nos estados eletronicamente excitados.

Do cálculo para a molécula de B_2 , podemos ainda tirar uma outra importante lição. Veja bem, a grande diferença entre as duas estruturas propostas está na orientação dos dois orbitais p . A ligação se forma essencialmente por meio dos orbitais lobos, em ambas as estruturas. Se você consultar a **Tabela 13.4**, verá que *a energia para desfazer o acoplamento interno no boro é maior do que no caso do berílio*. Porém, enquanto na molécula de Be_2 a ligação é muito fraca (0,05 eV), no caso do B_2 a ligação é relativamente forte (~ 3 eV).

Esse resultado sugere que outros fatores podem contribuir para a estabilização da molécula, além do entrosamento de orbitais atômicos. No caso do B_2 , que outro fator teríamos? A estabilização devida ao fato de podermos colocar os dois elétrons nos orbitais p com *mesmo spin*! Acho que você não esperava por essa, não é? Elétrons de *mesmo spin* contribuindo para estabilizar a molécula. Mas atenção! Lembre-se de que *esse efeito só será estabilizante se os orbitais que contêm esses elétrons não se entrosarem*.



A segunda importante lição é que a estrutura mais estável da molécula não será necessariamente aquela em que um maior número de orbitais dos dois átomos se entrosam. Outros fatores podem contribuir para a estabilidade da molécula.

**ATIVIDADE****5. Previsões para Al₂**

Que previsões você poderia fazer para a molécula de Al₂, comparativamente à molécula de B₂?

RESPOSTA COMENTADA

Como os orbitais são todos mais difusos, a chance de formar uma segunda ligação entre os orbitais p é ainda menor do que no caso da molécula de B₂. Portanto, o diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de Al₂ deve ser análogo ao da molécula de B₂. Entretanto, a ligação deve ser mais fraca e mais longa do que na molécula de B₂. Tanto os cálculos quanto os resultados experimentais confirmam essas previsões.

A molécula de C₂

Examinemos agora a formação da molécula de C₂, a partir do diagrama GVB do átomo de carbono (ver **Figura 14.6**). Nesse caso, ao aproximarmos os dois átomos, poderemos definir vários esquemas de ligação, que corresponderão a diferentes estruturas químicas. Podemos imaginar estruturas em que os dois orbitais p de cada átomo se entrosam, formando duas ligações químicas. No entanto, podemos considerar uma estrutura em que também os orbitais lobos participam da formação de ligações. Nesse caso, teremos a formação de três ligações químicas.

Feitos os cálculos de todas as estruturas possíveis, a de menor energia corresponde àquela em que três ligações são formadas. O diagrama GVB dessa estrutura está mostrado na **Figura 14.14**:

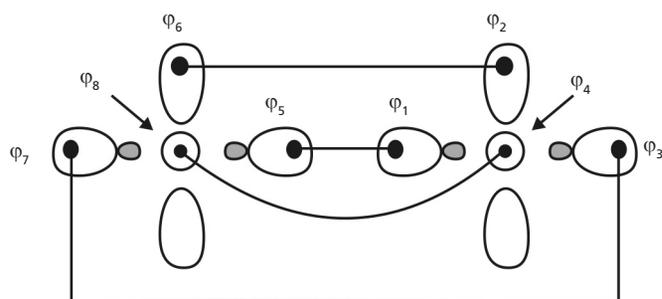


Figura 14.14: Diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de C_2 .

Na Figura 14.15, mostramos os diagramas de contorno dos orbitais GVB, na distância internuclear de equilíbrio. Repare como eles se deformam no processo de formação da molécula:

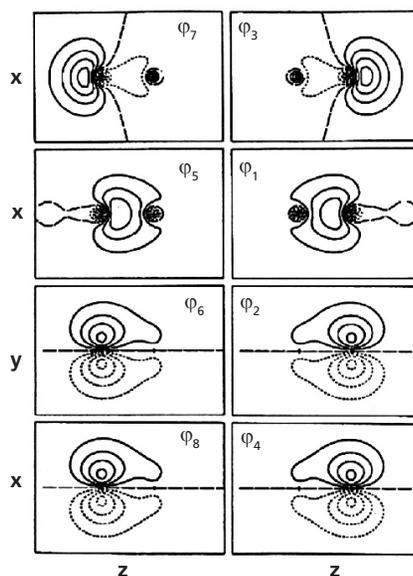


Figura 14.15: Orbitais GVB para o estado fundamental da molécula de C_2 .

Compare, por exemplo, o diagrama de contorno de um orbital p para o átomo isolado (Figura 14.6), com os orbitais φ_2 , φ_4 , φ_6 e φ_8 na molécula. Os orbitais do átomo da esquerda são distorcidos na direção do átomo da direita e vice-versa. Compare agora os pares de orbitais lobos (φ_1 , φ_5) e (φ_3 , φ_7). Os orbitais φ_3 e φ_7 não participam de ligação e permanecem muito parecidos com os orbitais lobos do átomo isolado. Por outro lado, os orbitais lobos φ_1 e φ_5 , que participam da ligação, modificam-se bastante em relação a um orbital lobo do átomo isolado. E, da mesma forma que os orbitais p , o orbital lobo de um átomo se distorce na direção do outro átomo.

Na Tabela 14.3, comparamos os valores experimentais da distância de equilíbrio e da frequência fundamental de vibração (a de mais baixa energia) com aqueles obtidos da função GVB mais simples, para o estado fundamental da molécula.

Tabela 14.3: Distância internuclear e frequência fundamental de vibração para o estado fundamental da molécula de C_2

$X^1\Sigma_g^+$	GVB	Experimental
R_e (Å)	1,2825	1,2425
ν (cm^{-1})	1782,65	1854,71

Esse é o primeiro caso em que observamos a formação de mais de uma ligação química. Uma maneira compacta e bastante usual de indicar o número de ligações entre os dois átomos é uni-los com tantos traços quanto o número de ligações: $C \equiv C$. Entretanto, essa forma compacta não revela o fato de que as ligações envolvem orbitais de diferentes tipos, como é evidente do diagrama GVB da molécula.

É importante tentar distinguir os diferentes tipos de ligação entre dois átomos de uma *molécula diatômica*. Essa distinção pode ser feita por meio do valor do número quântico m_l dos orbitais envolvidos na ligação. Tomemos, *por convenção*, o eixo Z coincidente com o eixo da molécula. Adotada essa convenção, a classificação dos diferentes tipos de ligação, em função do valor de m_l dos orbitais envolvidos na ligação, se faz como mostrado na Tabela 14.4.

Agora, atenção. Na Aula 10, mostramos que todos os orbitais atômicos com $m_l \neq 0$ são complexos. Para transformá-los em orbitais reais, combinamos os orbitais *com os mesmos valores de n e de l* , mas

com valores simétricos de m_l (± 1 , ± 2 etc.). Foi assim que obtivemos os orbitais p_x , p_y , d_{xz} , d_{yz} etc. que estamos usando nos nossos diagramas GVB e nos cálculos das funções de onda. Embora esses orbitais *não tenham mais um valor definido de m_l* , para fins da classificação do tipo de ligação, vamos assumir, por exemplo, que os orbitais p_x e p_y estejam associados aos valores $+1$ e -1 de m_l , ou vice-versa. A mesma suposição será feita para todos os demais orbitais que foram gerados pela combinação de dois orbitais complexos.

Tabela 14.4: Designação do tipo de ligação em função do valor de m_l dos orbitais atômicos envolvidos na ligação

Orbitais atômicos	m_l	Tipo de ligação
s, p_z , d_{z^2} , f_{z^3} etc. e orbitais lobos*	0	σ
p_x , p_y , d_{xz} , d_{yz} etc.	± 1	π
d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ etc.	± 2	δ
f_{x^2y} , f_{xy^2} etc.	± 3	ϕ

*Orbitais lobos formados pela combinação de um orbital s com qualquer outro desse grupo.

Retornando, então, ao problema de classificar os tipos de ligações na molécula de C_2 , podemos dizer que, de acordo com a **Tabela 14.4**, temos *uma ligação do tipo σ e duas do tipo π* . No final desta aula, explicarei a origem da notação usada para designar os diferentes tipos de ligação.

A molécula de N_2

O diagrama GVB do átomo de nitrogênio (**Figura 14.6**) prevê que, ao aproximarmos dois desses átomos, poderemos formar três ligações químicas, como mostrado na **Figura 14.16**:

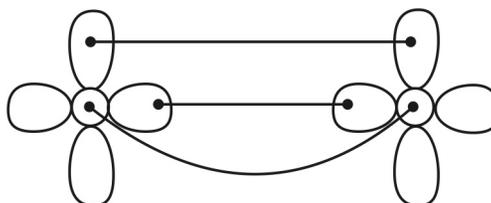


Figura 14.16: Diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de N_2 .

Segundo a classificação da Tabela 14.4, teríamos duas ligações do tipo π e uma ligação do tipo σ . A molécula poderia ser representada, numa notação compacta, como $N \equiv N$. Na Tabela 14.5, comparamos os valores experimentais da distância de equilíbrio e da frequência fundamental de vibração, para o estado fundamental da molécula, com aqueles obtidos por meio de um cálculo GVB.

Tabela 14.5: Distância internuclear e frequência fundamental de vibração para o estado fundamental da molécula de N_2

$X^1\Sigma_g^+$	GVB	Experimental
R_e (Å)	1,094	1,098
ν (cm^{-1})	2405,33	2358,57

Como mencionamos anteriormente, o diagrama GVB é um ponto de partida para propormos estruturas químicas possíveis para a molécula. A partir dos diagramas, construímos as funções de onda, para obter a melhor forma dos orbitais atômicos em diferentes distâncias internucleares. Vejamos, por exemplo, o que acontece com os orbitais dos átomos de nitrogênio, à medida que os aproximamos para formar a molécula no estado fundamental. Na Figura 14.17, mostramos os orbitais GVB para três diferentes distâncias internucleares: $R = 2,10$ Å, $1,50$ Å e $1,094$ Å.

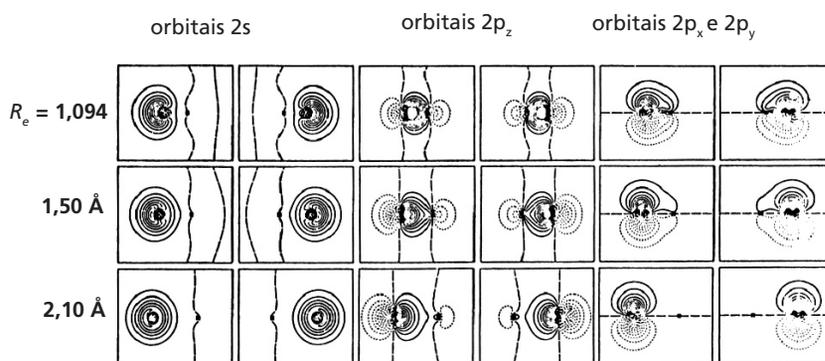


Figura 14.17: Diagramas de contorno para os orbitais GVB de valência, do estado fundamental da molécula de N_2 .

À distância de 2,10 Å, os átomos não estão ainda interagindo fortemente, e os orbitais atômicos, mesmo aqueles envolvidos nas ligações, são praticamente idênticos aos dos átomos isolados (ver **Figura 14.6**). Na distância intermediária de 1,50 Å, os orbitais envolvidos nas ligações já estão bastante deformados. Entretanto, é curioso notar que os orbitais 2s também se modificam, mas no sentido de concentrar os elétrons em regiões mais próximas dos respectivos núcleos, permitindo, assim, um melhor entrosamento entre os orbitais que participam das ligações.

Na distância internuclear de equilíbrio (1,094 Å), temos os orbitais GVB que melhor descrevem a distribuição dos elétrons de valência dos átomos de nitrogênio na molécula, ou seja, os orbitais GVB que melhor descrevem a *estrutura química da molécula* no seu estado fundamental.

A molécula de O₂

Partindo do diagrama GVB do átomo de oxigênio, podemos imaginar duas formas distintas de aproximação, conforme mostrado na **Figura 14.18**.

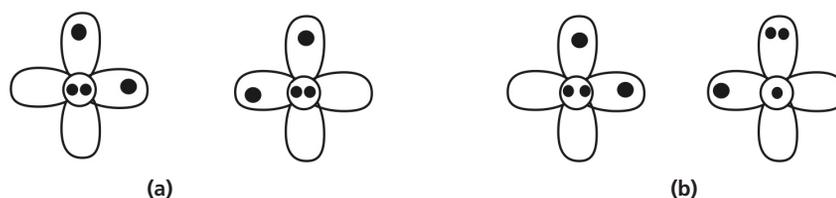


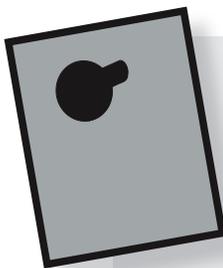
Figura 14.18: Maneiras distintas de aproximação de dois átomos de oxigênio, em seus estados fundamentais.

Se aproximarmos os átomos conforme o diagrama (a), poderemos formar uma ligação σ e uma ligação π . Entretanto, para que os orbitais $2p_y$ se entrossem de forma apreciável, os átomos terão de se aproximar a uma distância em que a repulsão entre os elétrons nos orbitais $2p_x$ passa a ser dominante.

Por outro lado, aproximando os átomos segundo o diagrama (b), poderemos formar somente uma ligação σ . Em compensação, diminuiremos a repulsão entre os elétrons nos orbitais $2p_x$ e $2p_y$. Além disso, como no caso da molécula de B₂, os elétrons nos orbitais $2p_y$, do

átomo da esquerda, e $2p_x$, do átomo da direita, poderão ter o mesmo *spin*, já que eles não se entrosam. E isso, como já vimos, é um fator estabilizante.

Feitos os cálculos, a estrutura química resultante da aproximação dos átomos segundo o diagrama (b) é a de menor energia. O diagrama (a) correspondente a um estado eletronicamente excitado da molécula.



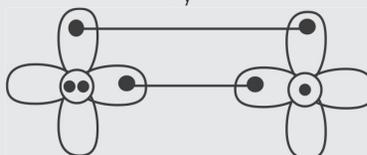
ATIVIDADE

6. Mais previsões

O primeiro potencial de ionização da molécula de O_2 é igual a 12,07 eV. Considere o diagrama GVB para o estado fundamental da molécula e preveja de qual orbital sairá o elétron, no processo de ionização. Como seria o diagrama do estado fundamental do íon molecular O_2^+ ? A partir desse diagrama, que previsões você poderia fazer sobre essa espécie, comparativamente à molécula neutra?

RESPOSTA COMENTADA

Se você se lembrar da nossa discussão sobre potencial de ionização de átomos, não terá dúvidas em concluir que o elétron deverá sair de um dos orbitais com dois elétrons (Figura 14.18.b). Na verdade, eles estão em dois orbitais que se entrosam fortemente, razão pela qual a energia de repulsão entre eles é maior do que a de outro par qualquer de elétrons. Retirado um elétron do átomo da esquerda, por exemplo, o diagrama GVB da molécula de O_2^+ , mostrado a seguir, sugere que uma segunda ligação seja formada pelo entrosamento dos orbitais $2p_y$.



Assim, enquanto na molécula neutra temos uma ligação σ e uma estabilização pelo fato de termos dois elétrons com o mesmo spin, na molécula ionizada podemos ter duas ligações ($\sigma + \pi$). Portanto, pelo diagramas GVB podemos prever que a ligação química na molécula ionizada será mais curta e mais forte do que na molécula neutra. Essa previsão está de acordo com as observações experimentais: O_2 ($R_e = 1,2075 \text{ \AA}$, $D_o = 5,115 \text{ eV}$); O_2^+ ($R_e = 1,1164 \text{ \AA}$, $D_o = 6,663 \text{ eV}$).

A molécula de F_2

O diagrama GVB do átomo de flúor prevê que poderemos formar uma ligação química do tipo σ entre os átomos. O diagrama GVB para o estado fundamental da molécula está mostrado na **Figura 14.19**:

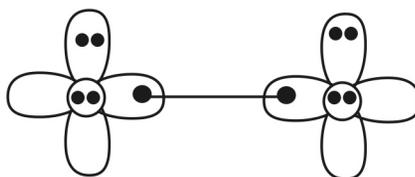


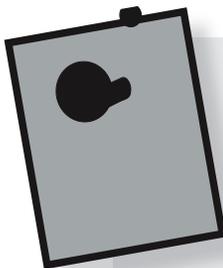
Figura 14.19: Diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de F_2 .

A partir do diagrama da molécula, podemos fazer mais algumas previsões. Por exemplo, a aproximação dos átomos deverá ser dificultada, por conta da repulsão dos elétrons nos orbitais $2p_x$ e $2p_y$ de cada átomo. Contrariamente ao caso da molécula de oxigênio, não há como reorientar os orbitais, de forma a diminuir esse efeito de repulsão. Assim sendo, devemos esperar uma ligação relativamente fraca e com uma distância internuclear de equilíbrio maior do que a da molécula de oxigênio.

Na **Tabela 14.6**, comparamos resultados experimentais de distância internuclear de equilíbrio e de frequência fundamental de vibração com os obtidos por meio do cálculo GVB. A energia de dissociação da molécula é de somente 1,602 eV, bem menor do que a da molécula de oxigênio (5,115 eV).

Tabela 14.6: Distância internuclear e frequência fundamental de vibração para o estado fundamental da molécula de F_2

$X \ ^1\Sigma_g^+$	GVB	Ex.
R_e (Å)	1,474	1,412
ν (cm^{-1})	686,15	916,64

**ATIVIDADE****7. Previsões para a molécula de Cl_2**

Que previsões você poderia fazer com relação à distância internuclear de equilíbrio e energia de dissociação da molécula de Cl_2 , comparativamente à de F_2 ?

RESPOSTA COMENTADA

Os orbitais 3p do cloro são bem mais difusos do que os 2p do flúor. Como a carga nuclear do átomo de cloro é bem maior do que a do átomo de flúor, os átomos de cloro não poderão se aproximar muito, mas, como seus orbitais são mais difusos, poderá haver um entrosamento apreciável dos orbitais $3p_z$, mesmo a distâncias maiores do que no flúor. Além disso, o fato de os orbitais serem mais difusos no cloro ajudará a diminuir a repulsão entre os elétrons nos orbitais $3p_x$ e $3p_y$, dos átomos. Esperamos, portanto, uma ligação mais forte e mais longa do que na molécula de F_2 . Os resultados experimentais confirmam essas previsões: F_2 ($R_e = 1,412$ Å, $D_o = 1,602$ eV); Cl_2 ($R_e = 1,987$ Å, $D_o = 2,479$ eV).

Estados eletrônicos de moléculas diatômicas homonucleares

Para encerrar esta aula, resta-nos discutir como determinar, a partir de um diagrama GVB, os possíveis estados eletrônicos de uma molécula diatômica. Além disso, vamos também introduzir a notação espectroscópica utilizada para designar os diferentes estados eletrônicos da molécula.

Na Aula 11, quando estudamos átomos polieletrônicos, vimos que a uma configuração eletrônica *podem estar associados vários estados eletrônicos do átomo*. Vimos também como determinar quantos e quais os estados associados a uma configuração eletrônica, examinando os possíveis valores do momento angular, L , e do momento de *spin*, S , do átomo. Em outras palavras, mostramos que os estados do átomo podem ser caracterizados pelo valor de L e de S , e não somente pelo valor da energia.



Se você não se lembra de como isso foi feito, releia a seção "Configurações eletrônicas e estados eletrônicos de átomos", da Aula 11, antes de prosseguir.

No caso de moléculas diatômicas, temos uma situação muito similar. Um diagrama GVB pode estar associado a mais de um estado eletrônico. Isso não é difícil de perceber. Por exemplo, um dos possíveis diagramas para a molécula de oxigênio (Figura 14.20) pode representar mais de um estado eletrônico.

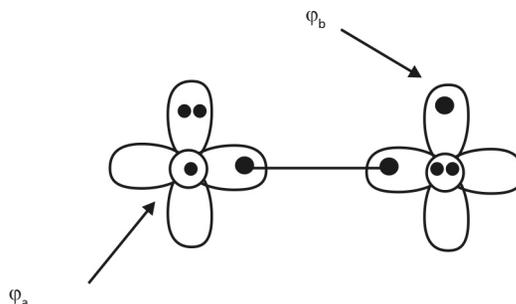


Figura 14.20: Diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de O_2 .

Se os elétrons nos orbitais ϕ_a e ϕ_b tiverem o mesmo *spin*, a molécula terá *spin* total $S = 1$ e multiplicidade $(2S+1) = 3$. Entretanto, se eles tiverem *spins* contrários, a molécula terá *spin* total $S = 0$ e multiplicidade igual a 1. Essas duas situações definem *estados eletrônicos diferentes*.

Quase todos os resultados da análise realizada na Aula 11 foram fornecidos sem nenhuma demonstração. Naquela ocasião, eu justifiquei esse procedimento alegando que a teoria do momento angular era muito avançada para ser tratada no nosso curso. Bem, terei que usar a mesma justificativa nesta aula, ao tratar dos estados eletrônicos de moléculas diatômicas.

Com relação ao momento de *spin*, o procedimento para determinar os possíveis valores de S para a molécula é idêntico ao caso atômico. Basta somar os *spins dos elétrons que não estão conectados no diagrama*. Lembre-se de que, pela nossa convenção, os orbitais de valência duplamente ocupados ($\bullet\bullet$), na verdade, são dois orbitais muito parecidos e que os elétrons nesses orbitais *necessariamente possuem spins contrários*, uma vez que esses orbitais, em geral, se entrosam fortemente.

Infelizmente, para o caso de moléculas diatômicas, o momento angular, L , não é mais bem definido. Isso quer dizer que seu valor muda continuamente, de forma que não temos como caracterizar o estado eletrônico da molécula pelo valor do momento angular.

Embora L não seja mais bem definido para a molécula, o valor da projeção do momento angular, ao longo do eixo da molécula, continua bem definido. Na Aula 11, eu não lhe contei que os valores possíveis da projeção do momento L são dados pelos valores de M_L . Como você já sabe, os valores de M_L podem variar no intervalo $-L \leq M_L \leq +L$. Da Aula 11, sabemos também que, para determinar M_L , basta somar os valores de m_l dos elétrons em orbitais monoocupados.

Para o caso dos átomos polieletrônicos, definimos um símbolo espectroscópico para caracterizar os estados eletrônicos, baseado nos valores de L e de S . Podemos fazer algo semelhante para os estados eletrônicos da molécula, com base nos valores de M_L e S . Como no caso atômico, teremos que examinar, com atenção, as combinações que violam o princípio da exclusão de Pauli.

A notação utilizada para designar os estados eletrônicos de moléculas é similar à usada para átomos, substituindo as letras no nosso alfabeto pelas correspondentes do alfabeto grego. Assim, enquanto no *caso atômico* tínhamos,

$$\begin{array}{cccccc} L & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \dots \\ & S & P & D & F & G \end{array}$$

no *caso molecular*, teremos:

$$\begin{array}{cccccc} |M_L| & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \dots \\ & \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & \Gamma \end{array}$$

Entretanto, para não confundir os casos atômico e molecular, os espectroscopistas usam a letra λ para designar o valor de m_l de um *elétron na molécula*, e a correspondente maiúscula, Λ , para designar o valor total da projeção do momento angular. Assim, teremos:

$$\begin{array}{cccccc} \Lambda & 0 & \pm 1 & \pm 2 & \pm 3 & \pm 4 \dots \\ & \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & \Gamma \end{array}$$

Podemos, finalmente, representar o *estado eletrônico da molécula* por um termo espectroscópico, onde indicamos o valor de Λ e da multiplicidade $(2S+1)$:

$$^{2S+1}\Lambda.$$

Nesse ponto, vou ter que lhe dar mais uma informação sem apresentar nenhuma demonstração. Espero que eu ainda tenha algum crédito com você. A energia de uma molécula diatômica independe do valor de Λ . Isso significa dizer que, exceto os estados do tipo Σ , para os quais $\Lambda = 0$, *todos os demais serão duplamente degenerados*. Por exemplo, os estados Π , com $\Lambda = 1$ ou $\Lambda = -1$, são degenerados, pois a energia do estado independe do valor de Λ ser igual a 1 ou a -1.

Existem também *regras de Hund*, para ordenar por energia, os possíveis estados eletrônicos moleculares. Para o caso atômico, as regras de Hund só garantem a ordenação correta dos estados oriundos da configuração eletrônica *associada ao estado fundamental do átomo*. De forma análoga, para o caso molecular, só podemos garantir o

funcionamento das regras de Hund *para os estados oriundos do diagrama GVB associado ao estado fundamental da molécula.*

As regras são muito similares às do caso atômico:

a) dentre os possíveis estados eletrônicos, o de *menor energia* será aquele de *maior multiplicidade*;

b) dentre os estados de mesma multiplicidade, o de *menor energia* será aquele de *maior valor de Λ* .

Agora, estamos em condições de esclarecer a origem da notação empregada para especificar os diferentes tipos de ligação. É muito simples. Na molécula, o valor de m_l passa a ser representado pela letra λ . Assim, da mesma forma que usamos uma letra grega para designar os possíveis valores de Λ , podemos usar as mesmas letras, mas minúsculas, para representar os possíveis valores de λ , ou seja, do valor de m_l de cada elétron da molécula:

$$\begin{array}{cccccc} \lambda & 0 & \pm 1 & \pm 2 & \pm 3 & \pm 4 \dots \\ & \sigma & \pi & \delta & \phi & \gamma \end{array}$$

Assim, uma ligação química formada por elétrons com $\lambda = 0$ ($m_l = 0$) é chamada de *ligação sigma* (σ). Analogamente, para elétrons com $\lambda = \pm 1$, temos uma *ligação pi* (π) e assim sucessivamente, de acordo com a **Tabela 14.4**.

Vamos exemplificar como obter os estados eletrônicos com base nos diagramas GVB. Por exemplo, para a molécula de H_2 e de Li_2 nos seus respectivos estados fundamentais, os dois únicos elétrons de valência envolvidos na ligação têm, obviamente, *spins* contrários ($S = 0$) e ambos têm $m_l = 0$, ou $\lambda = 0$ ($\Lambda = 0$). Portanto, o termo espectroscópico do estado fundamental, para ambas as moléculas, será $^1\Sigma$.

Para a molécula de Be_2 , o diagrama GVB correspondente ao estado fundamental da molécula, está mostrado na **Figura 14.11**. Todos os elétrons de valência têm $\lambda = 0$ e os elétrons conectados têm *spins* contrários. Portanto, teremos $\Lambda = 0$ e $S = 0$. Logo, o termo espectroscópico do estado fundamental será também $^1\Sigma$.

Para a molécula de B_2 , temos um novo tipo de situação. Como discutimos anteriormente, dependendo da forma de aproximação dos dois átomos, podemos construir diferentes diagramas GVB para a molécula. Partindo do diagrama (a) da **Figura 14.12**, não conseguimos formar uma molécula estável. Por outro lado, a aproximação de acordo com o diagrama (b), conduz a formação de uma molécula estável.

O diagrama GVB do estado fundamental está mostrado na **Figura**

14.13. Nesse diagrama, temos dois elétrons não conectados, um no orbital $2p_x$ ($\lambda = 1$) do átomo à esquerda, e o outro no orbital $2p_y$ ($\lambda = -1$) do átomo à direita. Portanto, *teremos* $\Lambda = 0$. Por outro lado, como esses dois orbitais não se entrosam, os elétrons podem ter o *mesmo spin* ($S = 1$ e $2S + 1 = 3$), ou *spins contrários* ($S = 0$ e $2S + 1 = 1$). Logo, o diagrama da **Figura 14.13** define dois possíveis estados eletrônicos do sistema, $^1\Sigma$ e $^3\Sigma$, sendo o último o de menor energia.

Na verdade, podemos ainda considerar a possibilidade de os dois elétrons dos orbitais lobos não envolvidos na ligação terem o mesmo *spin*. Essa possibilidade é real, já que esses orbitais não devem ter um entrosamento apreciável. Nesse caso, haveria também um estado em que quatro elétrons teriam o mesmo *spin* ($S = 2$ e $2S + 1 = 5$). O termo espectroscópico para esse estado seria $^5\Sigma$ (leia-se quinteto sigma). Esse estado, *previsto teoricamente*, ainda não foi observado. Caso venha a ser observado, ele passará a ser o estado fundamental da molécula de B_2 , segundo as regras de Hund.

Para a molécula de O_2 , temos uma situação similar à anterior, com a diferença que, nesse caso, as duas formas de aproximação dos átomos (**Figura 14.18**) conduzem a estados estáveis da molécula. A forma de aproximação (b) dá origem ao diagrama GVB para o estado fundamental da molécula. Forma-se uma ligação σ entre os orbitais lobos, e os dois elétrons restantes ficam numa situação idêntica ao caso da molécula de B_2 . Assim, não precisaremos repetir toda a argumentação anterior para concluir que, daquele diagrama, poderemos ter os estados $^1\Sigma$ e $^3\Sigma$, sendo que o segundo corresponde ao estado fundamental da molécula.

Por outro lado, a forma de aproximação (a), da **Figura 14.18**, conduz a um estado com $S = 0$, mas com dois elétrons em orbitais $2p_y$ ($\lambda = -1$). Portanto, para esse estado, $|\Lambda| = 2$. Repare que tanto faz associar ao elétron no orbital $2p_y$ um valor de $\lambda = -1$ ou $+1$, porque o módulo de Λ será o mesmo. Escolhi o valor -1 para ficar consistente com a discussão da molécula de B_2 . Logo, esse diagrama define um estado $^1\Delta$.

Em conclusão, partindo do diagrama do estado fundamental de *dois átomos* de oxigênio, podemos obter a molécula de O_2 em três estados eletrônicos distintos: $^1\Sigma$, $^3\Sigma$ e $^1\Delta$. De acordo com as regras de Hund, *teremos*: $E(^3\Sigma) < E(^1\Delta) < E(^1\Sigma)$. Como todos esses estados da molécula são construídos a partir do diagrama do estado fundamental do átomo, *podemos prever* que os produtos de dissociação da molécula,

em qualquer um desses estados, *serão dois átomos de oxigênio no estado fundamental*.

Antes de finalizar esta aula, gostaria de fazer mais algumas observações sobre a notação usada para designar os estados eletrônicos das moléculas diatômicas. Algumas dessas observações se aplicam para qualquer tipo de molécula.

Iniciemos por uma que é bastante geral, aplicada a qualquer tipo de molécula. Para designar o estado fundamental de uma molécula, colocamos *sempre a letra X* (maiúscula) *à esquerda do termo espectroscópico*. Assim, por exemplo, o termo referente ao estado fundamental da molécula de O_2 seria $X^3\Sigma$, enquanto o da molécula de N_2 seria $X^1\Sigma$.

Existem casos em que um diagrama GVB pode dar origem a mais de um estado Σ , de mesma multiplicidade. Ora, como estados do tipo Σ *não podem ser degenerados*, eles devem ter energias diferentes. Entretanto, seria extremamente conveniente dispor de uma maneira de distingui-los, sem ter de calcular suas energias. Isso é possível, verificando como as funções de onda desses estados se comportam, quando as refletimos no plano da molécula. Não tenho como entrar em detalhe de como isso é feito, mas o resultado dessa operação permite distinguir os dois estados Σ de mesma multiplicidade.

Duas coisas podem acontecer quando efetuamos essa operação de reflexão: a função de onda *não muda de sinal* (+) ou *muda de sinal* (-). O resultado dessa operação de reflexão é incorporado ao termo espectroscópico como um índice superior, à direita. Por exemplo, incorporando essa nova informação aos estados da molécula de O_2 , os termos espectroscópicos seriam: $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$ e $^1\Delta$.

Uma observação final. As moléculas diatômicas homonucleares têm todas um *centro de simetria*, situado a meia distância entre os núcleos. Esse *centro de simetria* nos permite definir uma outra *operação de simetria*, qual seja a de reflexão da função de onda, que descreve o estado eletrônico da molécula através desse centro de simetria. Novamente, não tenho como entrar em detalhes de como essa operação é efetuada, mas duas coisas podem acontecer: a função de onda *muda* (*u*) ou *não muda* (*g*) de sinal, após a reflexão. Funções de onda que *não mudam de sinal com a reflexão são pares*, enquanto as que *mudam de sinal são ímpares*. O uso das letras *g* e *u* para designar funções pares e ímpares deriva das

palavras *gerade* e *ungerade*, que, em alemão, significam par e ímpar.

Essa nova informação é incorporada ao termo espectroscópico como um índice inferior à direita. Consideradas todas essas informações, os termos espectroscópicos para moléculas diatômicas homonucleares passam a ter a forma geral:

$${}^{2S+1}\Lambda_{g,u}^{\pm}$$

Os resultados das operações de reflexão da função de onda, no plano da molécula e pelo seu centro de simetria, *podem também ser obtidos dos diagramas GVB*. Porém, para isso, eu teria de lhe mostrar como escrever a função de onda GVB a partir dos diagramas. Isso não é difícil, mas está fora dos objetivos do nosso curso.

ATIVIDADE

8. Determinação de termo espectroscópico



Com base no diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de O_2^+ , fornecido na resposta da Atividade 4, determine o termo espectroscópico do estado fundamental da molécula.

RESPOSTA COMENTADA

Do diagrama mostrado na Atividade 6, temos um único elétron não conectado. Portanto, $S = 1/2$ e $2S + 1 = 2$. Por outro lado, temos três elétrons com $\lambda = +1$ (os elétrons nos orbitais $2p_x$) e dois com $\lambda = -1$. Logo, $|\Lambda| = 1$, e o estado é do tipo Π . O termo espectroscópico completo é ${}^2\Pi_g$.

Últimas previsões

Os elementos do grupo do zinco (Zn, Cd, Hg) têm configuração eletrônica $(n-1 d)^{10} ns^2$. Com base na discussão que fizemos sobre as moléculas dos metais alcalino-terrosos, que previsões você faria para as moléculas diatômicas homonucleares desses elementos?

RESPOSTA COMENTADA

Da **Tabela 13.4**, sabemos que será mais difícil “abrir” a camada desses elementos, comparativamente aos alcalino-terrosos. Além disso, as cargas nucleares serão maiores do que nos alcalino-terrosos do mesmo período, o que aumentaria a repulsão nuclear. Essa repulsão teria de ser contrabalançada por uma maior concentração de elétrons na região entre os núcleos, o que é difícil de se conseguir com orbitais do tipo s . Portanto, essas moléculas, se formadas, deveriam ter energias de ligação bem menores e comprimentos de ligação bem maiores do que as dos metais alcalino-terrosos. Não existem muitos dados experimentais para confirmar essas previsões. Há uma estimativa para a energia de dissociação da molécula de Hg_2 de 0,08 eV.

RESUMO

Iniciamos nosso estudo sobre moléculas abordando as moléculas diatômicas homonucleares. Para o tratamento quanto-mecânico de moléculas, é imprescindível a utilização da aproximação de Born-Oppenheimer. A aproximação BO consiste em considerar que os movimentos eletrônico e nuclear são independentes e, portanto, separáveis. A introdução dessa aproximação nos permite construir superfícies de energia potencial e definir estrutura molecular como sendo a configuração mais estável da molécula na sua superfície de energia potencial. Discutimos também a origem da ligação química e, embora nossa discussão não tenha sido completa, chegamos à conclusão de que, para formar uma molécula, temos de aumentar a probabilidade de encontrar elétrons na região entre os núcleos. Do ponto de vista do balanço energético, a energia cinética dos elétrons, nessa região, deve diminuir, quando da formação da molécula. Para analisar a formação e as propriedades das moléculas, introduzimos os diagramas GVB. A partir deles, podemos, facilmente, identificar como melhor dispor os elétrons de valência dos átomos para formar a molécula. A melhor forma de dispor esses elétrons define a estrutura química da molécula. Assim, concluímos que, enquanto a estrutura molecular é definida pela posição relativa dos átomos de uma molécula, a estrutura química da molécula só fica definida quando especificamos a melhor forma de dispor os elétrons de valência dos dois átomos para formar a molécula. As propriedades de uma molécula estão diretamente associadas à sua estrutura química. Em seguida, examinamos várias moléculas diatômicas e ilustramos como, a partir dos diagramas GVB, fazer previsões sobre as propriedades dessas moléculas e de outras análogas.

Moléculas diatômicas heteronucleares

Metas da aula

Introduzir os conceitos de campo elétrico e de momento de dipolo elétrico; estender as idéias apresentadas na aula anterior para o estudo de moléculas diatômicas heteronucleares; construir diagramas GVB para esse tipo de molécula e utilizá-los na previsão de propriedades moleculares; discutir como determinar os estados eletrônicos de uma molécula com base no seu diagrama GVB; introduzir o conceito de eletronegatividade e discutir os diferentes tipos de ligação química.

objetivos

Espera-se que, após estudar o conteúdo desta aula, você seja capaz de:

- reconhecer que o momento de dipolo independe da origem do sistema de coordenadas usado para especificar a posição das cargas;
- determinar os produtos de dissociação de uma molécula com base no diagrama GVB do seu estado eletrônico;
- prever a estrutura química do estado fundamental de moléculas diatômicas heteronucleares, com base no diagrama GVB dos átomos constituintes;
- fazer previsões sobre variações nas propriedades de moléculas diatômicas heteronucleares, formadas por elementos de um mesmo grupo da tabela periódica;
- determinar os termos espectroscópicos do estado fundamental e excitados de uma molécula diatômica heteronuclear;
- prever a reatividade de moléculas diatômicas heteronucleares.

INTRODUÇÃO

Na aula anterior, desenvolvemos um modelo (GVB) que nos permitiu entender a formação de uma molécula diatômica homonuclear, a partir da estrutura eletrônica do seu átomo constituinte. Vimos também como usar os diagramas GVB para prever as possíveis estruturas químicas da molécula e, dentre elas, como selecionar aquela que corresponderia ao estado eletrônico de menor energia, isto é, ao estado fundamental da molécula.

Nesta aula, vamos estender esses conceitos e métodos de análise para o estudo de moléculas diatômicas heteronucleares, ou seja, aquelas formadas por dois átomos diferentes.

Ao passarmos das moléculas diatômicas homonucleares para as heteronucleares, ampliamos consideravelmente o número possível de moléculas que poderiam ser formadas. Por exemplo, sem excluir nenhum dos 92 elementos naturais, poderíamos formar 92 moléculas homonucleares e 4.186 moléculas heteronucleares.

É evidente que as moléculas heteronucleares devem apresentar propriedades distintas das homonucleares. Porém, não temos tempo, nem espaço, para fazer uma análise comparativa, tal a diversidade de moléculas diatômicas que podem ser formadas. Entretanto, é possível caracterizar as principais diferenças entre moléculas homonucleares e heteronucleares, fazendo-se um estudo sistemático da classe mais simples dessas moléculas: aquelas em que um dos constituintes é um átomo de hidrogênio (AH).

Antes de começar o nosso estudo dessas moléculas, vamos precisar introduzir alguns conceitos que nos permitirão entender, com maior clareza, as diferenças entre as propriedades das moléculas homonucleares e heteronucleares.

OS CONCEITOS DE CAMPO ELÉTRICO E DE MOMENTO DE DIPOLO ELÉTRICO

Campo elétrico

Na Aula 6 – "Um pouco mais sobre eletricidade" –, durante o nosso breve estudo do fenômeno da eletricidade, descobrimos que os corpos com excesso de carga elétrica se atraem ou se repelem, dependendo do tipo de carga, positiva ou negativa, de cada um. Se os excessos de carga forem do mesmo tipo (positiva ou negativa), os corpos se repelem. Caso contrário, eles se atraem.

A força de atração ou de repulsão, de acordo com a lei de Coulomb, é diretamente proporcional ao produto das cargas e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre elas. Assim, o *módulo da força* entre duas cargas, q_1 e q_2 , que estão a uma distância d , vale:

$$F = k \frac{q_1 q_2}{d^2} \quad (1),$$

onde k é uma constante.

A lei de Coulomb nos permite, portanto, determinar a força que uma carga q_1 exercerá sobre uma outra, q_2 , conhecida a distância entre elas. Porém, podemos também usar essa lei para determinar o valor de uma das cargas (q_1 ou q_2), desde que conheçamos o valor de uma delas. Para isso, basta colocar a carga desconhecida a uma distância d da carga conhecida e medir a força de atração ou de repulsão entre elas.

Suponhamos que a carga q_1 seja *positiva, de valor conhecido e fixa* num ponto qualquer do espaço. Se colocarmos uma carga q_2 , também positiva, no ponto P_1 , sobre ela atuará uma força de repulsão, de módulo igual a F_1 , como indicado na **Figura 15.1**:

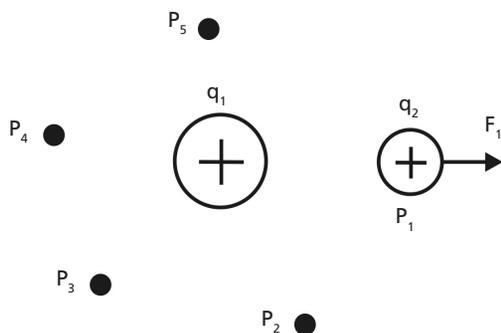


Figura 15.1: Força de repulsão, atuando sobre uma carga q_2 , situada em diferentes pontos, em relação à carga q_1 .

Se a carga q_2 fosse negativa, a força teria o mesmo módulo, a mesma direção, mas sentido oposto, já que, nesse caso, ela seria atrativa. A carga q_2 pode ser colocada em qualquer outro ponto do espaço (P_2 , P_3 etc.) em relação à posição da carga q_1 . Naturalmente, em cada um desses pontos, ela sofrerá a ação de uma força de repulsão (ou de atração, caso a carga q_2 seja negativa), exercida pela carga q_1 .

Uma maneira bastante prática e conveniente de expressar o resultado dessas experiências é por meio do conceito de *campo elétrico*.

Podemos dizer que, em qualquer ponto do espaço, em torno da carga q_1 existe um *campo elétrico* criado por essa carga. Esse campo é tal que qualquer outra carga q_2 nele colocada sofre a ação de uma força, dada pela equação (1).

Para determinar a intensidade do campo elétrico criado pela carga q_1 , em um ponto qualquer, coloca-se, nesse ponto, uma outra carga conhecida (carga de teste) q_0 e mede-se a força que atua sobre ela. Por definição, o *campo elétrico criado pela carga q_1* será igual à força que atua sobre a carga de teste, dividida pelo valor dessa carga:

$$\vec{E} = \vec{F}/q_0 \quad (2).$$

Mas, pela lei de Coulomb, o *módulo da força* que atua sobre a carga de teste é igual a $F = k \frac{q_1 q_0}{d_0^2}$, onde d_0 é a distância entre as cargas. Logo, o *módulo do campo elétrico*, no ponto d_0 , será dado por:

$$E = kq_1/d_0^2 \quad (3).$$

A vantagem de trabalhar com o campo elétrico é fácil de perceber. Se soubermos o valor do campo elétrico criado por uma carga q_1 , em qualquer ponto do espaço, poderemos facilmente calcular a *força que atua sobre qualquer outra carga, Q, colocada em qualquer ponto*, em torno da carga q_1 . O *módulo dessa força* será dado por:

$$F = EQ \quad (4).$$

Ou ainda, conhecendo o valor de E , poderemos determinar o valor da carga Q , colocando-a em *qualquer posição do espaço* e medindo a força que atua sobre ela.

Da definição, é evidente que o *campo elétrico é uma grandeza vetorial*, pois é a razão entre uma grandeza vetorial e outra escalar.



Da Aula 2, você deve se lembrar de que a força é uma *grandeza derivada*, sendo definida pelo produto entre a massa de um corpo e a aceleração provocada pela ação da força: $\vec{F} = m\vec{a}$. Assim sendo, a unidade de medida de força é também uma *unidade derivada*. No sistema internacional (SI, ver Aula 2), a unidade de força é o kg m/s^2 . Em homenagem ao grande cientista, essa unidade é chamada de Newton e representada pela letra maiúscula N. Assim, $1\text{N} \equiv 1 \text{ kg m/s}^2$.

A carga elétrica é também uma grandeza derivada, sendo definida pelo produto entre a corrente elétrica que atravessa um condutor e o tempo durante o qual essa corrente passa pelo condutor:

$$q = i t \quad (5).$$

No SI, a unidade de carga elétrica é o coulomb, representada pela letra maiúscula C, a unidade de corrente elétrica é o ampère (A) e a unidade de tempo é o segundo (s). Por definição, um coulomb é igual à quantidade de carga que atravessa uma seção reta de um fio condutor, no tempo de um segundo, quando, pelo condutor, passa uma corrente elétrica constante e igual a 1 ampère. Assim, $1\text{C} \equiv 1\text{ A s}$.

Pronto, agora já podemos definir a unidade de medida de campo elétrico. Usando a equação (2), que define essa grandeza, vemos que a unidade de campo elétrico é N/C, ou seja, newton/coulomb. Não há um nome específico para essa unidade.

Mais adiante, veremos que o campo gerado por uma carga elétrica pode também ser descrito por uma *grandeza escalar*, o *potencial elétrico*, cuja unidade de medida, no SI, é chamada de volt (V). Veremos também que existe uma *relação entre as grandezas potencial elétrico e campo elétrico* e, portanto, também entre as *suas unidades de medida*. Como a unidade de potencial elétrico tem nome próprio, no SI a unidade de campo elétrico é redefinida em termos do volt. Assim, no SI, a unidade usada para medir campo elétrico é o volt/metro (V/m). É claro que $1\text{ N/C} \equiv 1\text{ V/m}$.

Como calcular o campo elétrico criado por duas cargas positivas, q_1 e q_2 , em um ponto P do espaço, localizado a uma distância r_1 da carga q_1 e r_2 da carga q_2 ? Muito simples. Como o campo elétrico é uma grandeza vetorial, podemos calcular, separadamente, o campo criado por cada uma das cargas e depois achar o vetor resultante, da maneira descrita na Aula 2. O procedimento é ilustrado na **Figura 15.2**:

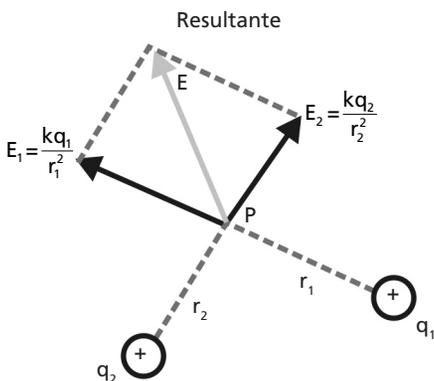


Figura 15.2: Campo elétrico criado por duas cargas positivas, em um ponto P.

Agora, veja o seguinte. O módulo do campo elétrico resultante é igual a:

$$E = E_1 + E_2 = \frac{kq_1}{r_1^2} + \frac{kq_2}{r_2^2} = \frac{k(q_1 r_2^2 + q_2 r_1^2)}{(r_1 r_2)^2} \quad (6).$$

Comparando as equações (3) e (6), podemos concluir que o campo gerado no ponto P, pelas cargas q_1 e q_2 , seria o mesmo que o gerado por uma carga de valor $Q = q_1 r_2^2 + q_2 r_1^2$, colocada a uma distância $d = r_1 r_2$ do ponto P, ao longo da direção do vetor resultante. Essa situação está ilustrada na **Figura 15.3**.

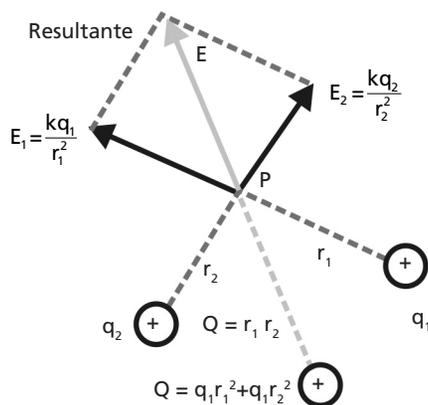


Figura 15.3: Equivalência entre o campo elétrico gerado por duas cargas e aquele gerado por uma única carga, colocado ao longo da direção do campo elétrico resultante.

Portanto, para determinarmos o campo gerado por duas cargas positivas, basta determinar o ponto ao longo da direção de E , onde colocar a carga equivalente Q . Vamos chamar esse ponto de *centro das cargas positivas*. E se tivermos três cargas? O procedimento será exatamente o mesmo. Calculamos o campo gerado por cada uma das cargas e procedemos à soma vetorial. No caso de três vetores, primeiro somamos dois deles e, em seguida, somamos o terceiro com a resultante dos dois primeiros. A ordem em que escolhemos os vetores é indiferente. Esse procedimento pode ser estendido para calcular o campo gerado por um número qualquer de cargas elétricas.

Por exemplo, consideremos o caso em que duas das cargas são positivas e uma negativa, conforme mostrado na **Figura 15.4**. Nesse caso, podemos calcular o *campo resultante* das cargas positivas e depois somá-lo com aquele gerado pela carga negativa, no ponto P . É claro que o mesmo resultado será obtido se, primeiramente, acharmos o campo resultante de uma das cargas positivas com a carga negativa e a ele adicionarmos o campo gerado pela segunda carga positiva.

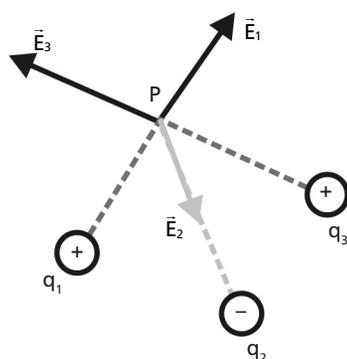
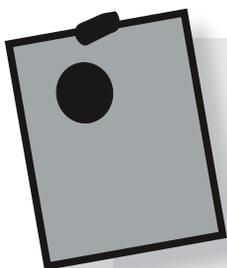


Figura 15.4: Campo elétrico, no ponto P , gerado por duas cargas positivas e uma negativa.

Por outro lado, já sabemos que as duas cargas positivas podem ser substituídas pela *carga equivalente*, Q_p , colocada no centro das cargas positivas. Ora, se tivéssemos duas cargas positivas e duas negativas, poderíamos achar o centro das cargas positivas (CP) e o das cargas negativas (CN) e transformar o problema de se achar o campo gerado pelas quatro cargas no equivalente ao de se achar o campo gerado pelas cargas Q_p e Q_n . Legal, não é?

O processo antes descrito pode ser usado para um número qualquer de cargas positivas e negativas, reduzindo-se, portanto, o problema àquele de se calcular o campo elétrico produzido por apenas duas cargas, Q_p e Q_n , colocadas, respectivamente, nos centros de carga positiva e negativa.



ATIVIDADE

1. Campo elétrico gerado por um conjunto de cargas

Suponha um conjunto formado por um igual número de cargas, positivas e negativas, todas fixas e com o mesmo valor de carga. Se o centro das cargas positivas coincidir com o centro das cargas negativas, qual será o campo elétrico gerado por esse conjunto de cargas, em um ponto P do espaço?

RESPOSTA COMENTADA

Se as cargas têm todas o mesmo valor, e se os centros de carga, positiva e negativa, coincidirem, o campo elétrico será nulo, pois será a resultante de dois vetores, de mesmo módulo, mesma direção, mas sentidos opostos. Esse resultado será muito importante na nossa discussão das propriedades de moléculas heteronucleares.

Momento de dipolo elétrico

Bem, já que o problema de se determinar o campo elétrico de um conjunto de cargas, positivas e negativas, pode ser reduzido ao de duas cargas equivalentes, vamos examiná-lo em mais detalhes.

Na **Figura 15.5**, mostramos um sistema constituído de duas cargas iguais, mas de sinais contrários e separadas por uma distância igual a $2a$. Qual seria o campo elétrico, no ponto P, gerado por essas duas cargas? Para facilitar o cálculo, vamos colocar o ponto P a uma mesma distância das duas cargas. Porém, o resultado que vamos obter independará dessa escolha.

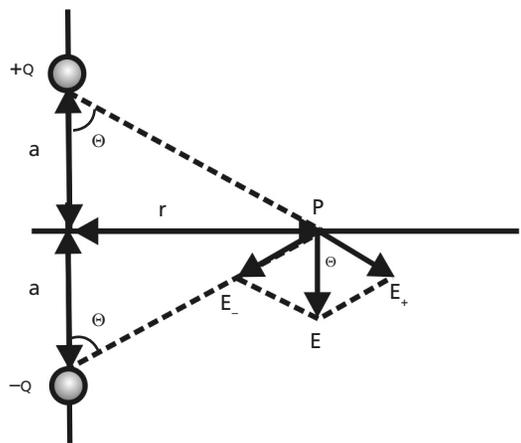


Figura 15.5: Campo de um dipolo elétrico.

O campo resultante, como já sabemos, será igual à soma vetorial dos campos gerados, separadamente, por cada carga, como indicado na figura anterior:

$$\vec{E} = \vec{E}_+ + \vec{E}_- \quad (7).$$

Da Figura 15.5, é fácil concluir que a distância, d , das cargas ao ponto P é igual ao valor da hipotenusa do triângulo retângulo, de lados iguais a r e a . Assim, podemos escrever que o módulo do campo gerado por cada carga vale:

$$\vec{E}_+ = \vec{E}_- = k \frac{q}{a^2 + r^2} \quad (8).$$

Também da figura, podemos concluir que o módulo do vetor resultante vale:

$$E = 2E_+ \cos \theta \quad (9),$$

onde

$$\cos \theta = \frac{a}{\sqrt{a^2 + r^2}} \quad (10).$$

Substituindo as equações (8) e (10) na equação (9), obtemos, para o módulo do vetor resultante:

$$E = k \frac{2aq}{(a^2 + r^2)^{3/2}} \quad (11).$$

No caso em que r for muito maior do que a , podemos desprezar a no denominador da equação (11). O módulo do campo elétrico, para pontos muito distantes das cargas ($r \gg a$), será igual a:

$$E = k \frac{(2a)(q)}{r^3} \quad (12).$$

Há algo curioso em relação à equação (12). Como eu disse anteriormente, embora tenhamos posicionado P a uma distância igual das cargas, o resultado é o mesmo que obteríamos colocando o ponto em qualquer outra posição em relação a elas, desde que a condição $r \gg a$ seja observada. O ponto P pode estar, inclusive, ao longo do eixo Z, sobre o qual as cargas estão posicionadas, desde que aquela condição seja satisfeita.

Assim, independentemente da localização do ponto P, a expressão do campo elétrico sempre envolverá o produto $(2a)(q)$. Isso significa dizer que o resultado de uma medida do campo elétrico devido àquelas duas cargas, em qualquer posição do espaço, não nos permitirá saber qual o valor delas e nem qual a distância entre elas. O resultado da medida só permitirá conhecer o valor do produto $(2a)(q)$. Essas duas parcelas são indissociáveis e esse produto se comporta como uma propriedade intrínseca desse sistema que estamos analisando: duas cargas iguais, mas de sinais contrários, a uma distância fixa entre elas.



Por causa desse fato, um sistema constituído por duas cargas iguais, mas de sinais contrários, a uma distância fixa entre elas, é chamado de um dipolo elétrico. O produto $(2a)(q)$ é chamado de momento de dipolo elétrico, sendo normalmente representado pela letra grega μ .

O momento de dipolo é uma grandeza vetorial, já que a distância, $2a$, entre as cargas é, na verdade, o módulo do vetor $\vec{r} = \vec{r}_+ - \vec{r}_-$, que especifica a posição relativa das duas cargas no espaço (ver Figura 15.6).

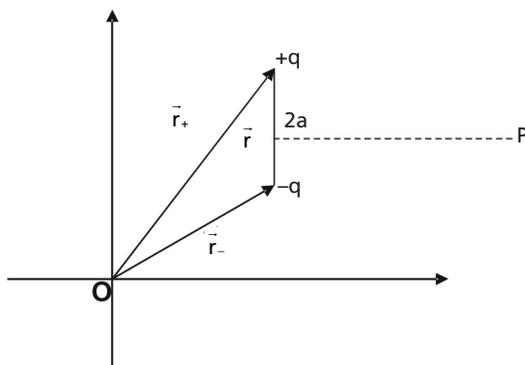


Figura 15.6: Posição do dipolo elétrico no espaço.

Para que você não tenha dúvida do caráter vetorial dessa grandeza, vamos mostrar que, partindo da equação (13), chegamos ao mesmo resultado anterior:

$$\vec{\mu} = \vec{q}_+ \vec{r}_+ + \vec{q}_- \vec{r}_- \quad (13)$$

Como $q_- = -q_+$, a equação (13) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\vec{\mu} = q_+ \vec{r}_+ + q_+ \vec{r}_- = q_+ (\vec{r}_+ - \vec{r}_-) = q_+ \vec{r} \quad (14).$$

Como o módulo do vetor \vec{r} é igual a $2a$, o módulo do vetor momento de dipolo será dado por:

$$\mu = (2a)q \quad (15),$$

que foi o resultado obtido na nossa análise. Por convenção, toma-se a *origem do vetor momento de dipolo coincidente com a posição da carga negativa e a sua extremidade coincidente com a posição da carga positiva*.

Entretanto, lembre-se de que esse sistema é equivalente ao de um conjunto de cargas, positivas e negativas, cujos centros de carga coincidem com a posição das cargas q_+ e q_- do dipolo elétrico. Assim sendo, podemos definir o momento de dipolo elétrico de uma distribuição de cargas generalizando a equação (13) para um número qualquer de cargas.



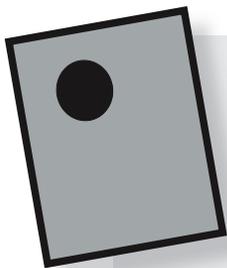
O momento de dipolo de um conjunto de cargas $\{q_i\}$ cujas posições no espaço são definidas pelos vetores $\{\vec{r}_i\}$ é dado pela expressão:

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (16)$$

Repare que, se as cargas tiverem *todas o mesmo valor* e se os centros das cargas positivas e negativas *coincidirem*, o momento de dipolo do conjunto de cargas será *nulo*.



Na disciplina Física 3A, você aprenderá a calcular o campo elétrico gerado pelas mais variadas distribuições de cargas elétricas.

**ATIVIDADE****2. O momento de dipolo independe da origem do sistema de coordenadas**

Mostre que o valor do momento do dipolo elétrico da **Figura 15.6** independe de onde colocamos a origem do sistema de coordenadas usado para especificar a posição das cargas no espaço.

RESPOSTA COMENTADA

Independentemente de onde colocarmos o ponto O , que define a origem do sistema de coordenadas, o vetor $\vec{r} = \vec{r}_+ - \vec{r}_-$ terá sempre o mesmo módulo, igual a $2a$. Portanto, o momento de dipolo, $\mu = (2a)q$, terá sempre o mesmo valor.

MOLÉCULAS DIATÔMICAS HETERONUCLEARES

Para estudar as moléculas diatômicas heteronucleares, seguiremos o mesmo procedimento empregado na aula anterior. Iniciamos com a aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer (ABO), que nos permite separar os movimentos eletrônico e nuclear. Em seguida, resolvemos o problema eletrônico, para diferentes distâncias internucleares, usando um modelo de partículas independentes (MPI). Obtida a solução do problema eletrônico para diferentes distâncias internucleares, podemos resolver a equação de Schroedinger para o movimento nuclear. Nesta aula, também nos concentraremos em resolver somente o problema eletrônico.

A exemplo da aula anterior, usaremos o modelo GVB para descrever os estados eletrônicos da molécula. Dado um diagrama GVB, podemos obter a solução do problema eletrônico para cada estado da molécula associado àquele diagrama. Obtida a solução do problema eletrônico para diferentes distâncias internucleares, podemos construir a superfície de energia potencial (SEP) para cada estado eletrônico. Dessas superfícies, poderemos determinar os estados eletrônicos estáveis e as propriedades da molécula (estrutura molecular, estrutura química, energia de ligação, comprimento de ligação), em cada um desses estados.

Da mesma forma que, para as moléculas homonucleares, os estados eletrônicos das moléculas heteronucleares também podem ser designados por um termo espectroscópico. Entretanto, por serem constituídas de átomos diferentes, essas moléculas não mais possuem um centro de simetria. Assim sendo, a classificação g (par) ou u (ímpar) não mais se aplica e a expressão geral do termo espectroscópico passa a ser:

$${}^{2s+1}\Lambda^{\pm}$$

Os termos espectroscópicos dos estados eletrônicos associados a um diagrama GVB podem ser obtidos usando o mesmo procedimento da aula anterior.

Antes de iniciar a nossa discussão, vamos recordar quais os efeitos que contribuem e quais os que não contribuem para a formação de uma molécula estável.

Os orbitais de valência dos átomos isolados podem estar vazios, mono ou duplamente ocupados. Lembre-se de que, no modelo GVB, os orbitais duplamente ocupados são, na verdade, dois orbitais que se entrosam. Dependendo de como os átomos se aproximam, seus orbitais monoocupados podem se entrosar, formando ligações químicas. Nesse caso, os dois elétrons envolvidos terão, necessariamente, *spins contrários*. A formação de uma ligação é sempre um efeito *estabilizante*. Caso os orbitais não se entrossem, ainda poderemos ter um efeito *estabilizante*, desde que os elétrons, nos orbitais monoocupados, tenham o *mesmo spin*.

Por outro lado, teremos um efeito *desestabilizante* caso dois orbitais duplamente ocupados ou mais de dois orbitais monoocupados se entrossem. Nesses dois casos, o entrosamento dos orbitais definiria uma região da molécula onde haveria uma probabilidade de encontrar dois elétrons com o mesmo *spin*, o que violaria o princípio da exclusão de Pauli.

Na discussão que se segue, estaremos constantemente nos referindo a orbitais que se entrosam ou que não se entrosam. Para simplificar o texto, passaremos a usar o termo *ortogonal* para designar *dois orbitais* que não se entrosam e o termo *não-ortogonal*, para designar dois orbitais que se entrosam.



Dois orbitais são ditos ortogonais quando eles não se entrosam e não-ortogonais quando eles se entrosam.

A molécula de LiH

Aproximando os dois átomos e considerando os diagramas GVB dos seus respectivos estados fundamentais (Figura 14.5), é fácil concluir que poderá haver a formação de uma ligação do tipo σ , pelo entrosamento dos orbitais atômicos $1s_H$ e $2s_{Li}$. O diagrama GVB para a molécula está mostrado na Figura 15.7. Com base no diagrama, não é difícil concluir que o momento de *spin* total é nulo ($S = 0$, $2S + 1 = 1$) e que a projeção do momento angular do eixo da molécula também é nulo ($\Lambda = 0$, estado do tipo Σ). Portanto, o termo espectroscópico do estado fundamental da molécula será $X^1\Sigma^+$. Lembre-se de que a letra X, à esquerda do símbolo, indica tratar-se do estado fundamental da molécula.

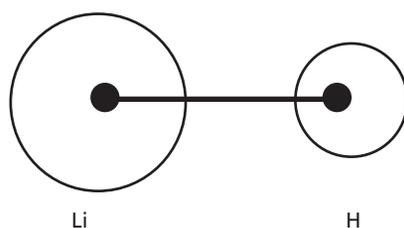


Figura 15.7: Diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de LiH ($X^1\Sigma^+$).



ATIVIDADES

3. Estados excitados de moléculas diatômicas heteronucleares

Seria possível, partindo do átomo de lítio, no estado eletronicamente excitado, associado à configuração, $1s^2 2p^1$, formar a molécula de LiH, num estado eletrônico estável? Em caso afirmativo, qual o termo espectroscópico desse estado? Quais seriam os produtos de dissociação da molécula nesse estado?

RESPOSTA COMENTADA

O diagrama GVB para o átomo de Li no estado excitado está mostrado a seguir. Se aproximarmos um átomo de H, no seu estado fundamental, poderemos formar uma ligação do tipo σ . Como no caso do estado fundamental, tanto o momento de spin total quanto a projeção do momento angular total, no eixo da molécula, serão nulos. Logo, o estado espectroscópico será $2^1\Sigma^+$. O número 2, colocado à esquerda do termo, indica que este é o segundo estado do tipo $^1\Sigma^+$, em ordem crescente de energia. Os produtos de dissociação serão um átomo de Li, no estado excitado 2P e um átomo de hidrogênio, no estado fundamental.

**4. Prevendo propriedades de moléculas**

Que previsões você poderia fazer com relação a energia e comprimento de ligação, para as moléculas de NaH e KH, nos respectivos estados fundamentais, comparativamente à molécula de LiH?

RESPOSTA COMENTADA

Como os orbitais $3s$ (Na) e $4s$ (K) são bem mais difusos do que o orbital $2s$ do Li, podemos prever que o comprimento da ligação aumentará, à medida que descemos a coluna e que a energia de ligação diminuirá. Essas previsões estão em acordo com os dados experimentais: LiH ($R_e = 1,596 \text{ \AA}$, $D_o = 2,428 \text{ eV}$); NaH ($R_e = 1,887 \text{ \AA}$, $D_o = 1,88 \text{ eV}$); KH ($R_e = 2,242 \text{ \AA}$, $D_o = 1,80 \text{ eV}$). As distâncias internucleares, nas moléculas de LiH e NaH, calculadas a partir da forma mais simples de função GVB valem, respectivamente, $1,607 \text{ \AA}$ e $1,803 \text{ \AA}$.

A molécula de BeH

Aproximando agora os átomos de Be e H, em seus respectivos estados fundamentais, podemos prever que haverá a formação de uma ligação σ entre os dois átomos. O diagrama GVB para a molécula, no seu estado fundamental, está mostrado na Figura 15.8. Nesse caso, temos um elétron em um orbital monoocupado. Logo, o momento total de *spin* não é mais nulo, mas vale $\frac{1}{2}$. Por outro lado, a projeção do momento angular no eixo na molécula continua sendo nula. Assim sendo, o termo espectroscópico para o estado fundamental da molécula é $X^2\Sigma^+$.

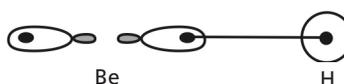


Figura 15.8: Diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de BeH ($X^2\Sigma^+$).



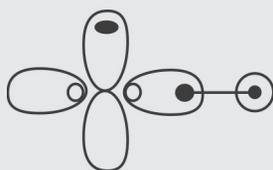
ATIVIDADE

5. Estados eletrônicos excitados e termos espectroscópicos

Se excitarmos um dos elétrons dos orbitais lobos do átomo de berílio para um orbital p , vazio (p_x ou p_y), produziremos um estado excitado do átomo. A partir do diagrama GVB correspondente a esse estado do Be e do correspondente ao estado fundamental do átomo de hidrogênio, determine se poderemos formar a molécula de BeH, em um estado estável. Em caso afirmativo, determine o termo espectroscópico desse estado da molécula.

RESPOSTA COMENTADA

Excitando um dos elétrons do orbital lobo para o orbital $2p_y$, e aproximando o átomo de hidrogênio, podemos formar a molécula de BeH em um estado representado pelo seguinte diagrama GVB:



Ao compararmos esse diagrama com aquele representativo do estado fundamental, vemos que a excitação eletrônica não introduz nenhum efeito desestabilizante para a ligação química, uma vez que o orbital $2p_y$ é ortogonal aos dois orbitais envolvidos na ligação. Assim, esse estado será certamente estável. Do diagrama, conclui-se, facilmente, que o termo espectroscópico é $^2\Pi$.

A molécula de BH

Este é o primeiro caso em que teremos que levar em consideração diferentes fatores para decidir qual dos possíveis diagramas GVB corresponderá ao estado fundamental da molécula. Vejamos por quê.

Partindo do diagrama GVB do átomo de Be, podemos aproximar o átomo de hidrogênio na direção do orbital p , monoocupado, ou ao longo da direção de um dos orbitais lobos. No segundo caso, para formar uma ligação, teremos que desfazer o acoplamento entre os elétrons nos dois orbitais lobos. Os diagramas GVB, para as duas situações, estão mostrados na **Figura 15.9**.

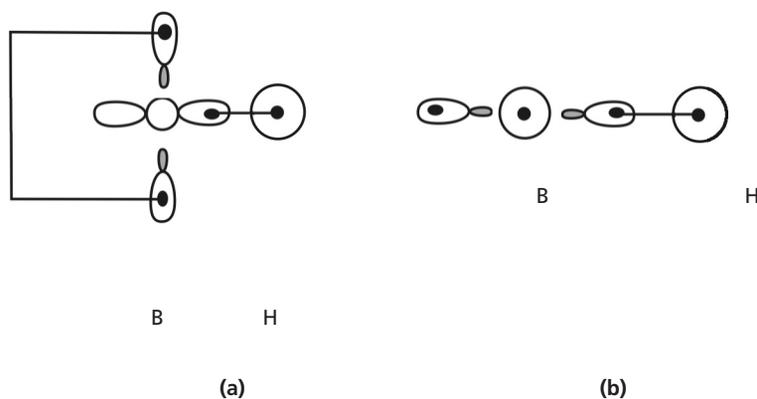


Figura 15.9: Possíveis diagramas GVB para a molécula de BH, construídos a partir dos diagramas dos estados fundamentais dos átomos.

Qual seria o diagrama correspondente ao estado fundamental da molécula? Ora, para formar a ligação segundo o diagrama (a), só precisamos aproximar os átomos, para haver entrosamento dos orbitais $1s_H$ e $2p_{zBe}$. Por outro lado, no caso do diagrama (b), teremos que desfazer o acoplamento entre os elétrons nos orbitais lobos do Be e isso envolve uma certa energia. Portanto, devemos esperar que o diagrama (a) corresponda ao estado fundamental da molécula. O termo espectroscópico para esse estado é $X\ ^1\Sigma^+$.

No diagrama (b), temos dois elétrons em orbitais monoocupados e *ortogonais*. Da nossa discussão anterior, sabemos que, nesse caso, a *situação mais estável* corresponde àquela em que os dois elétrons têm o mesmo *spin*. Por outro lado, esses dois elétrons também poderão ter *spins* diferentes, mas essa situação definirá um outro estado eletrônico, de maior energia. Em conclusão, o diagrama (b) está, na verdade, associado a dois estados eletrônicos da molécula.

Para o diagrama (b), se os dois elétrons tiverem o mesmo *spin*, $S = 1$ e $2S + 1 = 3$, ou seja, o estado será um *triplete*. Se tiverem *spins* diferentes, $S = 0$ e $2S + 1 = 1$, o que define um estado *singlete*. Do diagrama da **Figura 15.9.b**, vemos que um dos elétrons tem $\lambda = 0$, enquanto que o outro tem $\lambda = 1$. Portanto, $\Lambda = 1$, e ambos os estados são do tipo Π , sendo um deles singlete ($^1\Pi$) e o outro um triplete ($^3\Pi$).

Resumindo, os diagramas GVB da **Figura 15.9** definem três possíveis estados eletrônicos para a molécula de BH, com energias relativas $E(X\ ^1\Sigma^+) < E(^3\Pi) < E(^1\Pi)$.



ATIVIDADE

6. Determinando os produtos de dissociação de uma molécula

Quais são os produtos de dissociação da molécula de BH nos estados fundamental e excitado?

RESPOSTA COMENTADA

Como todos os estados resultam de diagramas construídos a partir dos diagramas dos átomos, nos seus estados fundamentais, ao dissociarmos a molécula, em qualquer um dos três estados eletrônicos, obteremos um átomo de boro e um de hidrogênio, ambos em seus estados fundamentais.

Como prever alterações nas formas dos orbitais atômicos, a partir dos diagramas GVB moleculares.

A molécula de BH ainda nos permite tirar mais um ensinamento dos diagramas GVB, que nos será muito útil, principalmente na *previsão da estrutura molecular* de moléculas poliatômicas, objeto de estudo da nossa próxima aula.

Na aula passada, aprendemos que os orbitais do átomo em uma molécula podem ser muito diferentes dos orbitais do átomo isolado. Isso porque, quando da formação da molécula, os orbitais atômicos envolvidos na formação de uma ligação tendem a se reajustar de forma a melhor descrever o novo ambiente químico em que se encontram. Nas Figuras 14.15 e 14.17, foram dados exemplos de como a forma dos orbitais atômicos pode ser alterada, quando da formação das moléculas de C_2 e de N_2 . Mas não só os orbitais diretamente envolvidos nas ligações sofrem alterações. As modificações sofridas pelos orbitais $2s$, dos átomos de nitrogênio, são bastante evidentes na Figura 14.17.

As modificações sofridas pelos orbitais atômicos ocorrem durante o processo de cálculo da função GVB, que melhor descreve o estado eletrônico, associado ao diagrama proposto para a molécula. Por sua vez, o diagrama proposto é construído a partir dos diagramas dos átomos isolados. Portanto, os orbitais atômicos que usamos para construir um diagrama GVB para a molécula têm a forma apropriada para os átomos isolados. O esquema de ligações proposto define a estrutura química da molécula e esta é mantida durante o cálculo.

Nesse ponto, eu gostaria de lhe fazer a seguinte pergunta: seria possível *prever*, com base no diagrama GVB proposto para a molécula, *como os orbitais atômicos irão se modificar no processo de formação da molécula?* A resposta é sim, o que demonstra toda a beleza e a potencialidade desse modelo para o estudo de moléculas. Vamos ilustrar como isso pode ser feito, para o caso da molécula de BH. Nessa nossa análise, faremos uso dos efeitos que contribuem para a estabilização e desestabilização de uma molécula, conforme discutido no início da seção anterior.

Começemos pelo diagrama (a) da Figura 15.9. No átomo de boro isolado, o orbital p_z é *ortogonal aos dois orbitais lobos*, mas estes últimos *não são ortogonais entre si*. Bem, isso quer dizer que eles *se entrosam*, não é? Sim, é isso mesmo, embora, da Figura 15.9, isso não seja nada evidente.

Mas lembre-se de que os orbitais lobos foram desenhados bem afastados um do outro para facilitar a visualização. Para que não reste nenhuma dúvida quanto à não-ortogonalidade desses orbitais, eles são mostrados separadamente na **Figura 15.10**.

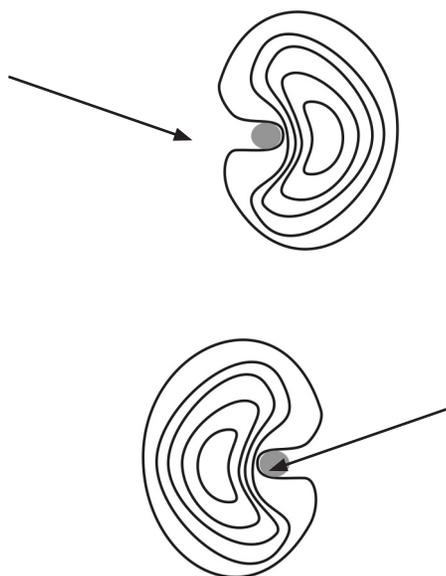


Figura 15.10: Orbitais lobos do átomo de boro. A posição do núcleo está indicada pela seta.

Nessa figura, os dois orbitais lobos estão colocados propositalmente um embaixo do outro e não lado a lado, como nos diagramas. Agora, imagine que o orbital colocado na parte superior da figura seja deslocado verticalmente na direção do outro orbital, até que os pontos indicados pela seta, que representam o núcleo do átomo, coincidam. Ao realizar mentalmente esse processo, não restará dúvida de que as linhas de contorno de um orbital penetrarão na região do outro orbital.

Voltemos ao diagrama GVB da **Figura 15.9.a**. Ao aproximarmos o átomo de hidrogênio, formamos uma ligação química do tipo σ . Os dois elétrons envolvidos na ligação terão *spins* contrários, já que, uma vez formada a ligação, os orbitais envolvidos ($1s_H$ e $2p_{zBe}$) não serão ortogonais. O átomo de hidrogênio tentará se aproximar, tanto quanto possível, do átomo de berílio, de maneira a maximizar o entrosamento entre os orbitais da ligação. Dessa forma, maximiza-se a probabilidade de se encontrarem os elétrons na região internuclear, o que contribui para a estabilidade da molécula.

Mas, à medida que o átomo de hidrogênio se aproxima, ele começa também a se entrosar com os orbitais lobos. Porém, para que o princípio de Pauli não seja violado, o orbital $1s_H$, ao se entrosar com o orbital $2p_{zBe}$, terá que se manter ortogonal aos orbitais lobos do berílio. Afastar o átomo de hidrogênio, para impedir que isso aconteça, seria diminuir o efeito estabilizante da formação da ligação. A outra solução possível seria diminuir o efeito desestabilizante, ou seja, a chance de entrosamento entre os orbitais lobos do berílio e o orbital $1s_H$. Como? Afastando os orbitais lobos, na direção oposta à de aproximação do átomo de hidrogênio.

Tudo isso parece bastante razoável. Mas será que é isso mesmo que acontece? Sim, é exatamente isso que acontece. Veja na **Figura 15.11** como ficam os orbitais atômicos, antes e após a formação da ligação química.

Um só dos orbitais lobos está mostrado na figura. A posição dos núcleos está indicada logo abaixo dos diagramas de contorno dos orbitais GVB. A distância internuclear de equilíbrio, calculada pelo método GVB, vale $1,250\text{Å}$, enquanto que a distância experimental é de $1,2324\text{Å}$.

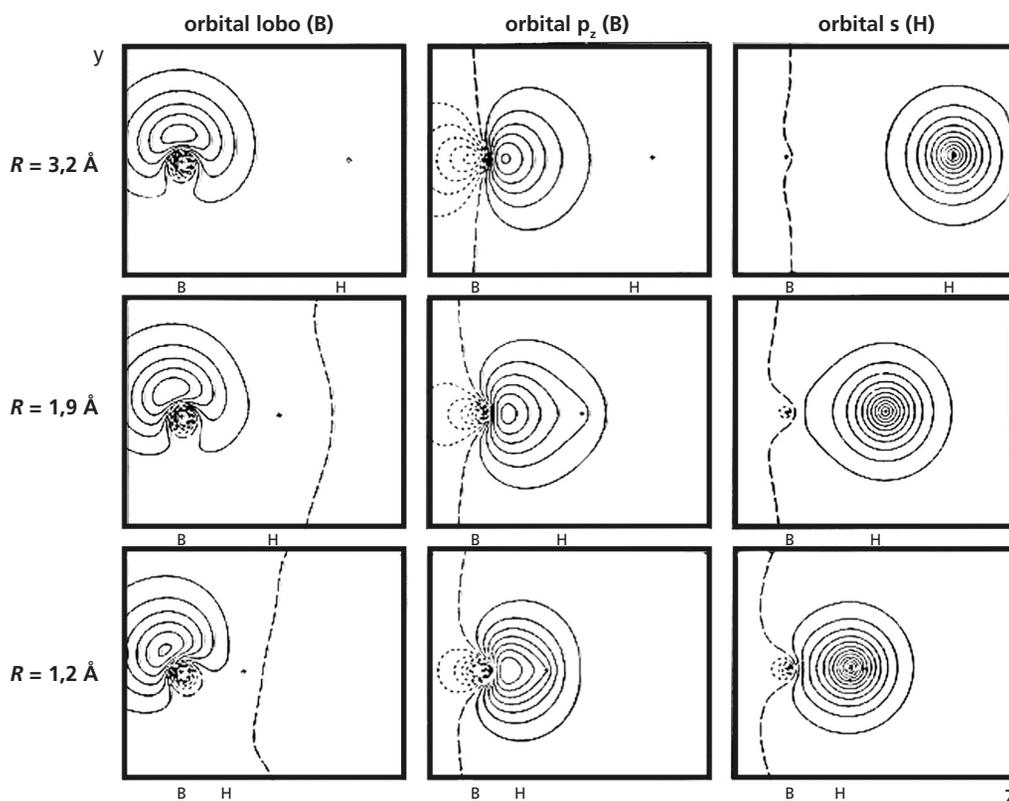


Figura 15.11: Orbitais GVB do estado fundamental da molécula de BH, em diferentes distâncias internucleares.

Após a otimização dos orbitais, o diagrama GVB para esse estado pode ser representado como na **Figura 15.12**:

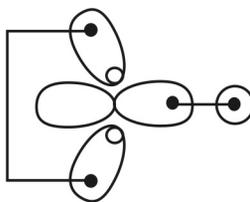


Figura 15.12: Diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de BH.

A análise do diagrama da **Figura 15.9.b** pode ser feita de maneira análoga. Uma vez formada a ligação, o orbital lobo, à esquerda, terá que se tornar ortogonal aos dois orbitais envolvidos na ligação. Assim, embora aquele orbital não participe da ligação, ele será necessariamente diferente do orbital lobo da ligação e também diferente do correspondente orbital do átomo isolado. Por sua vez, o orbital lobo que participa da ligação será modificado, não só pelo efeito da ligação, mas também por conta de que ele terá que se tornar ortogonal ao outro orbital lobo.

Esse tipo de análise será usado com bastante frequência, mas de forma menos detalhada, de agora em diante. Portanto, para que você possa acompanhar as discussões que se seguirão, é fundamental que você perceba claramente como identificar os efeitos estabilizantes e desestabilizantes, com base em um diagrama GVB, de forma a poder **prever as possíveis estruturas químicas para a molécula** e selecionar, dentre elas, aquela que corresponde ao estado fundamental da molécula. Além disso, à medida que você for se habituando a usar esses conceitos, você será capaz de desenhar o diagrama GVB de cada estado eletrônico da molécula, já prevendo como os orbitais dos átomos isolados irão se modificar. Por exemplo, no lugar de desenhar o diagrama da **Figura 15.9.a**, para representar o estado fundamental da molécula de BH, você usará, diretamente, o diagrama da **Figura 15.12**.

A molécula de CH

Nesse caso, também podemos construir dois diagramas GVB para a molécula (**Figura 15.13**). No diagrama (a), a ligação é feita através do orbital $2p_z$ do átomo de carbono, enquanto no diagrama (b), um dos orbitais lobos é usado na ligação.

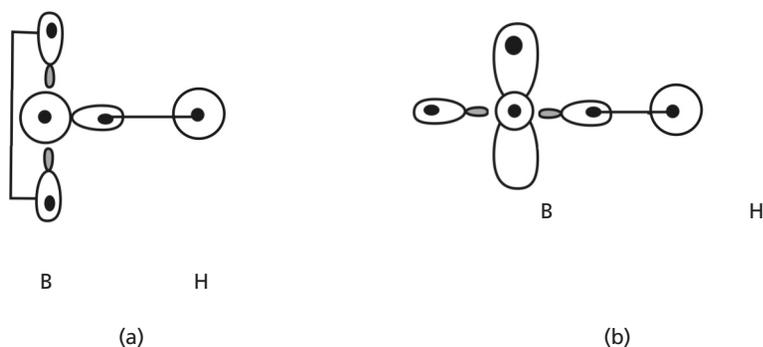


Figura 15.13: Possíveis diagramas GVB para a molécula de CH, construídos a partir dos diagramas dos estados fundamentais dos átomos.

A análise desses diagramas é muito similar à que acabamos de fazer para a molécula de BH. O estado fundamental estará associado ao diagrama (a), porquanto, nesse caso, não precisaremos desfazer o acoplamento dos orbitais lobos para que a ligação seja formada. No processo de formação da ligação, esperamos que os orbitais lobos girem de forma a se manterem ortogonais ao orbital $1s$ do hidrogênio. Os orbitais GVB, para três distâncias internucleares, estão mostrados na Figura 15.14:

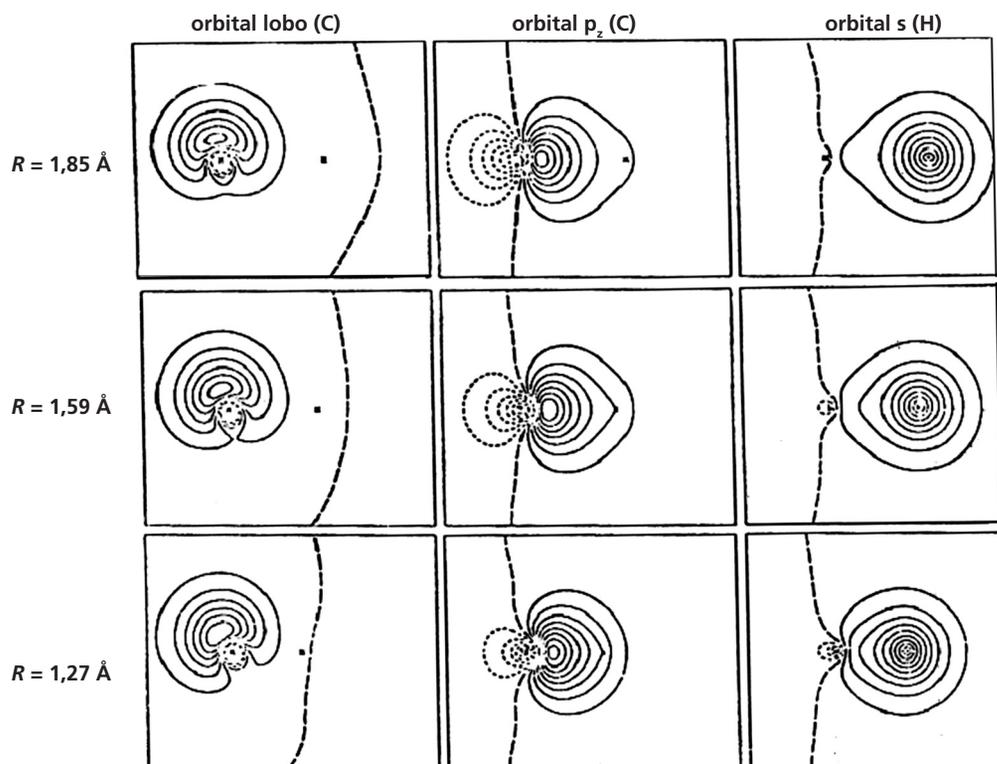


Figura 15.14: Orbitais GVB para o estado fundamental da molécula de CH.

Os orbitais otimizados, para o estado fundamental, na distância internuclear de equilíbrio, estão mostrados na **Figura 15.15**. Note que os orbitais envolvidos na ligação se modificam bastante em relação aos correspondentes dos átomos isolados e que até mesmo o orbital $2p_x$, monoocupado se deforma ligeiramente para se manter ortogonal aos orbitais da ligação.

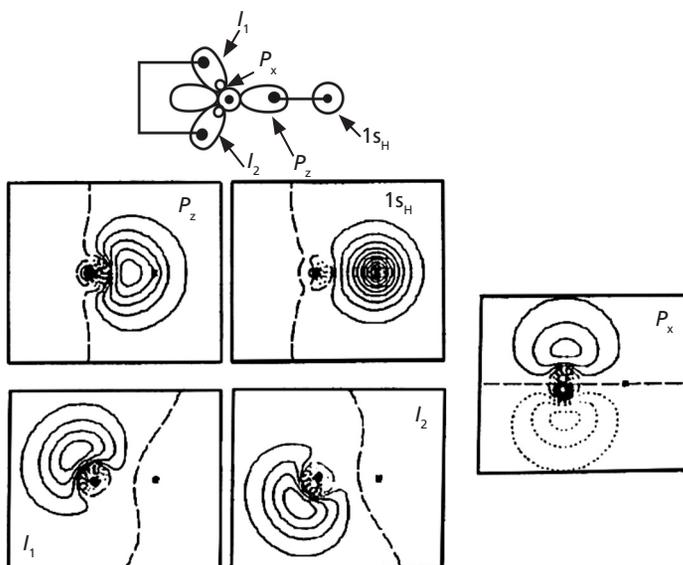


Figura 15.15: Orbitais GVB para o estado fundamental da molécula de CH.



ATIVIDADE

7. Termo espectroscópico

Qual o termo espectroscópico do estado fundamental da molécula de CH?

RESPOSTA COMENTADA

De acordo com o diagrama GVB, só temos um elétron desemparelhado ($S = 1/2$) e esse elétron tem $\lambda = 1$. Portanto, $2S + 1 = 2$ e $\Lambda = 1$. Logo, o termo espectroscópico é $X^2\Pi$.

No caso do diagrama da **Figura 15.13.b**, os orbitais lobos terão que se tornar ortogonais, uma vez formada a ligação. Os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ são também ortogonais entre si e deverão se manter ortogonais aos demais orbitais. Assim sendo, teremos *três elétrons em orbitais ortogonais*. O estado eletrônico mais estável associado a esse diagrama é aquele em que todos os elétrons têm o mesmo *spin*. Nesse caso, $S = 3/2$ e $2S + 1 = 4$. Por outro lado, os três elétrons nos orbitais monoocupados têm λ igual a zero (orbital lobo), 1 e -1 (orbitais $2p_x$ e $2p_y$). Portanto, $\Lambda = 0$, e o termo espectroscópico desse estado será $^4\Sigma^-$. Os orbitais otimizados para esse estado estão mostrados na **Figura 15.16**. Note como os orbitais lobos, que são idênticos no átomo isolado, tornam-se muito diferentes na molécula. Também os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ se deformam para se manterem ortogonais aos demais orbitais, já que os três elétrons nos orbitais monoocupados têm o mesmo *spin*.

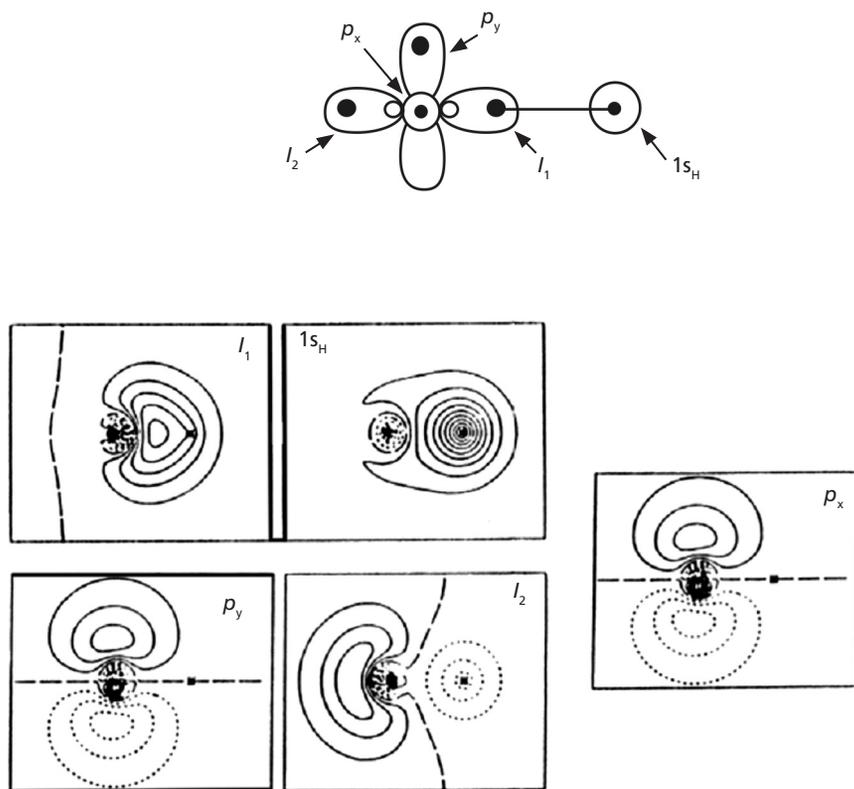


Figura 15.16: Orbitais para o estado excitado $^4\Sigma^-$ da molécula de CH.

A molécula de NH

Partindo dos átomos em seus estados fundamentais, podemos formar uma ligação entre os orbitais $1s_H$ e qualquer um dos orbitais $2p$ do átomo de nitrogênio.



Como, por convenção (ver Aula 14), estamos usando o eixo molecular coincidente como o eixo Z do sistema de coordenadas (ver **Figura 14.4**), vamos considerar que a ligação envolve o orbital $2p_z$ do nitrogênio.

O diagrama GVB correspondente ao estado fundamental da molécula está mostrado na **Figura 15.17**:

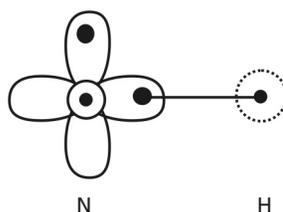


Figura 15.17: Diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de NH ($X^3\Sigma^-$).

Como temos dois elétrons em orbitais ortogonais, o estado de menor energia é aquele em que os elétrons têm o mesmo *spin* ($S = 1$ e $2S + 1 = 3$). Os dois elétrons, nos orbitais monoocupados, têm λ igual a 1 e a -1. Logo, $\Lambda = 0$ e o termo espectroscópico desse estado será $^3\Sigma^-$.

As moléculas de OH e HF

Os diagramas GVB para os estados fundamentais das moléculas de OH e HF estão mostrados na **Figura 15.18**. Se você realmente entendeu como obter termos espectroscópicos, com base em diagramas GVB, não terá nenhuma dificuldade para mostrar que, para as moléculas de OH e HF, os termos para os estados fundamentais são, respectivamente, $X^2\Pi$ e $X^1\Sigma^+$.

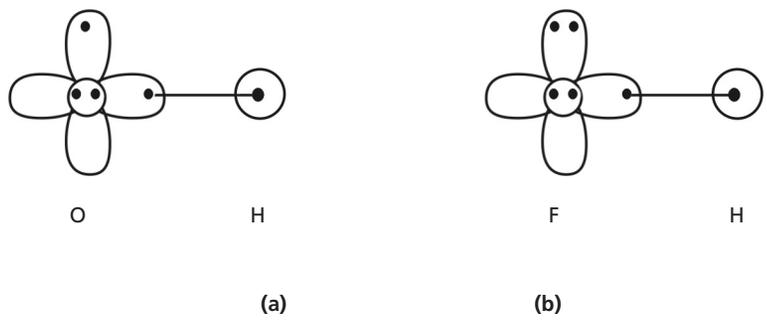


Figura 15.18: Diagramas GVB para os estados fundamentais das moléculas de OH ($X^2\Pi$) e HF ($X^1\Sigma^+$).



ATIVIDADE

8. Prevendo propriedades de uma molécula

O diagrama do estado fundamental da molécula de OH está mostrado na **Figura 15.18.a**. Qual seria o diagrama para o estado fundamental da molécula de OH⁺? Qual o termo espectroscópico para esse estado? Comparativamente à molécula neutra, que previsões você poderia fazer com relação à distância internuclear de equilíbrio e a energia de ligação espécie OH⁺?

RESPOSTA COMENTADA

Para formar a espécie OH⁺, temos que remover um elétron da molécula neutra. Como você já sabe, o elétron mais facilmente removível será um dos que ocupam o orbital 2p_x do átomo de oxigênio, e o diagrama para o estado fundamental da espécie OH⁺ será:

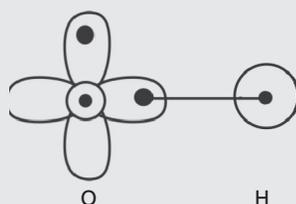


Diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de OH^+ .

Você também já sabe que o estado eletrônico de menor energia corresponderá àquele em que os elétrons nos orbitais monoocupados $2p_x$ e $2p_y$ têm o mesmo spin. Assim, teremos $S = 1$ e $2S + 1 = 3$, um estado tripleto. Por outro lado, um dos elétrons terá projeção do momento angular no eixo da molécula igual a 1 ($\lambda = 1$), enquanto que o outro terá $\lambda = -1$. Portanto, $\Lambda = 0$, e o estado eletrônico é do tipo Σ . O termo espectroscópico será, então, $X^3\Sigma^-$. O elétron removido não participava de nenhuma ligação e ocupava um orbital ortogonal aos dois orbitais envolvidos na ligação. O elétron que permanece no orbital $2p_x$ não participará de nenhuma ligação e esse orbital manterá sua ortogonalidade aos dois orbitais da ligação. Portanto, não devemos esperar nenhuma alteração significativa na distância internuclear de equilíbrio. Por outro lado, ao remover um elétron do orbital $2p_x$, a repulsão eletrônica diminui. Além disso, abre-se a possibilidade de os elétrons nos orbitais monoocupados $2p_x$ e $2p_y$ passarem a ter o mesmo spin, o que é um fator estabilizante que não está presente na espécie neutra. Portanto, podemos prever um aumento na energia de dissociação da molécula. Os resultados experimentais confirmam essas previsões: OH ($R_e = 0,9697 \text{ \AA}$, $D_o = 4,392 \text{ eV}$); OH^+ ($R_e = 1,0289 \text{ \AA}$, $D_o = 5,09$).

MOMENTO DE DIPOLO DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

Uma molécula é uma coleção de cargas elétricas, distribuídas de uma forma muito peculiar. As cargas positivas (prótons) estão concentradas nos núcleos atômicos e as cargas negativas (elétrons), distribuídas por todo o volume da molécula. Entretanto, diferentemente dos sistemas anteriormente examinados, as cargas na molécula não estão fixas, mas em constante movimento. Apesar disso, podemos fazer algumas previsões sobre o momento de dipolo de moléculas.

Na Atividade 2, vimos que o momento de dipolo independe da origem do sistema de coordenadas que escolhemos para fixar a posição das cargas. De fato, isso só é verdade se tivermos um igual número de cargas positivas e negativas, isto é, se a carga total for nula. Mas esse é o caso de qualquer molécula neutra. Portanto, se restringimos nossa análise a moléculas neutras, podemos escolher a origem que melhor nos convier.

Inicialmente, vamos considerar uma molécula homonuclear, AB, sendo $A = B$. Para facilitar nossa análise, vamos colocar a origem do sistema de coordenadas coincidente com o meio da ligação entre os átomos (Figura 15.19). Evidentemente, o resultado da nossa análise será independente da escolha da origem.

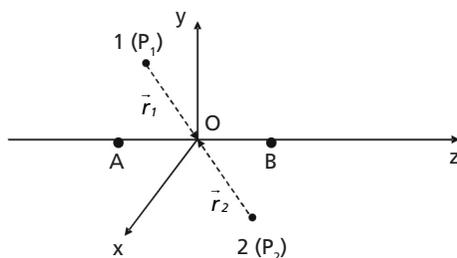


Figura 15.19: Sistema de coordenadas para o cálculo do momento de dipolo de uma molécula diatômica homonuclear.

Embora os núcleos estejam se movendo, eles se manterão, na média, a uma igual distância do ponto O. As contribuições $q_A \vec{r}_A$ e $q_B \vec{r}_B$ para o momento de dipolo de molécula têm mesmo módulo, mesma direção, mas sentidos opostos, já que os vetores \vec{r}_A e \vec{r}_B apontam em sentidos contrários. Portanto, as contribuições das cargas nucleares para o momento de dipolo se anulam.

Com relação aos elétrons, embora eles estejam se movendo, a simetria da molécula é tal que, para cada ponto 1 do volume da molécula, haverá um ponto 2, a uma mesma distância de O, onde o elétron terá *a mesma probabilidade de ser encontrado* ($P_1 = P_2$). Assim sendo, para cada contribuição $q\vec{r}_1$ haverá uma $q\vec{r}_2$ na mesma direção, mas em sentido oposto. Portanto, a contribuição dos elétrons será também nula, e o momento de dipolo da molécula será igual a zero. Se você não está muito convencido disso, dê uma olhada nos orbitais das moléculas de C_2 e N_2 , mostrados na aula passada (Figuras 14.12 e 14.14).



O momento de dipolo elétrico de qualquer molécula diatômica homonuclear é nulo.

Tente fazer uma análise com base na idéia dos centros de cargas, positiva e negativa, usada no cálculo do campo elétrico de uma distribuição de cargas. Com a origem do sistema de coordenadas no ponto O, não é difícil perceber que o centro das cargas positivas coincide com aquele ponto. Por outro lado, por conta do fato de que, para qualquer ponto 1, existe um outro, à mesma distância do ponto O e com a mesma probabilidade de se encontrar um elétron, o centro das cargas negativas também será o ponto O. Como o número de prótons é igual ao número de elétrons e os centros das cargas coincidem, o momento de dipolo será nulo.

No caso de uma molécula heteronuclear, independentemente de onde coloquemos a origem do sistema de coordenadas, não há como cancelar as contribuições $q_A\vec{r}_A$ e $q_B\vec{r}_B$, porque as cargas nucleares são diferentes. Com relação aos elétrons, o fato de os átomos A e B serem diferentes implica que $P_1 \neq P_2$. Portanto, não há também como haver o cancelamento das contribuições eletrônicas para o momento de dipolo. *Isso equivale a dizer que, numa molécula diatômica heteronuclear, os centros de carga positiva e negativa não coincidem. O momento de dipolo será tão maior quanto maior for a distância entre aqueles centros de carga.*



O momento de dipolo elétrico de qualquer molécula diatômica heteronuclear é diferente de zero. O momento de dipolo será tão maior quanto maior for a distância entre os centros de carga positiva e negativa.

Antes de prosseguir, gostaria de fazer alguns comentários sobre a análise que acabamos de fazer. Nossa análise foi feita de uma forma bastante simplificada, para evitar o uso de conhecimentos de matemática e de mecânica quântica que você ainda não possui. Entretanto, ela está conceitualmente correta. Os resultados da nossa análise podem ser obtidos de forma rigorosa, e os valores dos momentos de dipolo podem ser calculados a partir das funções de onda das moléculas. Espero, mais adiante no curso, poder lhe mostrar como esses cálculos são feitos.

O fato de as moléculas diatômicas heteronucleares possuírem momento de dipolo elétrico diferente de zero afeta profundamente as suas propriedades e faz com que seu comportamento difira bastante daquele das moléculas homonucleares. Veremos isso quando, nas próximas aulas, abordarmos os tópicos de forças intermoleculares e estados físico-químicos da matéria.

O momento de dipolo de uma molécula diatômica heteronuclear é uma propriedade intrínseca da molécula, que independe de qualquer fator externo. Como veremos mais adiante, em certos casos, é possível induzir um momento de dipolo numa molécula, por ação de um campo elétrico externo. Para diferenciar essas duas situações, o momento intrínseco é chamado de *momento de dipolo permanente*, enquanto que o momento induzido por ação de um campo externo é denominado *momento de dipolo induzido*.



Moléculas que possuem momento de dipolo permanente diferente de zero são moléculas polares, enquanto que aquelas que não possuem momento de dipolo permanente são chamadas de apolares.

Vejamos agora como varia o momento de dipolo das moléculas AH, sendo A qualquer elemento, desde o lítio até o flúor. Os resultados experimentais estão mostrados na **Tabela 15.1**:

Tabela 15.1: Momento de dipolo elétrico de algumas moléculas do tipo AH, em unidades de Debye, e as respectivas distâncias internucleares de equilíbrio

	Experimental		Cálculo GVB	
	μ (D)	R_e (Å)	μ (D)	R_e (Å)
LiH	-6,002	1,595	-6,048	1,607
BeH	-0,097 ^a	1,343		
BH	1,270	1,232		
CH	1,460	1,119	1,410	1,137
NH	1,380	1,038	1,613	1,046
OH	1,730	0,9705	1,785	0,973
FH	1,910	0,9171	1,938	0,916

a. estimado

Os resultados da **Tabela 15.1** são bastante curiosos, mas, antes de prosseguir, deixe-me fazer um breve comentário sobre a unidade de medida que estamos usando para o momento de dipolo. Partindo da sua definição (equação 16), a unidade de momento de dipolo, no SI, é C.m (Coulomb x metro). Entretanto, para homenagear Peter Debye, que foi um pioneiro no estudo de momento de dipolo de moléculas, usa-se, quase que universalmente, a *unidade Debye (D)*, que é equivalente a $3,336 \times 10^{-30} \text{ C m}$.

Voltemos à **Tabela 15.1**. O primeiro ponto a notar é a variação do sinal do momento de dipolo ao longo do período. Pela nossa convenção, o vetor momento de dipolo tem sua origem coincidente com o centro de cargas negativas e sua extremidade coincidente com o centro de cargas positivas. Assim sendo, o valor de -6,002 D para o momento de dipolo da molécula de LiH está no sentido $\text{Li} \rightarrow \text{H}$. O mesmo acontece na molécula de BeH. Porém, do boro em diante, os momentos estão todos no sentido contrário, isto é, no sentido $\text{A} \rightarrow \text{H}$. Por que razão?

O centro das cargas positivas estará sempre mais próximo do átomo A, porquanto sua carga nuclear é sempre maior do que a do átomo de hidrogênio. Na verdade, à medida que aumentamos a carga nuclear, esse centro ficará cada mais próximo do átomo A. Portanto, as mudanças, tanto do sentido quanto do valor do momento de dipolo, devem ocorrer principalmente em função de variações na posição do centro das cargas negativas. Ou seja, os elétrons, por alguma razão, preferem ficar mais próximos de um dos átomos.

É evidente que o valor da carga também é importante. Entretanto, se compararmos os momentos de dipolo das moléculas de CH, NH, OH e FH, veremos que, embora a carga do átomo A esteja aumentando de uma unidade, o momento de dipolo está variando muito pouco, quando comparado às variações dos momentos de dipolo das moléculas de LiH e BH, onde o fator predominante é a posição dos centros de carga.

A inversão do sentido do momento de dipolo indica que o centro das cargas negativas, para as duas primeiras moléculas, está mais próximo do átomo de hidrogênio e que, para as demais moléculas, ele começa a se deslocar na direção do átomo A. No caso da molécula de LiH, o centro das cargas negativas estaria mais próximo do átomo de H e o das cargas positivas, mais próximo do átomo de Li. Além disso, entre as moléculas listadas na **Tabela 15.1**, a de LiH apresenta a maior distância internuclear de equilíbrio. Assim, para essa molécula, os centros de carga positiva e negativa estariam a uma distância maior do que nas demais moléculas. Essa é a razão pela qual seu momento de dipolo é maior do que os das demais moléculas listadas na tabela.

Muito bem. Mas como se dá essa redistribuição dos elétrons? Os elétrons nos orbitais mais internos (elétrons que não são de valência) estão fortemente ligados aos seus respectivos átomos e dificilmente se deslocariam para o outro átomo. Portanto, essa redistribuição dos elétrons só deve ocorrer na camada de valência. Mas essa redistribuição envolveria todos os elétrons de valência? Vejamos.

Para que possamos fazer uma estimativa da ordem de grandeza dessa redistribuição dos elétrons de valência, vamos supor que, na molécula de LiH, o centro das cargas positivas coincida com a posição do átomo de Li e o das cargas negativas, com a posição do núcleo do hidrogênio. É claro que, como a molécula é neutra, os centros de carga, positiva e negativa, têm a mesma quantidade de carga, mas com sinais contrários. De quanto seria a carga em cada centro para que o momento de dipolo da molécula de LiH valha $-6,002 \text{ D}$?

Usando o fator de conversão, o módulo do momento de dipolo, no SI, é igual a:

$$\mu = (6,002) (3,336 \times 10^{-30}) \text{ C m} = 20,022 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

Se os centros de carga estão a uma distância $d = 1,595\text{Å}$, ou $d = 1,595 \times 10^{-10}$ m, a carga em cada centro será igual a:

$$q = \mu/d = (20,022 \times 10^{-30}) \text{ C m} / (1,595 \times 10^{-10}) \text{ m},$$

ou

$$q = 1,255 \times 10^{-19} \text{ C}.$$

Como a carga de um elétron vale $1,6 \times 10^{-19}$ C, concluímos *que menos de um elétron precisaria ser deslocado na direção do átomo de H para produzir o momento de dipolo observado.*

É evidente que não podemos deslocar meio elétron, ou $\frac{3}{4}$ de um elétron, porquanto o elétron é *indivisível*. Por outro lado, essa análise revela que o surgimento do momento de dipolo não implica uma grande redistribuição de carga, envolvendo todos os elétrons de valência. Basta que os elétrons envolvidos na ligação estejam mais deslocados para um dos átomos da molécula. *Em conclusão, quando uma molécula diatômica heteronuclear é formada, os elétrons envolvidos na ligação tendem a se deslocar preferencialmente na direção de um dos átomos.*



Agora que você já percebeu o que acontece, vamos colocar nossa conclusão numa linguagem mais rigorosa e de acordo com os princípios da mecânica quântica. *Quando uma molécula diatômica heteronuclear, AB, se forma, a probabilidade de se encontrarem os elétrons envolvidos na ligação é maior na região mais próxima de um dos núcleos A ou B. A diferença entre as probabilidades de se encontrarem os elétrons mais próximos de A ou de B vai depender da natureza dos átomos A e B.*

Se essa análise estiver correta, esse efeito, de aumento de probabilidade na região de um dos núcleos, com conseqüente diminuição de probabilidade na região do outro núcleo, deveria ser aparente na forma dos orbitais atômicos envolvidos na formação da ligação. Isso porque, como já vimos na Aula 10, a probabilidade é dada pelo quadrado do orbital (ou pelo quadrado do módulo, se o orbital for complexo). Assim, se comparássemos os orbitais envolvidos na ligação, em todas as moléculas da **Tabela 15.1**, deveríamos perceber uma polarização dos orbitais na direção de um ou de outro dos átomos.

Infelizmente, não tive tempo de preparar as figuras correspondentes aos orbitais de todas aquelas moléculas, mas espero fazê-lo em breve. Mas posso adiantar o resultado e, mais uma vez, você terá que acreditar em mim.

No caso da molécula de LiH, veremos o orbital do Li fortemente polarizado na direção do átomo de hidrogênio. Essa polarização diminui no caso da molécula de BeH e se inverte, a partir da molécula de BH, tal como esperado. Fantástico, não é?

ELETRONEGATIVIDADE: CONCEITO E ESCALAS

Nos primórdios da mecânica quântica, os pesquisadores não dispunham dos recursos computacionais de que hoje dispomos. Por essa razão, não havia como fazer uma análise da ligação química, em termos das modificações sofridas pelos orbitais atômicos, à medida que a molécula estava sendo formada. Por outro lado, o caráter polar das moléculas diatômicas heteronuclereas era uma clara indicação de que os elétrons *não estavam sendo igualmente compartilhados pelos dois átomos*, contrariamente ao caso das moléculas homonucleares.

Numa tentativa de *quantificar* o efeito de um compartilhamento desigual dos elétrons pelos dois átomos, Linus Pauling, em 1932, introduziu o conceito de *eletronegatividade*. A bem da verdade, esse conceito já havia sido formulado anteriormente, mas sem nenhuma indicação de como quantificá-lo.



A eletronegatividade de um átomo mede a sua capacidade de, numa molécula, atrair elétrons. Entretanto, já vimos que, para explicar as variações de momento dipolo, basta considerar o que acontece com os elétrons envolvidos nas ligações. Assim, podemos redefinir eletronegatividade como sendo a capacidade de um átomo, numa molécula, de atrair para si os elétrons da ligação.

Portanto, ao se formar a molécula, os orbitais envolvidos nas ligações seriam polarizados, preferencialmente, na direção do átomo de maior eletronegatividade. E o momento de dipolo estaria sempre no sentido do átomo de maior eletronegatividade para o de menor eletronegatividade. Mas esse conceito seria totalmente inútil se não houvesse uma maneira de quantificá-lo.

Para tentar construir uma escala de eletronegatividades, Pauling precisava baseá-la em alguma propriedade de valor razoavelmente bem conhecido à época. A propriedade escolhida foi a energia de dissociação (ou de ligação) das moléculas. Vejamos como usar essa propriedade para definir uma escala de eletronegatividade.

Inicialmente, vamos supor que, na molécula heteronuclear AB, os elétrons estejam sendo igualmente compartilhados pelos dois átomos. Nessa situação, Pauling admitiu que a energia da ligação A-B poderia ser aproximada pela média geométrica das energias das ligações A-A e B-B:

$$D_{\text{aprox.}}(A-B) = \sqrt{D(A-A) \cdot D(B-B)} \quad (17).$$

Entretanto, a energia correta difere desse valor. Chamando essa diferença de $\Delta(A-B)$, podemos escrever:

$$D_{\text{correta}}(A-B) = D_{\text{aprox.}}(A-B) + \Delta(A-B) \quad (18).$$

Pauling atribuiu essa diferença ao fato de que os elétrons, na verdade, não são igualmente compartilhados na molécula AB. Assim sendo, $\Delta(A-B)$ deveria estar ligada à diferença de eletronegatividade dos átomos:

$$\Delta(A-B) = \kappa (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (19),$$

onde κ é uma constante ajustável e χ_A e χ_B são as eletronegatividades dos átomos A e B, respectivamente. Examinadas as energias de todas as ligações conhecidas, Pauling conseguiu um conjunto de valores para as diferenças $(\chi_A - \chi_B)$. Atribuindo ao átomo de flúor, reconhecidamente o mais eletronegativo dos elementos, o valor $\chi_F = 4.0$, Pauling estabeleceu uma escala de eletronegatividades, mostrada na **Tabela 15.2**:

Tabela 15.2: Escala de Pauling para a eletronegatividade dos elementos

													2.1 H				
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
Li	Be											B	C	N	O	F	
1.0	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	
0.9	1.0	1.3	1.4	1.5	1.6	1.6	1.7	1.7	1.8	1.8	1.6	1.7	1.9	2.1	2.4	2.8	
k	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
0.9	1.0	1.2	1.3	1.5	1.6	1.7	1.8	1.8	1.8	1.6	1.6	1.6	1.8	1.9	2.1	2.5	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
0.8	1.0	1.1	1.3	1.4	1.5	1.7	1.9	1.9	1.8	1.9	1.7	1.6	1.7	1.8	1.9		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		

Observe que a eletronegatividade, em geral, decresce lentamente ao longo de um grupo, e cresce ao longo de um período da tabela periódica. Os elementos com

maiores valores dessa propriedade estão destacados em cinza. Note, também, que quanto mais afastados estiverem dois elementos na tabela periódica, maior será a diferença de eletronegatividade entre eles.

Existem outras escalas de eletronegatividade, embora a de Pauling seja a mais usada. Gostaria só de mencionar a escala de Mulliken, que se baseia somente nas propriedades individuais de cada átomo. Nesse sentido, a escala de Mulliken pode ser considerada como uma escala absoluta, enquanto que a de Pauling é uma escala relativa. Segundo Mulliken, a eletronegatividade de um átomo A pode ser definida como *a média aritmética entre o seu primeiro potencial de ionização e a sua afinidade eletrônica*:

$$\chi_A^M = (\text{PI} + \text{AF})/2 \quad (20).$$

Os valores das escalas de Mulliken e de Pauling podem ficar bastante parecidos se introduzirmos um fator na equação (20), de forma que a afinidade eletrônica do flúor seja exatamente igual a 4.0 como na escala de Pauling:

$$\chi_A^M = (\text{PI} + \text{AF})/5,2 \quad (21).$$

Exceto para o caso do átomo de hidrogênio, as eletronegatividades de Mulliken, calculadas pela equação (21), diferem muito pouco dos valores da escala de Pauling. Na **Tabela 15.3**, comparamos os valores de eletronegatividade, nas duas escalas, para alguns elementos.

Tabela 15.3: Eletronegatividade de alguns elementos nas escalas de Pauling e de Mulliken

	PI (eV)	AE (eV)	χ_{Mulliken}	χ_{Pauling}
F	17,422	3,399	4,00	4,00
Cl	12,967	3,615	3,19	3,0
Br	11,814	3,364	2,92	2,8
I	10,451	3,061	2,60	2,5
H	13,598	0,754	2,76	2,1
Li	5,392	0,620	1,15	1,0
Na	5,139	0,546	1,09	0,9
K	4,341	0,501	0,93	0,8
Rb	4,177	~ 0,486	0,90	0,8
Cs	3,894	~ 0,472	0,84	0,7

LIGAÇÕES COVALENTES, IÔNICAS E...

Creio que estamos agora em condições de retornar à discussão sobre os tipos de ligação química, iniciada na aula passada, quando estudávamos a ligação na molécula de H_2^+ .

Naquela ocasião, eu levantei o problema de como classificar a ligação na molécula de H_2^+ , uma vez que ela só possui um elétron. Se adotássemos as definições usuais de ligação covalente e iônica, a ligação na molécula de H_2^+ não corresponderia a nenhum desses dois tipos. Tampouco poderia ser classificada como uma ligação metálica. Mas, antes de tentar resolver esse problema, temos um outro pela frente: o de tentar diferenciar uma ligação iônica de uma covalente.

“Isso é fácil”, você diria. “Em uma ligação iônica, há transferência de um elétron de um átomo para o outro, enquanto que numa ligação covalente os elétrons são compartilhados pelos dois átomos.” Ótimo. Dê, então, um exemplo de ligação iônica. “Também é fácil: NaCl, ou melhor Na^+Cl^- . Certo?”

Lamento profundamente dizer que não está certo. Na molécula de NaCl, *não há transferência* de um elétron do átomo de sódio para o de cloro. Quer ver?

Supondo que isso seja verdade, vamos calcular o momento de dipolo da molécula de Na^+Cl^- . A distância internuclear de equilíbrio da molécula vale 2,361 Å. O sódio teria uma carga positiva em excesso e o cloro uma carga negativa em excesso, cargas essas iguais à de um elétron: $1,6 \times 10^{-19}$ C. Portanto, o valor do momento de dipolo da molécula seria:

$$\mu = (1,6 \times 10^{-19}) \text{ C } (2,361 \times 10^{-10}) \text{ m} = 11,34 \text{ D} .$$

Entretanto, o valor medido do momento de dipolo é igual a 8,51 D, ou seja, bem menor do que o previsto, supondo uma ligação iônica. *Conclusão: não há transferência de um elétron do átomo de sódio para o de cloro! E agora?*

Na verdade, mesmo para a molécula diatômica de maior momento de dipolo conhecido (CsI , $\mu = 10,2 \text{ D}$), *não há transferência de elétron entre os átomos*. Caso houvesse a transferência, o momento de dipolo deveria ser igual a 15,98 D, um valor muito maior do que o observado.

A idéia de ligação iônica pode até ser útil, numa primeira aproximação. O problema em usá-la está no fato de que ela facilmente induz ao erro de que há uma transferência de elétrons entre os átomos. Mas há um outro inconveniente, ainda maior, na minha opinião.

Em uma molécula homonuclear, os elétrons da ligação são igualmente compartilhados pelos dois átomos. Essa situação é usada para definir uma ligação covalente padrão. Por outro lado, em uma molécula heteronuclear, esse compartilhamento é desigual. Nesse caso, a ligação seria considerada covalente, caso a diferença de eletronegatividade dos átomos fosse pequena, e iônica, se a diferença fosse grande. Mas quão grande ou quão pequena teriam que ser essas diferenças para caracterizar uma ligação covalente e uma iônica? Em outras palavras: onde estaria a fronteira entre uma ligação covalente e uma iônica? Além disso, existem várias escalas de eletronegatividade e, dependendo de qual delas usarmos, essas diferenças de eletronegatividade teriam distintos valores.

Para contornar esse problema, inventaram um outro: considerar a ligação entre dois átomos diferentes como sendo parcialmente iônica e parcialmente covalente. Várias fórmulas foram propostas para calcular o grau de caráter iônico e covalente de uma ligação, todas elas envolvendo, de alguma maneira, a diferença de eletronegatividade dos átomos. Por exemplo, Pauling sugeriu que o grau de caráter iônico de uma ligação A-B fosse dado pela expressão:

$$\text{grau de caráter iônico} = 1 - e^{-[\chi_A - \chi_B]^2/4} \quad (22).$$

Pergunto: que benefício esse tipo de análise traz para o nosso entendimento da ligação química entre os átomos? Na minha opinião, nenhum benefício. Por outro lado, há que se levar em conta que todas essas propostas foram feitas numa época em que não havia como calcular, com precisão, as funções de onda para átomos, quanto mais para moléculas. Portanto, não podemos desmerecer todo o esforço de vários ilustres pesquisadores no sentido de desenvolver critérios que permitissem, dentro das limitações da época, classificar as diferentes situações que encontramos quando dois átomos formam uma molécula. No entanto, hoje temos a possibilidade de calcular funções de onda, atômicas e moleculares, e de analisar como os orbitais atômicos se modificam quando a molécula é formada. São essas modificações que dão origem aos mais diferentes comportamentos de acabamos de discutir.

Diante dessa possibilidade, torna-se desnecessária a classificação das ligações em covalentes e iônicas. O que temos são ligações covalentes, polares e apolares. A designação covalente é mantida, mas para indicar ligações que envolvem, pelo menos, *um orbital de valência de cada átomo (efeito cooperativo de valência, ou covalência), e não necessariamente um par de elétrons*. As ligações apolares são caracterizadas por uma distribuição simétrica de carga, enquanto que as polares se caracterizam por uma distribuição assimétrica de carga, o que dá origem a um momento de dipolo elétrico.

Portanto, as ligações químicas nas moléculas homonucleares, inclusive na de H_2^+ , são ligações covalentes apolares, enquanto que, nas moléculas heteronucleares, as ligações são covalentes polares. Dessa forma, evitamos o problema de demarcação de fronteiras entre as regiões covalente e iônica e também evitamos o uso de fórmulas mágicas para se calcular o “grau de caráter iônico” de uma ligação.

Tudo bem, mas como definir quão polar é uma ligação covalente? A resposta é muito simples e não requer nenhuma fórmula mágica, uma vez que podemos usar o *próprio valor da propriedade da molécula*, momento de dipolo, que pode ser medido e/ou calculado, para caracterizar quão polar é a ligação. *A ligação covalente será tão mais polar quanto maior for o seu momento de dipolo*.

De agora em diante, usarei as designações covalente apolar e covalente polar para distinguir as duas situações encontradas no nosso estudo de moléculas diatômicas. Mais adiante, veremos como incorporar a ligação “metálica” nessa sistemática.

A MOLÉCULA DE CO

No início desta aula, mencionei que seria impossível investigar todas as 4.186 moléculas diatômicas que poderiam ser formadas a partir dos 92 elementos naturais. Optei, então, por analisar uma classe de moléculas, AH (A = Li até F), para ilustrar as principais diferenças entre moléculas homo e heteronucleares.

Dentre os milhares restantes, escolhi também investigar a molécula de CO, porque ela apresenta certas características pouco comuns, que não foram ainda encontradas nas moléculas estudadas.

A primeira pergunta que poderíamos fazer seria em relação ao momento de dipolo. Baseado nas eletronegatividades dos dois átomos, você esperaria um momento de dipolo grande ou pequeno? E quanto ao sentido do vetor momento de dipolo: ele estaria no sentido $C \leftarrow O$ ou $C \rightarrow O$?

Bem, independentemente de qual escala de eletronegatividade você decidir usar, a diferença de eletronegatividade desses dois átomos é da ordem de 1,0, o oxigênio sendo mais eletronegativo do que o carbono. Esse valor é praticamente igual à diferença entre as eletronegatividades dos átomos de N e H. Embora as cargas nucleares também contribuam para o momento de dipolo da molécula, já vimos que o deslocamento dos elétrons de valência acaba sendo o fator principal. E esse deslocamento está associado à diferença de eletronegatividade dos átomos envolvidos na ligação.

Assim sendo, deveríamos esperar um momento de dipolo da ordem de grandeza daquele da molécula de NH, com o vetor momento de dipolo no sentido $C \leftarrow O$, uma vez que o átomo de oxigênio é o mais eletronegativo.

Bem, vamos agora usar o modelo GVB para estudar essa molécula. Partindo dos átomos nos seus respectivos estados fundamentais, podemos construir diferentes diagramas GVB para a molécula de CO. A primeira possibilidade seria formar uma ligação σ entre os orbitais p_z dos átomos e uma ligação π entre os orbitais p_x , conforme o diagrama (a) da **Figura 15.20**. Uma outra possibilidade seria usar um dos orbitais lobos do carbono para fazer uma ligação σ com o orbital p_z do átomo de oxigênio e uma ligação π entre os orbitais p_y , conforme o diagrama (b) da **Figura 15.20**.

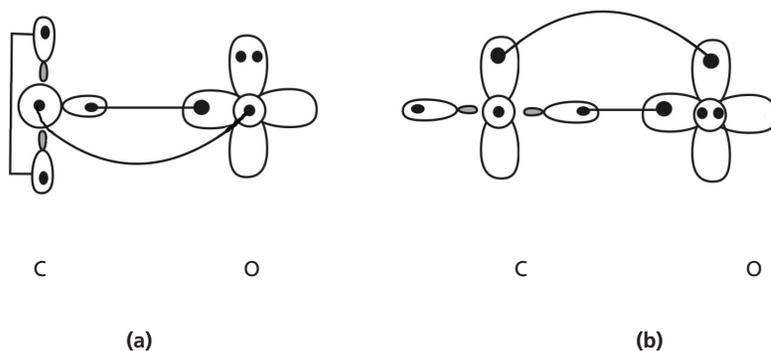


Figura 15.20: Possíveis diagramas para o estado fundamental da molécula de CO.

Qual dos diagramas representaria o estado fundamental? No diagrama (a), para que os orbitais p_x se entrossem de maneira apreciável, os átomos terão que se aproximar bastante. Porém, à medida que os átomos se aproximam, o orbital p_y do átomo de oxigênio e os dois orbitais lobos vão também se entrosar, o que é um efeito desestabilizante. No diagrama (b), observamos uma situação análoga, agora entre os orbitais p_y dos átomos. No diagrama (a), esse efeito pode ser minorado se os orbitais lobos se deslocarem no sentido oposto ao de aproximação dos átomos, embora isso custe uma certa energia. Por outro lado, no diagrama (b), o orbital p_x do átomo de carbono teria que se modificar, de maneira a se manter ortogonal ao orbital p_x do oxigênio e também ao orbital lobo não envolvido na ligação. Ou seja, o diagrama (b) envolveria um rearranjo maior dos orbitais atômicos.

Curiosamente, se não restringirmos a participação do orbital $2s$ do átomo de oxigênio, obteremos um terceiro diagrama, mostrado na **Figura 15.21**. Nesse diagrama, o orbital $2s$ do átomo de oxigênio e o seu orbital p duplamente ocupado se combinam, para formar dois orbitais lobos, um deles apontando no sentido do átomo de carbono (φ_d) e o outro (φ_e), no sentido oposto. No átomo de carbono, os elétrons que ocupavam os orbitais lobos preferem ficar em um orbital, também do tipo lobo (φ_a), mas apontando no sentido oposto ao do átomo de oxigênio. Essa nova distribuição dos elétrons facilita a aproximação dos dois átomos e permite que duas ligações do tipo π sejam formadas.

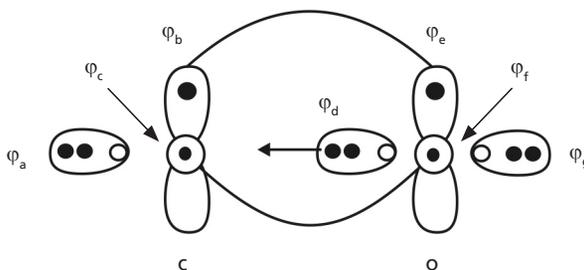


Figura 15.21: Diagrama alternativo para o estado fundamental da molécula de CO. O orbital lobo vazio do átomo de carbono não está mostrado.

Mas, ao longo do eixo da molécula, restam dois elétrons em um orbital lobo do átomo de oxigênio e um orbital lobo vazio do átomo de carbono, não mostrado na figura. Esses dois orbitais podem ser usados para formar uma ligação covalente, do tipo σ , mas diferente daquelas que vimos anteriormente. A ligação é covalente porque envolve um orbital de valência de cada átomo. Entretanto, ao contrário dos casos anteriores, os elétrons da ligação pertencem a um único átomo; no caso, ao átomo de oxigênio. Para diferenciar esse tipo de ligação, colocamos uma seta no lugar de um traço unindo os orbitais envolvidos. Essa ligação é também chamada de covalente dativa.

Feitas as contas, o diagrama da **Figura 15.21** corresponde ao de menor energia e, portanto, representa o estado fundamental da molécula de CO. Assim, segundo o modelo GVB, a molécula de CO no seu estado fundamental exibe duas ligações do tipo π e uma ligação do tipo σ , essa última, dativa. Na **Figura 15.22**, estão mostrados os orbitais GVB para o estado fundamental da molécula, seguindo a notação da **Figura 15.21**.

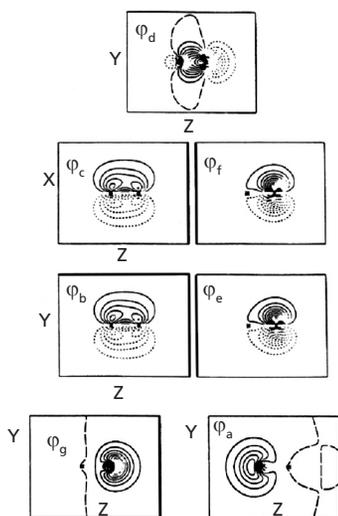


Figura 15.22: Orbitais GVB para o estado fundamental da molécula de CO. A notação para os orbitais é a mesma da **Figura 15.21**.

De acordo com o diagrama da **Figura 15.21**, o termo espectroscópico do estado fundamental é $X^1\Sigma^+$. Só há um problema com a função de onda GVB associada ao diagrama da **Figura 15.22**: se a utilizarmos para calcular o momento de dipolo da molécula, obteremos um vetor de módulo igual a 0,124 D, um valor pequeno, como previsto, mas no sentido $C \rightarrow O$, contrário ao esperado em função das eletronegatividades dos átomos.

O que há de errado com essa função? Nada, nada mesmo. Acontece que o sentido do momento de dipolo observado experimentalmente é exatamente o determinado pelo cálculo GVB. Na verdade, não só o sentido, como também o módulo do momento de dipolo (veja **Tabela 15.4**).

Tabela 15.4: Resultados para a molécula de CO comparados aos dados experimentais

$X^1\Sigma^+$	GVB	Exp.
R_e (Å)	1,137	1,128
ν (cm ⁻¹)	2387,38	2169,81
μ (D)	0,124 (C-O ⁺)	0,122 (C-O ⁺)

Essa inesperada inversão da polaridade se deve à ligação dativa, que aumenta a probabilidade de os elétrons se situarem mais próximos do átomo de carbono.

Esse exemplo serve como uma advertência ao uso indiscriminado do conceito de eletronegatividade. Embora, na maioria das vezes, as previsões baseadas nesse conceito sejam corretas, é sempre preferível e mais seguro fazer uma análise em termos da estrutura eletrônica dos átomos envolvidos na ligação.

ATIVIDADE FINAL

Prevendo a reatividade de moléculas

Fazendo uso dos diagramas GVB, determine, entre as moléculas listadas na **Tabela 15.1**, quais poderiam ser normalmente armazenadas.

RESPOSTA COMENTADA

Exceto para as moléculas de LiH e de HF os diagramas GVB, correspondentes ao estados fundamentais das demais moléculas da **Tabela 15.1**, mostram, pelo menos, um orbital monocupado, que poderia ser usado para efetuar uma nova ligação química. Isso é uma indicação de que essas moléculas podem ser altamente reativas, não sendo, portanto, facilmente armazenáveis. Os resultados experimentais confirmam essa previsão. Mas atenção! O fato de uma molécula possuir um ou mais elétrons não compartilhados não implica, necessariamente, que ela seja altamente reativa.

RESUMO

Nesta aula, estendemos o uso do modelo GVB, introduzido na aula anterior, para o caso de moléculas diatômicas heteronucleares. Dentre as possíveis moléculas desse tipo, que poderiam ser formadas com os 92 elementos naturais, elegemos a classe de moléculas AH (A = Li até F) para ilustrar a utilização do modelo GVB. O resultado dessa análise foi usado para fazer previsões de algumas propriedades de moléculas análogas. Introduzimos os conceitos de campo elétrico e de momento de dipolo de uma distribuição de cargas. Definimos o momento de dipolo de uma molécula neutra e mostramos que o momento de dipolo de uma molécula homonuclear é nulo, enquanto que o de uma molécula heteronuclear é diferente de zero. O fato de as moléculas diatômicas heteronucleares possuírem momento de dipolo elétrico diferente de zero afeta profundamente as suas propriedades e faz com que seu comportamento difira bastante daquele das moléculas homonucleares. Mostramos que, mesmo para as moléculas com alto valor de momento de dipolo (NaCl, CsI etc.), não há transferência de um elétron do átomo menos eletronegativo para o mais eletronegativo. Assim sendo, a idéia de ligação iônica tem que ser usada com cautela. Para evitar erros de interpretação, definimos, com base na sua polaridade, dois tipos de ligação: covalentes apolares e covalentes polares e identificamos, como covalente, uma ligação que envolve um orbital de valência de cada um dos átomos envolvidos na ligação. Dessa forma, a ligação na molécula de H_2^+ pode ser considerada como covalente apolar. Introduzimos o conceito de eletronegatividade, exemplificamos seu uso e apresentamos as escalas de Pauling e de Mulliken. Finalmente, examinamos a ligação química na molécula de CO, com a finalidade de ilustrar a formação de uma ligação covalente e de advertir o leitor para o uso indiscriminado do conceito de eletronegatividade.

Moléculas poliatômicas

Metas da aula

Estender as idéias apresentadas nas aulas anteriores ao estudo de moléculas poliatômicas; construir diagramas GVB para esse tipo de molécula e utilizá-los na previsão de propriedades moleculares.

objetivos

Espera-se que, após estudar o conteúdo desta aula, você seja capaz de:

- 1 construir diagramas GVB para moléculas poliatômicas a partir dos seus átomos constituintes;
- 2 prever a estrutura molecular do estado fundamental de moléculas poliatômicas, a partir do diagrama GVB da molécula;
- 3 prever a estrutura química do estado fundamental de moléculas poliatômicas, a partir do diagrama GVB da molécula;
- 4 determinar os termos espectroscópicos do estado fundamental e excitados de uma molécula poliatômica;
- 5 prever a reatividade de moléculas poliatômicas.

Pré-requisitos

Aulas 10, 11, 13, 14 e 15.

INTRODUÇÃO

Nesta aula, vamos aplicar tudo o que aprendemos nas duas aulas anteriores para analisar moléculas poliatômicas. Entretanto, creio que você entenderá a necessidade de sermos ainda mais restritivos do que na aula anterior, quando estudamos as moléculas diatômicas heteronucleares, uma vez que passaremos de 4.186 possíveis moléculas para um número imenso de diferentes combinações de tipos e números de átomos. Diante da impossibilidade de examinar milhões de diferentes moléculas, adotaremos uma estratégia similar à da aula anterior. Vamos selecionar algumas classes especiais de moléculas, de forma a ilustrar como o modelo GVB pode ser empregado na investigação das propriedades de moléculas poliatômicas.

Dentre as classes selecionadas, a mais simples é a das moléculas formadas por um elemento qualquer, X , e tantos átomos de hidrogênio quantos a valência do elemento X permitir: XH_n . Em seguida, examinaremos uma classe de substâncias cujas moléculas são formadas somente por átomos de carbono e de hidrogênio, genericamente chamadas de *hidrocarbonetos*.

O estudo sistemático dessas moléculas nos ajudará a perceber as diferentes situações que poderemos encontrar, quando três ou mais átomos se ligam para formar uma molécula. Entretanto, nem todos os efeitos importantes para a estabilidade de uma molécula poliatômica estarão presentes naquelas classes de moléculas. Para ilustrar outros possíveis efeitos, complementaremos o nosso estudo das moléculas do tipo XH_n e dos hidrocarbonetos com algumas outras, convenientemente selecionadas, a exemplo do que fizemos ao final da aula anterior.

Antes de iniciar o nosso estudo de moléculas poliatômicas, será conveniente recapitular alguns resultados obtidos em aulas anteriores, tais como a distribuição radial dos orbitais atômicos e os efeitos que favorecem e desfavorecem a formação de uma molécula.

DISTRIBUIÇÃO RADIAL

Na Aula 10, introduzimos o conceito de distribuição radial. Naquela ocasião, examinamos as distribuições radiais para os orbitais de um átomo hidrogenóide e tiramos algumas conclusões a respeito de como elas variam em função dos números quânticos n e l . Embora aquelas conclusões fossem baseadas no comportamento dos orbitais de átomos hidrogenóides, eu comentei que as distribuições radiais para os átomos polieletrônicos seriam qualitativamente semelhantes.

Entretanto, do ponto de vista quantitativo, existem algumas diferenças, que passam a ser de grande relevância quando analisamos as moléculas poliatômicas formadas por elementos do primeiro período e as suas análogas, formadas pelos elementos dos demais períodos da tabela periódica. Por exemplo, para um átomo hidrogenóide, vimos que o orbital $2s$ é mais difuso do que o $2p$, embora o primeiro seja capaz de penetrar em regiões bem próximas do núcleo. Porém, para os átomos dos demais períodos, os orbitais ns tornam-se *mais contraídos* do que os np , ainda que continuem a penetrar em regiões próximas ao núcleo atômico.

As principais características dos orbitais dos átomos polieletrônicos são as seguintes:

- a) os orbitais *sempre se contraem* à medida que nos deslocamos, *da esquerda para a direita*, ao longo de uma *linha* da tabela periódica;
- b) os orbitais, geralmente mas não sempre, se tornam *mais difusos* à medida que descemos ao longo de *uma coluna* da tabela periódica;
- c) para um dado átomo, os orbitais ns se tornam *mais contraídos* do que os np correspondentes;
- d) os orbitais $3d$ são *muito mais compactos* do que os orbitais $4s$, e os orbitais $4d$ são também muito mais compactos do que os orbitais $5s$.

Essas diferenças de “tamanho” dos orbitais ns e np , nd e $(n+1)s$ terão, como veremos, profundas implicações nas propriedades das moléculas poliatômicas. Nas Figuras 16.1 a 16.3 mostramos como varia o produto $R\varphi_{n,l}$ com a distância do elétron ao núcleo (R) para vários elementos da tabela periódica. Essas curvas não são as distribuições radiais, mas contêm o mesmo tipo de informação. Examine-as com atenção e veja se você é capaz de perceber as características listadas anteriormente.

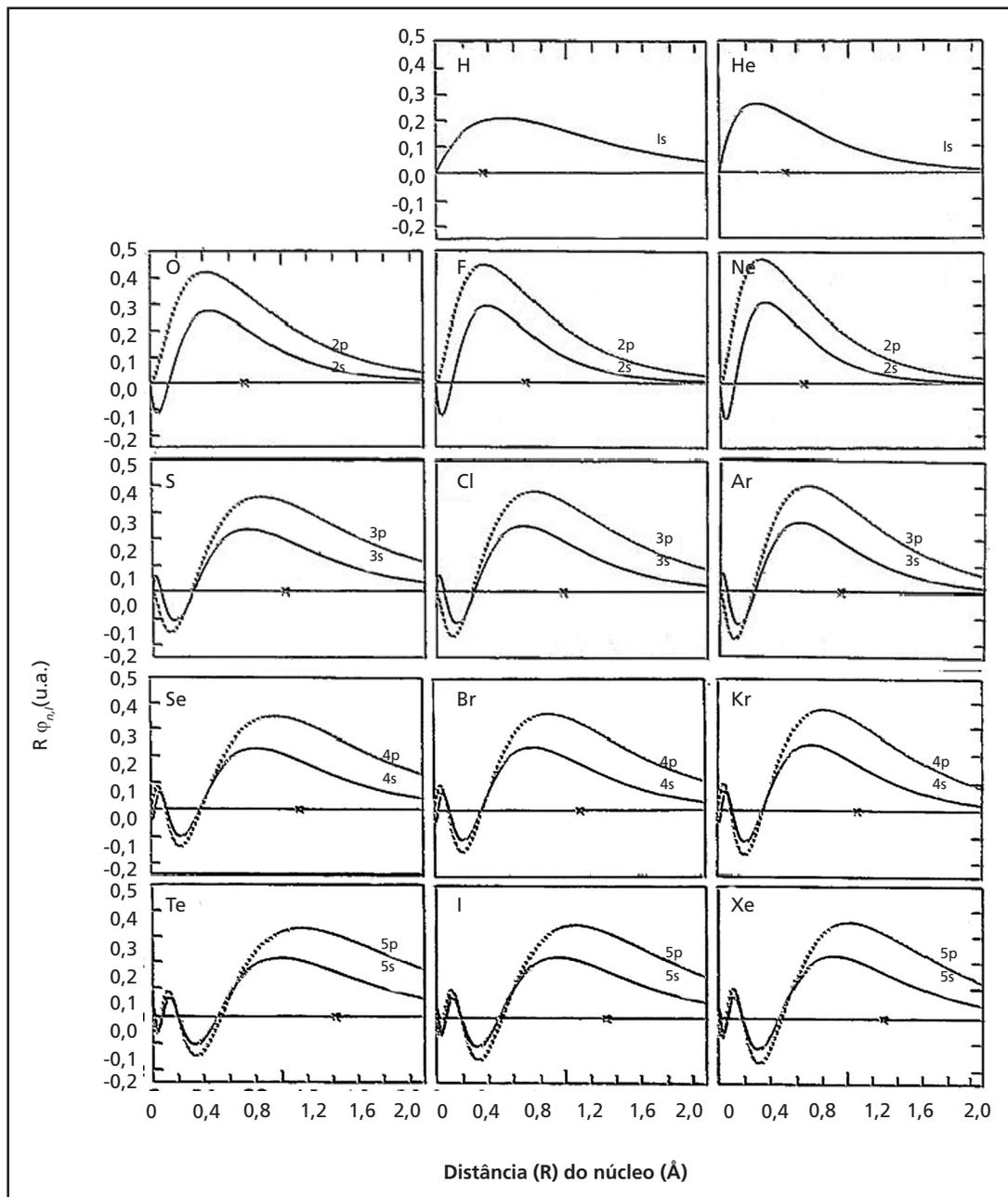


Figura 16.1: Orbitais de valência para os elementos dos grupos do oxigênio, flúor e gases nobres. Para comparação, o orbital 1s do átomo de hidrogênio é também apresentado.

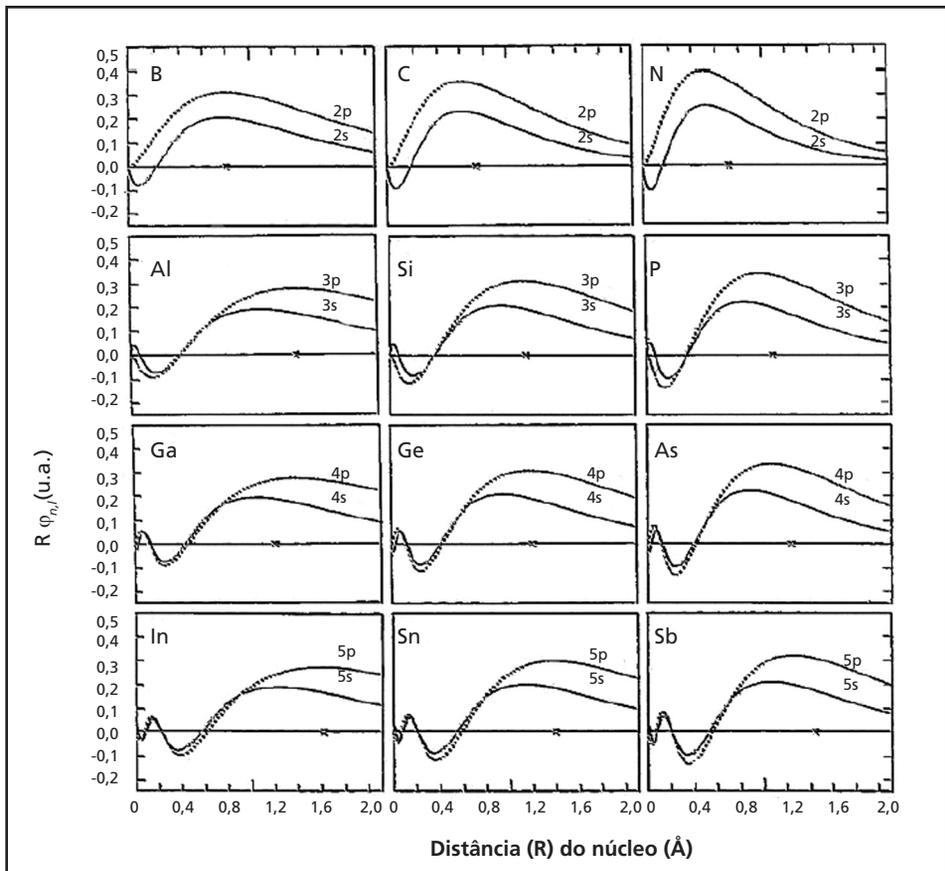


Figura 16.2: Orbitais de valência para os elementos dos grupos do boro, do carbono e do nitrogênio.

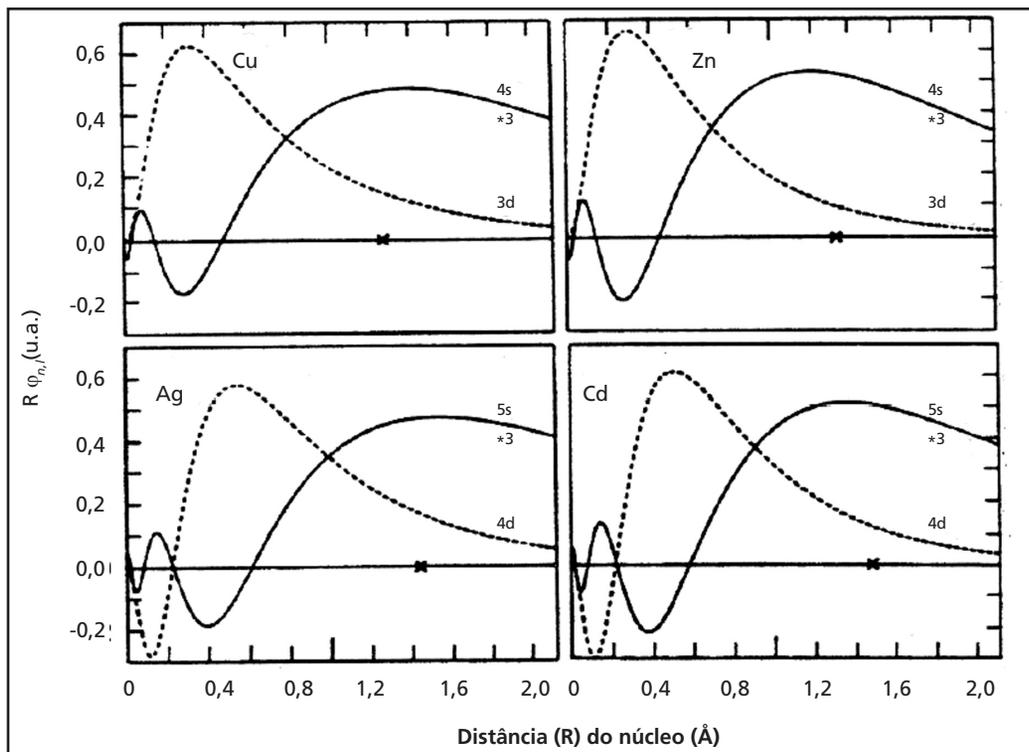


Figura 16.3: Orbitais de valência para alguns elementos dos grupos do cobre e do zinco. Note que, para os orbitais do tipo s , os valores de $R\phi_{n,l}$ estão multiplicados por 3 (*3).

A CONSTRUÇÃO DE DIAGRAMAS GVB

Um diagrama GVB, com vimos, representa uma proposta de estrutura química para a molécula que desejamos estudar. Ao construí-lo, devemos sempre ter em mente os fatores que favorecem ou não a estabilização da molécula. A formação de uma ligação química é um fator de estabilização, mas nem sempre o diagrama com o maior número de ligações corresponde ao estado eletrônico fundamental da molécula. Ao propor a formação de uma ligação, é importante verificar se ela não implica a introdução de algum fator destabilizante que se contraponha à formação da ligação.

A estrutura química de uma molécula, como vimos na Aula 14, *só fica definida quando especificamos a melhor forma de dispor todos os elétrons de valência dos átomos, para formar a molécula*. Portanto, ao propor uma estrutura química, temos também de levar em consideração os elétrons de valência que não participam das ligações. Dentre esses, os que estiverem em orbitais não-ortogonais deverão ter *spins* contrários, para satisfazer o princípio da exclusão de Pauli. Por outro lado, os que estiverem em orbitais ortogonais deverão ter, preferencialmente, *spins* contrários. É evidente que a estrutura química de menor energia (a do estado fundamental da molécula) resultará de um balanço de todos esses efeitos.

Orientação espacial dos orbitais atômicos

Ao considerar moléculas poliatômicas, é importante lembrar-se de que os orbitais atômicos puros (*p, d, f* etc.) *têm orientações bem definidas em relação a um sistema de coordenadas*, cuja origem coincide com a posição do núcleo atômico (ver **Figura 14.4**). *Esses orbitais não têm como alterar suas orientações, a menos que eles se misturem, dando origem aos orbitais lobos*. Estes, sim, poderão ter as mais diversas orientações e formas, dependendo da sua composição. É exatamente essa diversidade de possíveis orientações e formas dos orbitais lobos que determina o caráter direcional das ligações químicas, permitindo, assim, que moléculas poliatômicas possam exibir as mais variadas geometrias.



Orbitais atômicos puros (p , d , f etc.) têm orientações bem definidas no espaço e só podem alterar essas orientações misturando-se entre si ou com orbitais do tipo s , dando origem aos orbitais lobos. Os orbitais lobos podem ter as mais diversas orientações no espaço, dependendo da sua composição.

Embora as moléculas diatômicas sejam necessariamente lineares, vimos vários exemplos, em que orbitais lobos não envolvidos nas ligações alteram sua forma e direção no espaço, de maneira a reduzir possíveis efeitos desestabilizantes. Os elétrons nos orbitais lobos não envolvidos nas ligações em uma molécula diatômica poderão ser usados para formar ligações com outros átomos, dando origem a moléculas poliatômicas, com as mais variadas geometrias, como veremos durante esta aula.

Portanto, ao propor uma estrutura química inicial para uma molécula poliatômica, será de fundamental importância orientar corretamente os orbitais atômicos de valência. É evidente que, uma vez otimizados, esses orbitais poderão mudar de forma e de orientação. Muitas vezes essas alterações são bastante previsíveis e, à medida que você for se familiarizando com a construção dos diagramas, elas se tornarão cada vez mais previsíveis.

A influência do tamanho e do tipo dos orbitais envolvidos nas ligações, tanto na geometria da molécula resultante quanto nas energias das ligações formadas, ficará bastante evidente na análise comparativa que vamos fazer das moléculas XH_n dos elementos das primeira e segunda filas da tabela periódica.

MOLÉCULAS DO TIPO XH_n

O grupo dos alcalino-terrosos

Os elementos do grupo dos alcalinos são todos monovalentes e, portanto, não devem formar nenhuma molécula na qual estejam ligados a mais de um outro átomo. Por outro lado, os alcalino-terrosos são bivalentes e podem se ligar a dois outros átomos.

O diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de BeH foi construído na aula anterior (Figura 15.8) e está reproduzido na Figura 16.4.a. É claro que o estado fundamental da molécula de MgH pode ser representado por um diagrama análogo (Figura 16.4.b).



Figura 16.4: Diagramas GVB para os estados fundamentais (${}^2\Sigma^+$) das moléculas de BeH e MgH.



Propositalmente, desenhei os orbitais lobos do átomo de magnésio maiores do que os do átomo de berílio, para evidenciar o fato de que os orbitais se tornam mais difusos ao longo de uma coluna da tabela periódica. Porém, de agora em diante, na construção dos diagramas GVB não mais considerarei explicitamente essa diferença de tamanhos. Entretanto, todas aquelas observações com relação às variações de tamanho dos orbitais atômicos, ao longo da tabela periódica, serão implicitamente consideradas nas discussões que faremos, sobre a estrutura molecular, a estrutura química e as energias de ligação, baseadas nos diagramas GVB.

Vamos imaginar um outro átomo de hidrogênio se aproximando das moléculas de BeH e MgH. Você poderia prever como seriam as estruturas moleculares das moléculas de BeH_2 e MgH_2 simplesmente examinando os respectivos diagramas GVB, ou seja, sem fazer conta alguma? Claro que sim!

O orbital do segundo átomo de hidrogênio se entrosará com o orbital lobo contendo um elétron, tanto no Be quanto no Mg, dando origem a uma segunda ligação. Ambas as moléculas serão *lineares* porquanto a aproximação do átomo de hidrogênio ao longo da direção do orbital lobo do Be ou do Mg evita que seu orbital *s* se entrose com os orbitais envolvidos na ligação já existente.

Está vendo só? Sem fazer conta alguma podemos garantir que ambas as moléculas são lineares (estrutura molecular), o que está em perfeito acordo com os resultados das medidas experimentais, e que os átomos de Be e de Mg formam duas ligações do tipo σ (estrutura química), uma com cada átomo de hidrogênio. É claro que essa análise é qualitativa, uma vez que, sem construir as superfícies de energia potencial (Aula 14) para as moléculas, não temos como dizer qual o comprimento e as energias das ligações nas moléculas. Entretanto, podemos ir um pouco além na nossa análise qualitativa.

O grupo do boro

O grupo do boro é constituído pelos seguintes elementos: B, Al, Ga, In e Tl. Os diagramas GVB para o átomo de boro e para a molécula de BH, nos respectivos estados fundamentais, estão mostrados na **Figura 16.5**.

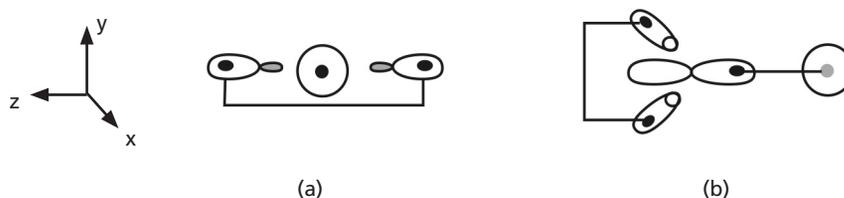


Figura 16.5: Diagramas GVB para o estado fundamental do átomo de B e da molécula de BH.

Note que, por pura conveniência, no diagrama GVB da molécula, coloquei o elétron desemparelhado do átomo de boro no orbital $2p_z$ (no plano da página), enquanto que no átomo ele está no orbital $2p_x$ perpendicular ao plano da página). Diagramas análogos podem ser construídos para os demais elementos dessa família, mas não devemos nos esquecer de que os orbitais serão cada vez mais difusos à medida que descermos na coluna.

Imaginemos agora um segundo átomo de hidrogênio aproximando-se da molécula de BH. Como seria o diagrama GVB para a molécula de BH_2 ? Bem, para formar uma segunda ligação, teremos necessariamente de romper o acoplamento entre os elétrons nos orbitais lobos. E isso, como sabemos, é um fator desestabilizante. Vamos em frente.

Ao se aproximar de um dos orbitais lobos, o segundo átomo de hidrogênio poderá ou não formar uma nova ligação. A ligação será formada se a energia da nova ligação B-H for maior do que a energia para romper o acoplamento entre os elétrons nos dois orbitais lobos. Bem, agora você pode estar se perguntando: Como é que a molécula de BH sabe se a energia da ligação que *ainda vai ser formada* será maior do que a energia de acoplamento dos elétrons nos orbitais lobos?

Ela não sabe de nada, é claro. O processo é dinâmico. O segundo átomo de hidrogênio se aproxima da molécula de BH, de todas as direções possíveis, inclusive ao longo da direção dos orbitais lobos. Se o átomo de hidrogênio, ao se aproximar da molécula de BH, segundo uma determinada

direção, causar um aumento da energia total do sistema ($H + BH$), esse átomo tenderá a se afastar da molécula de BH .

Por outro lado, ao se aproximar da molécula de BH ao longo da direção de um dos orbitais lobos, poderá haver um entrosamento desse orbital com o do átomo de hidrogênio, simultaneamente ao rompimento do acoplamento entre os elétrons dos orbitais lobos. Nesse caso, se a energia do sistema ($BH - - H$) for menor do que as partes isoladas ($BH + H$), a nova ligação, ou melhor, a molécula de BH_2 , será formada; caso contrário, o átomo de hidrogênio se afastará da molécula de BH , e o acoplamento entre os elétrons dos orbitais lobos será refeito.

Bem, eu não posso ainda lhe mostrar como fazer as contas, mas, acredite, a molécula de BH_2 se forma. Ótimo! Mas como ficaria o diagrama GVB para o estado fundamental dessa molécula? Imagino que você proporia o diagrama mostrado na **Figura 16.6**, não é? Essa é uma boa proposta para o diagrama inicial. Repare que, segundo esse diagrama, as moléculas XH_2 da família do boro serão todas *angulares* (estrutura molecular), ao contrário daquelas dos metais alcalino-terrosos, que são todas lineares. Porém, lembre-se de que os orbitais do átomo de B foram otimizados para a molécula de BH , ou seja, eles são os orbitais que melhor descrevem o átomo do B naquela molécula, o que não significa que eles sejam também os melhores orbitais para descrever a molécula de BH_2 . Não há dúvida de que o digrama que você propôs indica corretamente o esquema de ligações químicas, mas temos de verificar se os orbitais permanecem idênticos aos da molécula de BH .

Podemos fazer isso sem realizar nenhum cálculo? Podemos sim.

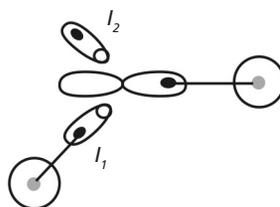


Figura 16.6: Possível diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de BH_2 .

Basta, para isso, usar o conhecimento adquirido nas aulas anteriores, sobre como os orbitais atômicos se alteram quando uma ligação é formada e identificar os efeitos desestabilizantes imaginando como os orbitais se modificariam para minimizá-los. Vamos por partes.

Você já sabe que, no processo de formação da nova ligação química, os orbitais envolvidos terão de se adaptar ao novo ambiente químico. Assim, tanto o orbital s do átomo de hidrogênio quanto o orbital l_1 do boro sofrerão mudanças nas suas formas (veja **Figura 15.11**). Mas, se o orbital l_1 , envolvido na nova ligação, mudar de forma, o orbital l_2 também terá sua forma alterada, já que, na molécula de BH_2 , ele terá de ser ortogonal ao novo orbital l_1 . O que mais podemos prever?

Veja o seguinte. Segundo o diagrama da **Figura 16.6**, uma das ligações B-H envolve o orbital p_z do átomo de B e o orbital s do átomo de hidrogênio, enquanto que a outra ligação envolve o orbital lobo l_1 do boro e o orbital s do outro átomo de hidrogênio. Como os orbitais p_z e l_1 são bem diferentes, pelo diagrama da **Figura 16.6**, as duas ligações B-H seriam também diferentes, isto é, teriam comprimentos e energias de ligação bem diferentes. Isso lhe parece razoável?

Não, não é nada razoável. Em princípio, as duas ligações deveriam ser exatamente equivalentes. Isso significa que o processo de formação da molécula de BH_2 envolve uma modificação dos orbitais de valência ainda maior do que aquela que já antecipamos. Que outras modificações poderiam ocorrer? Veja o seguinte. À medida que o átomo de hidrogênio se aproxima do átomo de B, ao longo da direção de l_1 , seu orbital s começa a entrosar-se não só com o orbital l_1 , mas também com o orbital p_z do átomo de B. Como já sabemos, orbitais que participam de diferentes ligações devem ser ortogonais para que o princípio da exclusão de Pauli não seja violado. Logo, o orbital p_z deve alterar a sua forma, de maneira a evitar um possível entrosamento com o orbital s do segundo átomo de hidrogênio.

Mas um orbital do tipo p só pode alterar sua forma (não confundir com tamanho) misturando-se com outro tipo de orbital, não é?

Em resumo: da nossa análise qualitativa, concluímos que todos os orbitais de valência, tanto os do B quanto os orbitais s dos átomos de hidrogênio, deverão mudar de forma, uns mais, outros menos. Feitas as contas, é isso mesmo que acontece. O diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de BH_2 é mostrado na Figura 16.7, e os orbitais otimizados na Figura 16.8.

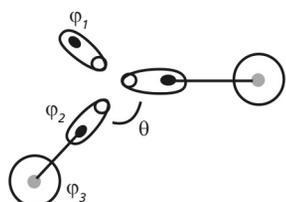


Figura 16.7: Diagrama GVB do estado fundamental da molécula de BH_2 .

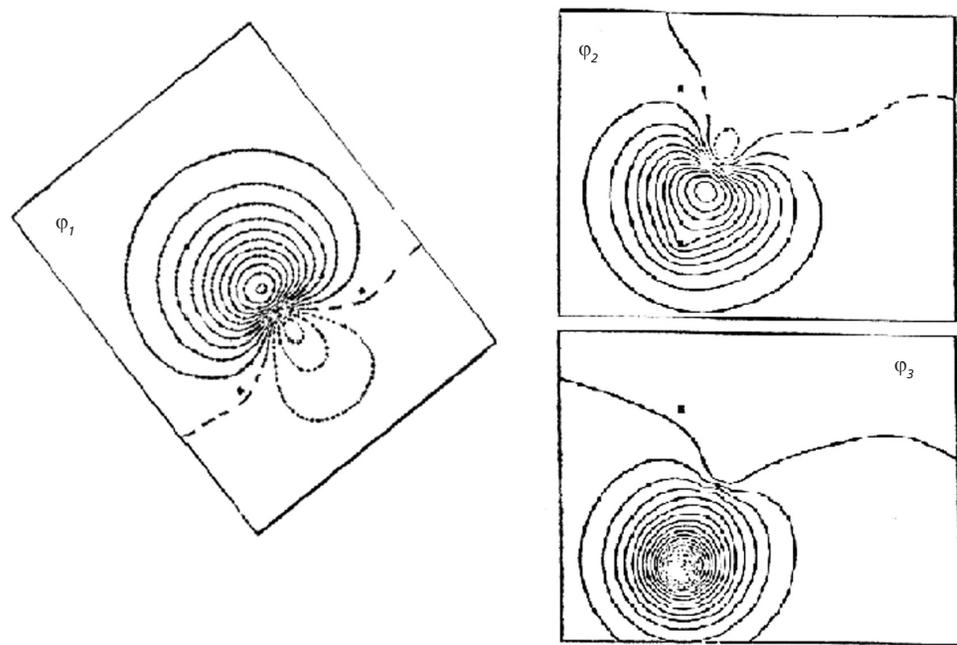


Figura 16.8: Orbitais GVB para o estado fundamental da molécula de BH_2 .

os orbitais lobos de X. Portanto, podemos prever um aumento no comprimento das ligações X-H com o aumento do número atômico. Por outro lado, com o aumento da distância X-H, diminui a chance de haver um entrosamento entre o orbital s de uma das ligações X-H com os orbitais envolvidos na outra ligação. Portanto, os orbitais lobos não precisam se afastar tanto para evitar esse entrosamento, o que significa dizer que o ângulo da ligação (θ) deve diminuir com o aumento do número atômico. Essas previsões estão em perfeito acordo com as observações experimentais [BeH_2 : $R_e = 1,131 \text{ \AA}$, $\theta = 131^\circ$; AlH_3 : $R_e = 1,59 \text{ \AA}$, $\theta = 119^\circ$].

Do diagrama da **Figura 16.7**, fica evidente que o átomo de boro pode ainda se ligar a um terceiro átomo, por meio do orbital φ_1 . O diagrama GVB do estado fundamental para as moléculas XH_3 da família do boro está mostrado na **Figura 16.9**. Nesse caso, os três orbitais lobos são exatamente equivalentes, assim como as três ligações B-H.

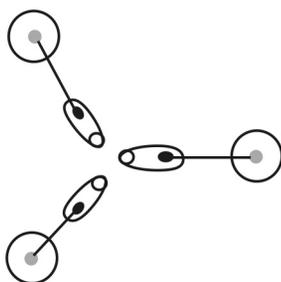


Figura 16.9: Diagrama GVB para o estado fundamental dos tri-hidretos da família do boro.

**ATIVIDADE****3. A estrutura molecular das moléculas XH_3 da família do boro**

Que previsões você poderia fazer sobre a estrutura dessas moléculas?

RESPOSTA COMENTADA

As moléculas serão todas planares. Da mesma forma que nas moléculas XH_2 , as ligações X-H deverão aumentar com o número atômico. Entretanto, os ângulos de ligação serão todos iguais a 120° . Todas essas previsões estão de acordo com as observações experimentais.

Vamos prosseguir com as moléculas XH_n formadas por elementos dos demais grupos. Entretanto, de agora em diante, não farei uma discussão tão detalhada como para a família do boro. Assim sendo, antes de prosseguir, é de fundamental importância que não lhe reste dúvida alguma sobre toda a análise que fizemos nos exemplos anteriores.

O grupo do carbono

O grupo do carbono é constituído pelos seguintes elementos: C, Si, Ge, Sn e Pb. Os diagramas GVB para os estados fundamentais do átomo de carbono e para a molécula de CH estão mostrados na **Figura 16.10**. Os orbitais otimizados encontram-se na **Figura 15.15**.

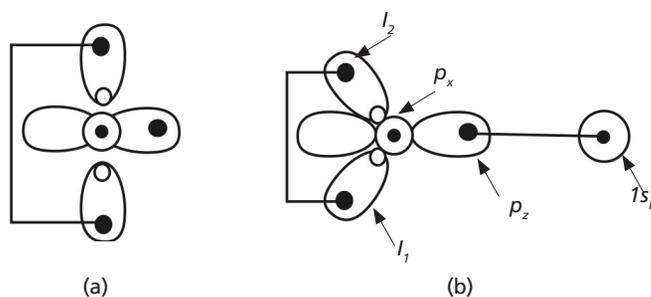


Figura 16.10: Diagramas GVB para os estados fundamentais do átomo de C (a) e da molécula de CH (b).

Do diagrama da molécula de CH, podemos prever que um segundo átomo de hidrogênio poderá se ligar ao de carbono, pelo entrosamento do seu orbital s com o orbital p_x átomo de carbono ou com um dos orbitais lobos, dando origem, em ambos os casos, a uma molécula, *não-linear*, de CH_2 .

No primeiro caso, como o orbital $2p_x$ do carbono é compacto, o átomo de hidrogênio terá de se aproximar bastante do átomo de carbono, para um efetivo entrosamento dos respectivos orbitais. Isso se reflete no comprimento da ligação C-H ($R_e = 1,113 \text{ \AA}$). Para evitar que o orbital s do segundo átomo de hidrogênio também se entrose com o orbital p_z do carbono, o ângulo H_2CH_1 terá de ser maior do que 90° , valor sugerido pelo diagrama da **Figura 16.10**. Isso significa dizer que, para o ângulo mudar, a forma do orbital p_x também terá de mudar. Isso é exatamente o que se observa quando os orbitais são otimizados para a molécula de CH_2 . O orbital p_x do átomo de carbono se transforma em um outro orbital lobo.

Portanto, a formação da molécula de CH_2 a partir dos orbitais p_z e p_x do átomo de carbono envolve uma mudança de forma desses dois orbitais. E isso envolve uma certa energia. O diagrama GVB para a molécula de CH_2 , assim formada, está mostrado na **Figura 16.11**. Para poder representar todos os orbitais envolvidos nas ligações no plano da página, eu fiz uma rotação do sistema de coordenadas que usamos para orientar os orbitais GVB, de forma que o plano XZ (e não mais o plano YZ, como na **Figura 14.4**) coincida com o plano da página (ou da tela do seu computador). Assim procedendo, os orbitais lobos, que estavam no plano da página, passam a ficar fora desse plano, enquanto o orbital p_x , que se transformou num orbital lobo, vem para o plano da página. Para não congestionar o diagrama, coloquei os orbitais envolvidos nas duas ligações no plano da página e, em separado, os orbitais lobos em um plano perpendicular ao da página, que é, também, o plano da molécula.

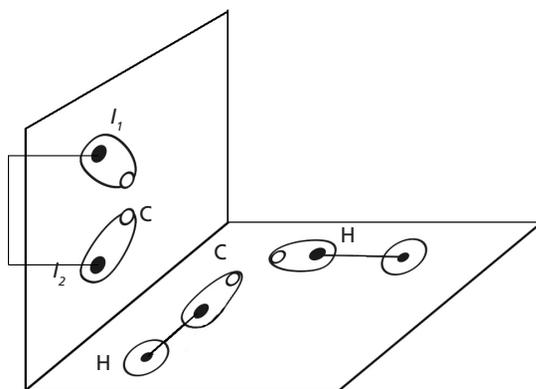


Figura 16.11: Diagrama GVB para o estado 1A_1 da molécula de CH_2 .

Entretanto, podemos também formar uma segunda ligação C-H usando um dos orbitais lobos, por exemplo, o l_1 . Nesse caso, teremos de romper o acoplamento entre os orbitais lobos l_1 e l_2 (Figura 16.10), e o orbital p_z terá de mudar ligeiramente a sua forma. Além disso, os elétrons não emparelhados estarão em orbitais ortogonais (p_x e l_2 , Figura 16.10) e poderão ter o mesmo *spin*. O diagrama GVB correspondente está mostrado na Figura 16.12.

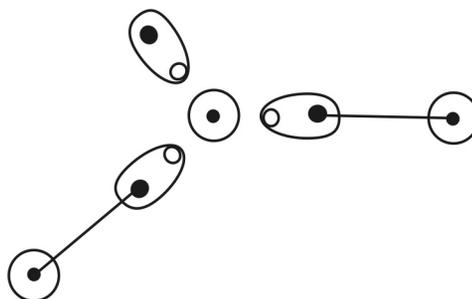


Figura 16.12: Diagrama GVB para os estados 3B_1 e 1B_1 da molécula de CH_2 .

Na verdade, o diagrama da Figura 16.12 representa dois possíveis estados da molécula, 3B_1 e 1B_1 (leia-se, triplete B um e singlete B um), porque os elétrons nos orbitais monoocupados podem ter o mesmo *spin* (estado triplete) ou *spins* contrários (estado singlete). Como já sabemos, o estado triplete será mais estável do que o singlete (regra de Hund). Mais adiante, eu comentarei sobre a notação usada para designar os estados eletrônicos dessa molécula.

Em resumo: a partir do diagrama do estado fundamental da molécula de CH, podemos formar a molécula de CH_2 em *três estados eletrônicos diferentes*: 1A_1 , 3B_1 e 1B_1 . Qual deles, na sua opinião, representa

o estado fundamental da molécula? Como o estado 3B_1 é mais estável do que o 1B_1 , a briga para ver quem é o mais estável fica restrita aos estados 1A_1 e 3B_1 . E agora?

Bem, para decidir qual dos estados é o mais estável, temos de contabilizar os efeitos estabilizantes e os desestabilizantes. Para formar a molécula no estado 1A_1 , tivemos de alterar a forma dos dois orbitais p e colocar os dois orbitais lobos fora do plano da molécula. No caso do estado 3B_1 , só um dos orbitais p teve sua forma alterada e, além disso, podemos colocar os dois elétrons não emparelhados com o mesmo *spin*, já que eles ocupam orbitais ortogonais. E isso é um efeito estabilizante. Feitas as contas, o estado 3B_1 é o de menor energia. Os orbitais GVB ótimos para o estado fundamental estão mostrados na **Figura 16.13**. Na **Tabela 16.1**, estão alguns dados estruturais dos três estados e as energias de transição, do estado fundamental, para os dois estados eletrônicos excitados.

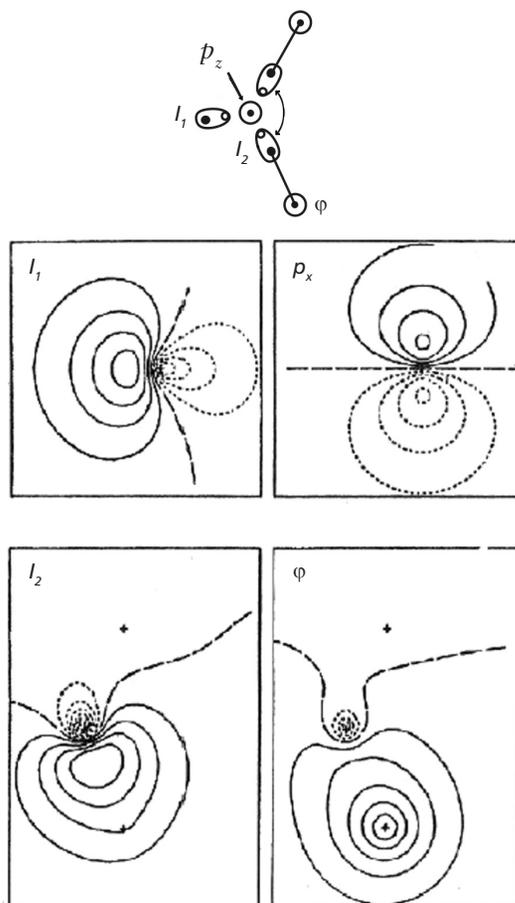


Figura 16.13: Orbitais GVB para o estado fundamental (3B_1) da molécula de CH_2 .

Tabela 16.1: Parâmetros estruturais e energias de transição para estados eletrônicos da molécula de CH₂

	R_{C-H} (Å)	θ	ΔE (eV)
X ³ B ₁	1,084	133,2°	0.0
¹ B ₁	1,085	140,9°	0,88
¹ A ₁	1,113	102,4°	0,39

Já vimos, em exemplos anteriores, como o tamanho dos orbitais envolvidos na formação das ligações químicas pode determinar mudanças substanciais na estrutura molecular, quando comparamos as moléculas de elementos de uma mesma família. Porém, mudanças ainda mais drásticas podem ocorrer em função dessa diferença de tamanho dos orbitais, quer ver?

Qual seria, na sua opinião, o estado fundamental da molécula de SiH₂? Por analogia ao caso da molécula de CH₂, é razoável que a sua resposta aponte para o estado ³B₁, cujo diagrama GVB seria análogo ao da **Figura 16.12**. Porém, note que, apesar de todas as alterações dos orbitais de valência para a formação da molécula de CH₂ no estado ¹A₁, sua energia não difere muito daquela do estado fundamental, X ³B₁ (**Tabela 16.1**). Mas você se lembra por que os orbitais se modificaram tanto no processo de formação do estado ¹A₁? Isso mesmo, para evitar que o orbital do segundo átomo de hidrogênio também se entrosasse com os orbitais da outra ligação C-H.

Entretanto, como os orbitais *p* do Si são mais difusos, a ligação Si-H (1,516Å) é bem maior do que a C-H (1,120Å). Assim sendo, um outro átomo de hidrogênio pode formar a segunda ligação Si-H sem que seu orbital se entrose com aqueles da primeira ligação, ou seja, as duas ligações Si-H podem ser feitas com os orbitais *p* puros, não havendo necessidade de alterações drásticas na forma dos orbitais. Como consequência, o ângulo de ligação é praticamente de 90°. Por outro lado, para formar a molécula de SiH₂ nos estados ³B₁ e ¹B₁, temos de romper o acoplamento entre os orbitais lobos. Portanto, a diferença de tamanho dos orbitais *p* dos átomos de C e de Si faz com que o estado fundamental da molécula de SiH₂ passe a ser o X ¹A₁. Por sua vez, o ³B₁ passa a ser o primeiro estado eletrônico excitado da molécula de SiH₂.

Para formar a molécula de CH_3 , podemos usar o orbital lobo monoocupado. A formação da terceira ligação C-H forçará um novo rearranjo na forma de todos os orbitais de valência, de maneira a garantir a ortogonalidade entre os orbitais envolvidos nas diferentes ligações. Além disso, o orbital do átomo de carbono que não participa de nenhuma ligação terá também de ser ortogonal a todos os outros. A partir do diagrama da **Figura 16.12**, não é difícil prever que a molécula de CH_3 será *planar* e que todos os ângulos de ligação serão iguais a 120° . Isso também seria verdade para as moléculas XH_3 dos demais elementos do grupo?

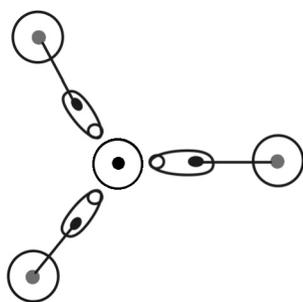


Figura 16.14: Diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de CH_3 .

Os elementos dessa família ainda podem se ligar a um quarto átomo de hidrogênio. Qualquer que seja o elemento, para essa quarta ligação, a molécula de XH_3 só dispõe de um orbital p puro perpendicular ao plano da molécula. Entretanto, não faz sentido que uma das ligações do metano (CH_4), por exemplo, seja diferente das outras três, que envolvem orbitais lobos. Logo, podemos prever que o orbital p deverá se transformar também em um orbital lobo. E como ficaria a estrutura molecular?

Vamos imaginar um quarto átomo de hidrogênio aproximando-se da molécula de CH_3 (**Figura 16.14**) ao longo da direção do orbital p_x . À medida que esse átomo se aproxima, os orbitais das outras três ligações terão de se reajustar, de maneira a se tornarem ortogonais aos dois orbitais envolvidos na nova ligação C-H. Aumentar o comprimento das ligações C-H certamente evitaria o entrosamento entre os orbitais dos quatro átomos de hidrogênio, mas isso diminuiria o entrosamento entre eles e os orbitais lobos do átomo de carbono, enfraquecendo as ligações químicas. Outra possibilidade seria tirar as três ligações C-H do plano da molécula, girando-as na direção oposta à de aproximação do quarto átomo de hidrogênio (**Figura 16.15**).

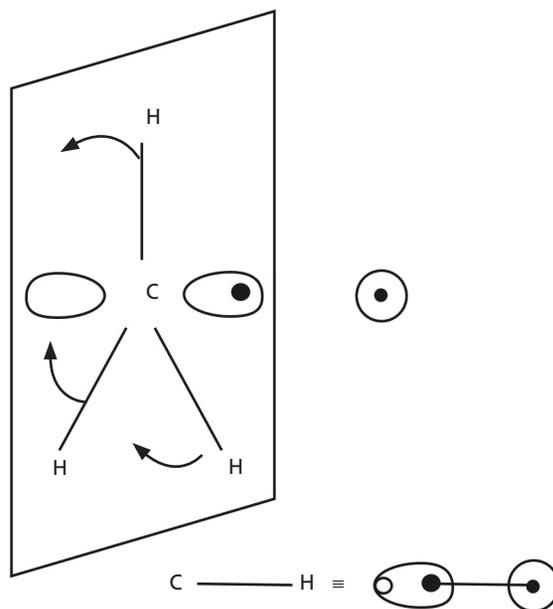


Figura 16.15: Formação da molécula de metano a partir do radical metila e de um átomo de hidrogênio.

Feitas as contas, os orbitais GVB do átomo de carbono, otimizados para a molécula de CH_4 , dispõem-se espacialmente de tal maneira que, se imaginarmos o átomo de C no centro de um tetraedro, cada um dos orbitais lobos estará apontando para um dos quatro vértices desse tetraedro. Assim, a molécula de CH_4 teria uma *estrutura molecular tetragonal*, com cada átomo de hidrogênio ocupando um dos vértices do tetraedro. Os ângulos de ligação seriam todos iguais a $\sim 109,5^\circ$, previsão em perfeito acordo com as observações experimentais.

Bem, eu imagino que você já sabia disso. Alguma vez, em algum curso, alguém já lhe disse que os orbitais do carbono na molécula metano são orbitais híbridos, do tipo sp^3 , não é? Da mesma maneira, também já lhe disseram que na molécula de eteno (ou etileno, C_2H_4) os orbitais dos átomos de carbono são híbridos do tipo sp^2 . Porém, o que certamente não lhe disseram é que Pauling inventou essa forma de misturar (hibridizar) orbitais atômicos de maneira a poder explicar, entre outras coisas, a existência de quatro ligações equivalentes no metano e a insaturação do eteno. Ou seja, conhecido o resultado experimental, Pauling procurou uma maneira de gerar orbitais atômicos que lhe permitissem entender a enorme variedade de estruturas moleculares e químicas das moléculas contendo átomos de carbono e também daquelas contendo metais de transição, como veremos no final desta aula.

Entretanto, na nossa análise, não partimos de nenhum resultado experimental. Fomos construindo a molécula de metano passo a passo, (CH, CH₂, CH₃) e, a cada passo, calculamos, por meio da Mecânica Quântica (método GVB), qual a melhor forma dos orbitais atômicos para cada uma das moléculas. Ao final, sem nenhuma imposição, acabamos por descobrir que, para a molécula do metano, os orbitais lobos do átomo de carbono são praticamente iguais aos famosos orbitais híbridos sp^3 , dos quais você tanto já ouviu falar. Eles não são exatamente iguais porque os orbitais lobos se modificam um pouco quando se entrosam com os orbitais s_H para formar as ligações. Por outro lado, devo adiantar-lhe que, na molécula de C₂H₄, os orbitais lobos já são bem mais diferentes do que os famosos sp^2 .

O grupo do nitrogênio

Além do nitrogênio, esse grupo é formado pelos elementos P, As, Sb e Bi. O diagrama GVB que representa o estado fundamental desses átomos é mostrado na **Figura 16.16**.

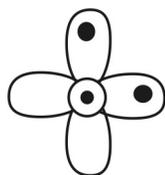


Figura 16.16: Diagrama GVB representativo do estado fundamental dos elementos da família do nitrogênio.

Com base nesse diagrama, podemos fazer algumas previsões. A primeira delas é que esses elementos poderão formar moléculas de tipo XH_n, com $n = 1, 2$ e 3 . Além disso, podemos prever que as moléculas do tipo XH₂ serão *planares*, mas *não-lineares*, e que as do tipo XH₃ *não serão planares*.

Para as moléculas XH, podemos prever que as distâncias de ligação irão aumentar, do N para o Bi, e que as energias de ligação deverão diminuir nessa mesma ordem.

Para a molécula de NH_2 podemos prever que o ângulo de ligação H-N-H (θ) será maior do que 90° , o que implica dizer que as ligações se farão por meio de orbitais lobos do átomo de nitrogênio e não de orbitais p puros. Por outro lado, esperamos que, para as demais moléculas XH_2 , o ângulo seja praticamente de 90° e que as ligações envolvam orbitais p puros. Os resultados experimentais disponíveis são: NH_2 ($R_e = 1,024 \text{ \AA}$, $\theta = 103,3^\circ$); PH_2 ($R_e = 1,418 \text{ \AA}$, $\theta = 91,7^\circ$); AsH_2 ($R_e = 1,518 \text{ \AA}$, $\theta = 90,7^\circ$).

Se, nesse ponto, alguma (ou todas) dessas previsões não lhe parecer óbvia, recomendo que você releia atentamente as seções anteriores, nas quais discutimos, em detalhe, as mudanças que ocorrem na estrutura molecular e na forma dos orbitais atômicos no processo de formação das moléculas XH_n .

E com relação às moléculas XH_3 , que previsões poderíamos fazer? De acordo com o diagrama da **Figura 16.15**, podemos prever que as moléculas serão todas piramidais. Entretanto, para a molécula de amônia, NH_3 , em função do tamanho dos orbitais p , esperamos que os ângulos das três ligações H-N-H sejam maiores do que 90° . Isso implica dizer que as ligações não envolverão orbitais p puros, mas sim orbitais lobos, formados pela mistura dos orbitais p com o orbital $2s$ do átomo de nitrogênio. Mas se os três orbitais p adquirem um certo caráter s para poderem se transformar nos orbitais lobos, o orbital $2s$ também adquire um certo caráter p , transformando-se em um orbital do tipo lobo, diferente, porém, daqueles que participam das ligações N-H.

A **Figura 16.17** mostra a estrutura molecular da amônia e o orbital lobo resultante da transformação do orbital $2s$ do átomo de nitrogênio. Nas moléculas de fosfina (PH_3) e arsina (AsH_3), o ângulo θ vale, respectivamente, $93,3^\circ$ e $92,1^\circ$. Para não congestionar o diagrama, representamos o par de orbitais envolvidos em cada ligação N-H por um traço unindo os dois átomos.

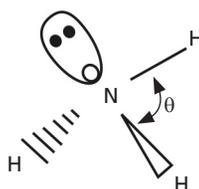


Figura 16.17: Estado fundamental da molécula de NH_3 .

O grupo do oxigênio

O grupo do oxigênio é formado pelos seguintes elementos: O, S, Se, Te e Po. O digrama GVB que representa o estado fundamental desses elementos é mostrado na **Figura 16.18**. A partir desse diagrama, previsões análogas às que fizemos para as moléculas XH_n dos elementos de outros grupos podem ser feitas. Por exemplo, os elementos desse grupo só poderão formar moléculas do tipo XH e XH_2 .

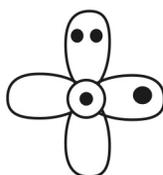


Figura 16.18: Diagrama GVB do estado fundamental dos elementos do oxigênio.

ATIVIDADE

4. Prevendo propriedades das moléculas XH_2

Que previsões você poderia fazer sobre a estrutura molecular dos compostos XH_2 do grupo do oxigênio?

RESPOSTA COMENTADA

A molécula de H_2O será angular e com um ângulo de ligação H-O-H maior do que 90° . Por outro lado, o ângulo de ligação nas outras moléculas XH_2 ($X = S, Se, Te$ e Po) será próximo de 90° . Os comprimentos da ligação X-H deverão aumentar do oxigênio para o polônio. Todas essas previsões estão em acordo com as medidas experimentais: H_2O ($R_e = 0,958 \text{ \AA}$, $\theta = 104,5^\circ$); H_2S ($R_e = 1,336 \text{ \AA}$, $\theta = 92,1^\circ$); SeH_2 ($R_e = 1,450 \text{ \AA}$, $\theta = 90,6^\circ$); TeH_2 ($R_e = 1,658 \text{ \AA}$, $\theta = 90,2^\circ$).



Entretanto, a maneira pela qual os orbitais de valência na molécula da água se rearranjam é diferente de tudo que já encontramos anteriormente. Vejamos quais são essas diferenças e por que elas ocorrem.

Se você comparar as configurações eletrônicas dos elementos da primeira fila da tabela periódica, verá que o elemento oxigênio é o primeiro a apresentar um dos orbitais p duplamente ocupados. Mas lembre-se de que essa dupla ocupação orbital é uma aproximação. De qualquer maneira, o oxigênio seria o primeiro elemento a apresentar dois orbitais do tipo p com um forte entrosamento, a ponto de considerarmos que os dois elétrons ocupam um mesmo orbital atômico.

Como você já sabe, quando houver formação da molécula de água, para que os orbitais envolvidos numa das ligações O-H se mantenham ortogonais aos da outra ligação O-H, o ângulo entre os orbitais p do átomo de oxigênio tem de aumentar. Mas, para isso, os orbitais p têm de se transformar em orbitais lobos, misturando-se com o orbital $2s_{\text{O}}$. É evidente que, da mesma maneira que os orbitais p se transformam em orbitais lobos, o orbital $2s_{\text{O}}$, ao se misturar com os orbitais p , também adquire caráter de orbital lobo. Porém, todos esses novos orbitais têm de permanecer ortogonais ao outro orbital p , duplamente ocupado, que não participa de nenhuma das ligações O-H.

Você consegue imaginar o que deveria acontecer com o orbital p duplamente ocupado, para que ele se mantenha ortogonal aos orbitais das ligações? Bem, não é difícil. Não há como esse orbital p se manter ortogonal a todos os demais orbitais sem se reorientar no espaço. Mas, para isso, ele também acaba se transformando em um outro orbital lobo. O diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de H_2O está mostrado na Figura 16.19.

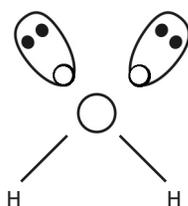


Figura 16.19: Diagrama GVB para o estado fundamental da molécula de água.

É importante que você perceba claramente a orientação espacial de todos os orbitais GVB, porquanto é ela a responsável pela grande diferença entre as propriedades químicas e físicas da água em relação às demais moléculas XH_2 desse grupo, como veremos mais adiante.

A família dos halogênios

Finalmente chegamos à família dos halogênios, constituída pelos elementos F, Cl, Br e I. A partir do diagrama GVB para o estado fundamental dos elementos desse grupo (ver Aula 14), podemos prever a formação das moléculas diatômicas XH . Na aula anterior analisamos somente a molécula de HF, mas, a essa altura, você tem de ser capaz de prever como as propriedades dessas moléculas variam ao longo do grupo.

OS HIDROCARBONETOS

Os hidrocarbonetos são compostos formados somente pelos elementos hidrogênio e carbono. Na seção anterior encontramos as moléculas de CH , CH_2 , CH_3 e CH_4 . Embora sejam todas estáveis, as três primeiras são altamente reativas, enquanto que a última, ao contrário, é muito pouco reativa. A razão para essa diferença de reatividade tem a ver com as estruturas químicas dessas moléculas.

ATIVIDADE



5. Estrutura química e reatividade

Por que as moléculas de CH , CH_2 e CH_3 são reativas enquanto que a molécula de CH_4 é muito pouco reativa?

RESPOSTA COMENTADA

As três primeiras moléculas têm elétrons disponíveis para formar ligações químicas com outros átomos, enquanto que na molécula de metano os quatro elétrons de valência já estão envolvidos em ligações.

Moléculas que contêm átomos com elétrons não compartilhados (ou desemparelhados) são também denominadas *radicais livres*. Em geral, essas espécies são altamente reativas, ou seja, *reagem muito rapidamente* com outras moléculas ou átomos, para formar compostos com um número menor de elétrons não compartilhados. Esse é o caso das moléculas de CH, CH₂ e CH₃. Entretanto, o fato de existirem elétrons desemparelhados em uma molécula não significa que ela seja altamente reativa. Por exemplo, a molécula de oxigênio é um birradical e, no entanto, ela é muito menos reativa do que as moléculas de CH, CH₂ e CH₃. Portanto, *possuir elétrons desemparelhados é uma condição necessária, mas não suficiente para que uma molécula seja reativa*.

Hidrocarbonetos saturados

A molécula de metano (CH₄) é a primeira de uma série de hidrocarbonetos conhecidos como parafinas, designação que indica a baixa reatividade desses compostos (do latim *parum affinis*, que significa “sem afinidade”). Nessas moléculas, *cada átomo de carbono está ligado a quatro outros átomos*. Quando isso acontece, dizemos que o átomo de carbono está com a sua valência saturada ou, mais simplesmente, que o *átomo de carbono está saturado*. Portanto, as parafinas (ou alcanos) são hidrocarbonetos, em que os átomos de carbono estão todos saturados.

O segundo membro dessa série de compostos é o etano, cuja molécula contém dois átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio, C₂H₆. Podemos imaginar essa molécula sendo formada pela combinação de dois radicais CH₃. Novamente, para não congestionar o diagrama, os orbitais envolvidos nas ligações C-H estão representados por traços unindo os átomos da ligação. Como já sabemos, o radical CH₃ é planar e o elétron desemparelhado ocupa um orbital *p* puro (Figura 16.14). Assim sendo, a melhor forma de aproximação dos dois radicais será ao longo da direção dos orbitais *p*.

O entrosamento dos dois orbitais *p* dará origem a uma ligação entre os dois átomos de carbono. Aqui temos uma situação análoga à da formação da molécula de metano, a partir do radical CH₃ (também chamado de radical metila) e um átomo de hidrogênio. Para evitar que o orbital *p* do átomo de carbono C2 também se entrose com os orbitais das três ligações C1-H, essas ligações se reorientam no espaço, girando na direção oposta à de aproximação do grupo C2-H₃. Ou seja, o grupo

$C1-H_3$ deixa de ser planar e vai se tornando piramidal. É claro que o mesmo tem de acontecer com o grupo $C2-H_3$ à medida que ele se aproxima do grupo $C1-H_3$.

Na **Figura 16.20**, representamos o processo de formação da molécula de C_2H_6 . Novamente, para não congestionar o diagrama, os orbitais envolvidos nas ligações C-H estão representados por traços unindo os átomos envolvidos. Os símbolos \diagdown e \diagup indicam uma ligação apontando para fora do plano da página (na sua direção) ou para trás do plano da página.

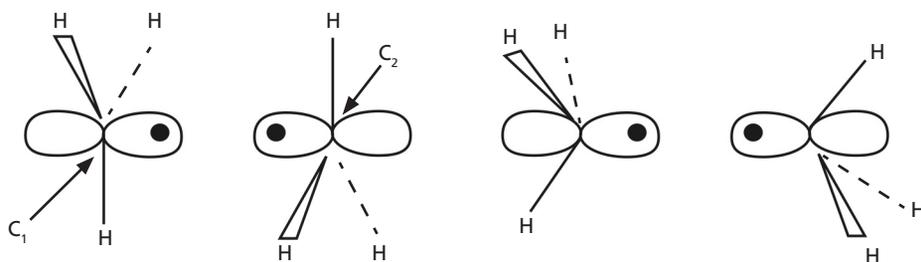


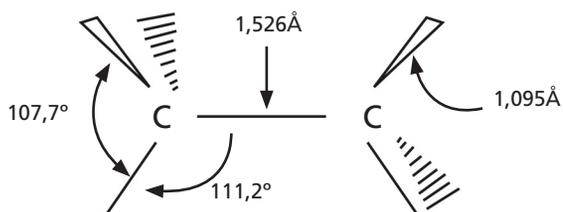
Figura 16.20: Formação da molécula de etano a partir da reação de dois radicais metila.

Bem, mas ainda não terminamos. Dê uma olhada, com toda atenção, na **Figura 16.20** e me diga: os orbitais p dos átomos de carbono continuarão ortogonais aos orbitais das ligações C-H? Eu acho que não. Na molécula de CH_3 , eles são todos ortogonais porque a molécula é planar, e o orbital p está em um plano perpendicular ao das três ligações C-H. Porém, na conformação piramidal, as ligações C-H e o orbital p não mais estarão em planos perpendiculares.

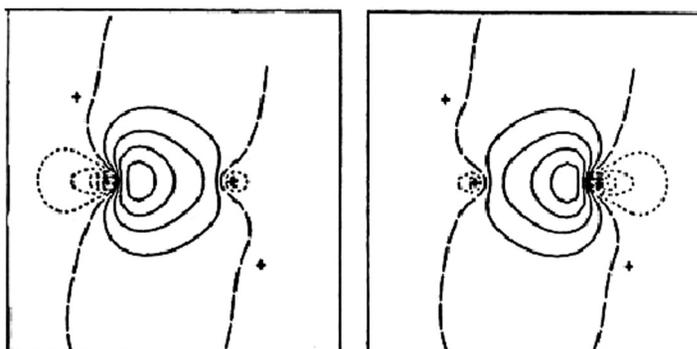
Como evitar o entrosamento entre o orbital p , de cada átomo, e os respectivos orbitais das ligações C-H? Simples. Aumentando, por exemplo, o tamanho do orbital p do átomo $C1$ na direção do átomo $C2$ e diminuindo seu tamanho na direção oposta, ou seja, na região onde se encontram os orbitais das ligações $C1-H$. O mesmo raciocínio se aplica ao orbital p do átomo $C2$. Mas um orbital p só pode alterar sua forma transformando-se em um orbital lobo. Portanto, nossa previsão é de que a ligação C-C, na molécula do etano, também será feita pelo entrosamento de orbitais lobos, porém diferentes daqueles das ligações C-H.

Feito o cálculo GVB, todas essas previsões são confirmadas. Na **Figura 16.21**, mostramos a estrutura molecular e os orbitais GVB da ligação C-C e de uma das ligações C-H. Existe um grande número de possíveis conformações para essa molécula, correspondentes a diferentes orientações relativas dos átomos de hidrogênio dos dois grupos metila.

Esse assunto será discutido, em detalhe, na disciplina Química II. Na **Figura 16.21** mostramos a estrutura mais estável para a molécula, também denominada estrutura *não-coincidente*.



orbitais de uma das ligações C-C



orbitais de uma das ligações C-H

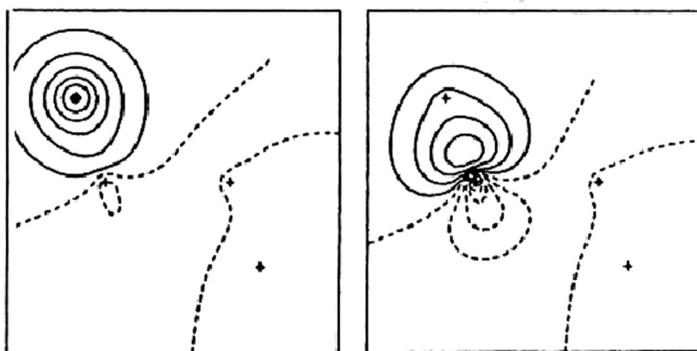


Figura 16.21: Estrutura molecular do estado fundamental do etano, na forma não-coincidente, e os orbitais GVB das ligações C-C e C-H.

O próximo membro dessa família de compostos é o propano, cuja fórmula química é C_3H_8 . A estrutura molecular correspondente ao estado fundamental dessa molécula é mostrada na **Figura 16.22**. O cálculo GVB mostra que os orbitais das seis ligações C-H dos carbonos terminais são muito parecidos (mas, não iguais) com aqueles das ligações C-H do etano. Porém, os orbitais das duas ligações C-H do átomo de carbono central já são bem diferentes dos demais.

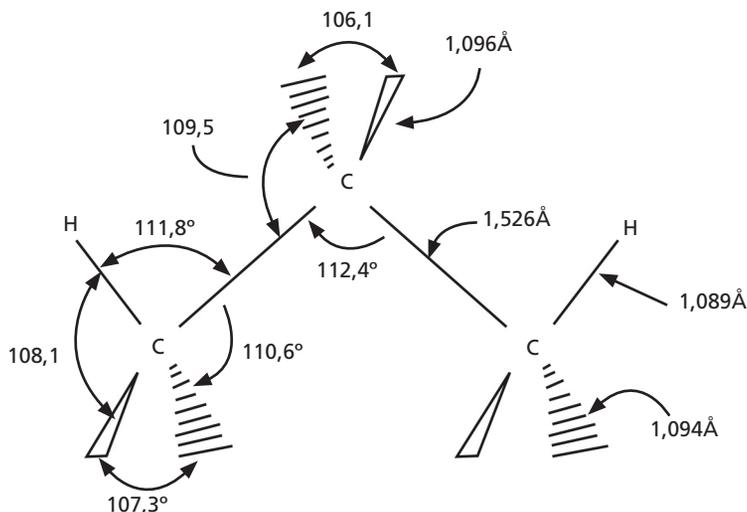


Figura 16.22: Estrutura molecular do estado fundamental do propano.

Repare na diversidade de valores de ângulos e de comprimentos de ligação nas moléculas de CH_4 , C_2H_6 e C_3H_8 . Se os orbitais de valência de um átomo de carbono saturado fossem realmente híbridos sp^3 , os ângulos de todas as ligações nessas moléculas deveriam ser de $109,5^\circ$, o que não é verdade. *Esse é só um exemplo da limitação do conceito de orbital híbrido e da necessidade de se introduzir o conceito de orbital lobo para uma descrição apropriada da estrutura molecular dos compostos químicos.*

Hidrocarbonetos insaturados

Nos hidrocarbonetos insaturados, pelo menos *dois átomos de carbono* não estão ligados a quatro outros átomos. Por outro lado, se todos os elétrons de valência estão compartilhados, isso significa dizer que mais de uma ligação química é formada entre aqueles dois átomos. O exemplo mais simples dessa classe de compostos é o da molécula de etino (ou acetileno), cuja fórmula química é C_2H_2 . Nessa molécula, os átomos de carbono fazem três ligações químicas entre si (ligação tripla) e uma outra com um dos átomos de hidrogênio. O etino, composto de grande importância industrial, é o primeiro membro de uma família de hidrocarbonetos insaturados, denominada alcinos, que será estudada, em detalhe, na disciplina Química II.

Podemos imaginar o processo de formação do acetileno a partir de duas moléculas de CH (ou radical metino). Entretanto, a partir do diagrama do estado fundamental ($X^2\Pi$) do radical, não há como formar três ligações entre os átomos de carbono (Figura 16.23). Porém, isso é possível se a reação se der por meio de um estado eletronicamente excitado ($^4\Sigma$) do radical.

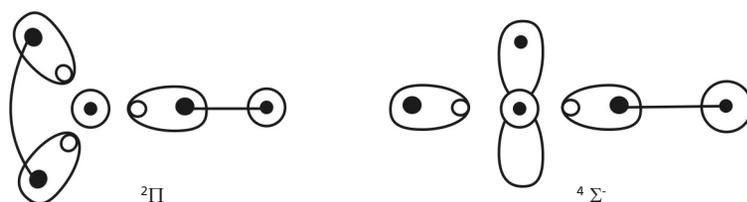


Figura 16.23: Diagramas GVB para os estados ($^2\Pi$) e ($^4\Sigma$) da molécula de CH.

Se aproximarmos dois radicais CH, ambos no estado $^4\Sigma$, ao longo do eixo da molécula, poderemos formar três ligações químicas entre os dois átomos de carbono, como mostrado na Figura 16.24.

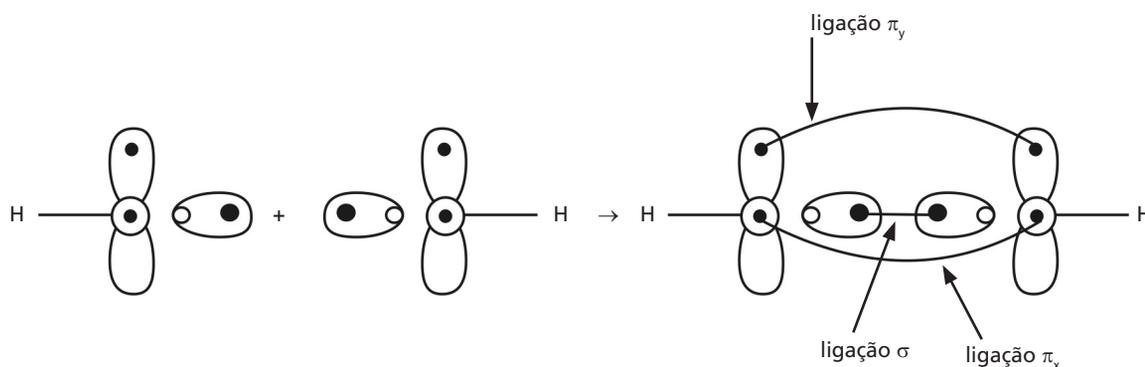


Figura 16.24: Processo de formação do acetileno a partir de duas moléculas de CH no estado $^4\Sigma$.

Do diagrama GVB, fica claro que a molécula de acetileno é linear. Assim sendo, podemos usar a mesma designação empregada nas moléculas diatômicas para classificar os diferentes tipos de ligação (veja Aula 14, Tabela 14.3). Na molécula de acetileno temos, então, duas ligações do tipo π e uma do tipo σ entre os átomos de carbono e uma ligação do tipo σ entre os átomos de carbono e de hidrogênio. Além disso, podemos também usar o valor da projeção do momento angular total dos elétrons no eixo da molécula, para designar os diferentes estados eletrônicos da molécula.



ATIVIDADE

**6. Estado fundamental do acetileno**

Qual o termo espectroscópico do estado fundamental da molécula de acetileno (etino)?

RESPOSTA COMENTADA

Os elétrons estão todos compartilhados. Logo, o *spin* total é nulo ($S = 0$) e $2S+1 = 1$ (singlete). Os elétrons das ligações σ têm todos $\lambda = 0$, enquanto que nas ligações π temos dois elétrons com $\lambda = +1$ e dois com $\lambda = -1$. Portanto, $\Lambda = 0$, e o estado é do tipo Σ . Não é difícil perceber que o ponto correspondente ao meio da ligação C-C é um centro de simetria (ver Aula 14). A operação de inversão da função de onda da molécula através desse centro de simetria não muda o seu sinal. Portanto, o estado é do tipo g (par). Finalmente, a reflexão da função de onda em qualquer plano contendo o eixo da molécula também não altera o sinal da função. Juntando todos esses resultados, o termo espectroscópico para o estado fundamental é $X^1\Sigma_g^+$.

Os orbitais GVB otimizados para o estado fundamental do acetileno estão mostrados na **Figura 16.25**.

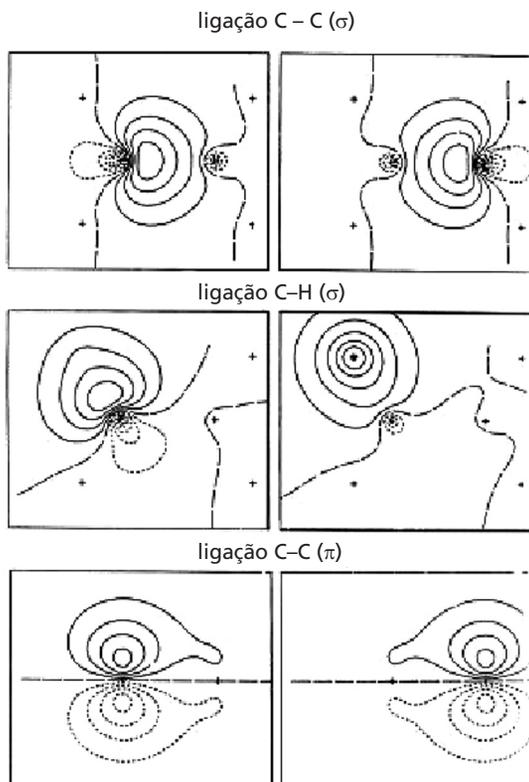


Figura 16.25: Orbitais GVB para o estado fundamental da molécula de etino.

Repare como os orbitais atômicos p_x e p_y de cada átomo se polarizam na direção do outro átomo. Esse tipo de comportamento é sempre observado em moléculas nas quais átomos de carbono fazem múltiplas ligações entre si.

Outra importante família de hidrocarbonetos insaturados é a dos alcenos (ou olefinas), cujo primeiro membro é o eteno (ou etileno), de fórmula química C₂H₄. Podemos imaginar essa molécula sendo formada pela reação entre dois radicais CH₂ (*metileno*), cujo diagrama GVB para o estado fundamental (X^3B_1) é mostrado na **Figura 16.13**. O processo de formação dessa molécula é análogo ao daquele do etano, a partir de dois radicais metila. A melhor forma de aproximação será ao longo da direção dos orbitais lobos monoocupados, o que permitirá máximo entrosamento entre eles. Uma outra ligação pode ser formada pelo entrosamento dos orbitais p_x dos átomos de carbono.

O diagrama GVB para o estado fundamental dessa molécula é mostrado na **Figura 16.26**. A molécula é planar, isto é, todos os átomos se encontram em um mesmo plano, porém os orbitais p_x são perpendiculares ao plano da molécula. Mais uma vez, para não congestionar o diagrama, os orbitais GVB envolvidos nas ligações C-H estão representados por traços unindo os respectivos átomos. Os orbitais GVB, otimizados para a molécula de eteno, são mostrados na **Figura 16.27**.

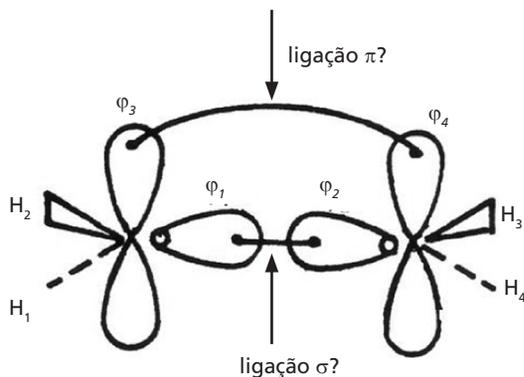


Figura 16.26: Diagrama GVB para o estado fundamental do eteno (X^1A_g).

Como no caso do acetileno, os orbitais atômicos p_x de cada átomo se polarizam na direção do outro átomo.

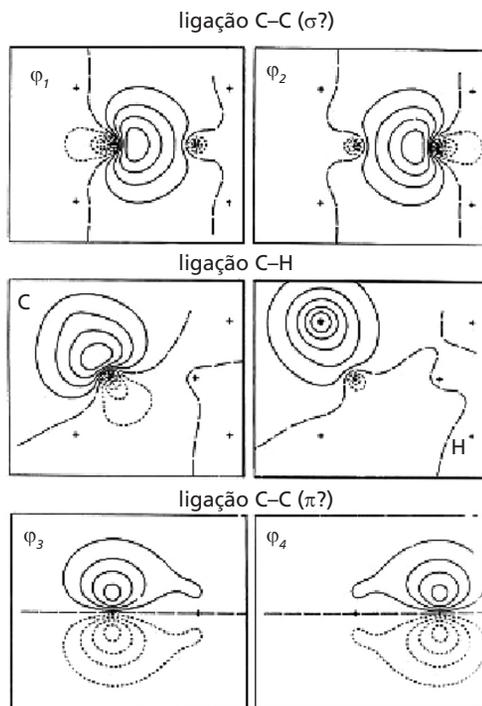


Figura 16.27: Orbitais GVB para o estado fundamental da molécula de eteno.

Quando analisamos a molécula de etano, eu comentei sobre as limitações do conceito de orbitais híbridos. A situação se repete no caso do eteno. Se os orbitais dos átomos de carbono envolvidos nas ligações C-H e em uma das ligações C-C fossem do tipo sp^2 , os ângulos H-C-H e H-C-C seriam todos iguais a 120° , o que não está correto. Repare, também, quão diferentes são os orbitais lobos da ligação C-C (φ_1 e φ_2) e os orbitais lobos das ligações C-H. Caso os orbitais do átomo de carbono fossem do tipo sp^2 , esses três orbitais seriam todos iguais.

Eu creio que você deve ter estranhado os pontos de interrogação nas Figuras 16.26 e 16.27. Afinal de contas, você sempre soube que, no etileno, os átomos de carbono fazem uma ligação do tipo σ e outra do tipo π , não é? Bem, eu sinto muito desapontá-lo, mas isso não está correto, e deixe-me explicar-lhe a razão.

Você se lembra de onde vem essa forma de classificar os diferentes tipos de ligações entre dois átomos? Caso não se lembre, releia a Aula 14. As designações σ , π , δ , φ etc. derivam do valor do número quântico m_l (ou λ) dos orbitais envolvidos na formação da ligação. Esses números indicam o valor da projeção do momento angular, no eixo da molécula, dos elétrons que ocupam os orbitais envolvidos nas ligações. Da mesma forma, as designações Σ , Π , Δ , Φ etc. indicam o valor da projeção (Λ) do momento orbital total dos elétrons no eixo da molécula, e servem para classificar os estados eletrônicos das moléculas diatômicas.

Não sei se você reparou, mas, a partir de certo ponto, nesta aula, deixei de usar aqueles símbolos para representar os estados eletrônicos das moléculas. Volte algumas páginas e veja se você descobre exatamente quando isso aconteceu. Pode ir, eu espero.

Encontrou? Isso mesmo, exatamente quando as moléculas poliatômicas deixaram de ser lineares, como é o caso da molécula de CH_2 . Só voltamos a encontrar uma molécula linear ao examinarmos o acetileno. E, nesse caso, voltamos a usar aqueles símbolos.

A razão para isso é a seguinte: nos átomos, tanto o momento angular L quanto a sua projeção numa direção qualquer são bem definidos, e seus valores podem ser usados para caracterizar os estados eletrônicos, como já vimos. Além disso, o valor do número quântico l pode ser usado para especificar o tipo de orbital atômico (s , p , d , f etc.).

Para moléculas diatômicas, somente a projeção de L na direção do eixo da molécula é conservada (Λ), e seus valores são usados para designar os diferentes estados eletrônicos (Σ , Π , Δ , Φ etc.), enquanto que o valor de λ dos elétrons envolvidos numa ligação é usado para caracterizar o tipo de ligação química (σ , π , δ , φ etc.). O problema é que, para moléculas não-lineares como o eteno, nem L nem sua projeção em qualquer direção são bem definidos. Assim sendo, *não há como usar essa informação para designar os estados eletrônicos da molécula nem os tipos de ligação.*

Em resumo, do ponto de vista da Mecânica Quântica, é incorreto falar em ligações do tipo σ , π , δ , φ etc. para moléculas não-lineares. Entretanto, o uso incorreto desse simbolismo está de tal forma difundido na literatura que é muito difícil reverter essa situação. Porém, como eu tenho insistido que em Ciência é de fundamental importância usar os conceitos corretamente, até por uma questão de coerência, sinto-me na obrigação de alertá-lo para esse problema. Cabe a você a decisão de se tornar mais um propagador desse erro ou mais um baluarte na defesa do uso correto dos conceitos no ensino de Ciência.

Para moléculas não-lineares, não temos, então, como classificar os diferentes tipos de ligação, mas podemos continuar falando em ligações simples, duplas, triplas etc. Quanto aos diferentes estados eletrônicos da molécula, podemos ainda usar uma notação para designá-los, caso a molécula exiba o que chamamos de simetria de grupo de ponto. Esse é o caso das moléculas de CH_2 (A_1 , B_1) e eteno (A_{1g}). Eu espero poder discutir esse assunto um pouco mais adiante no nosso curso.

COMPOSTOS DE GASES NOBRES

Na Aula 13, fizemos uma discussão detalhada do conceito de valência, baseada no modelo Hartree-Fock (HF). Naquela aula, vimos como a valência de um átomo se relaciona com a sua configuração eletrônica e como ela varia ao longo da tabela periódica. Ao final, concluímos que *a valência de um átomo está diretamente ligada ao número de elétrons nos orbitais mais externos da sua configuração eletrônica, ou seja, nos orbitais de valência.* Concluímos, também, que o número máximo de elétrons que efetivamente participa da formação de ligações depende da energia necessária para “abrir os orbitais duplamente ocupados”.

Já na Aula 14, quando iniciamos o estudo de moléculas, passamos a usar o modelo GVB mais acurado e mais apropriado para aquela finalidade. No modelo GVB, como você já sabe, cada orbital é ocupado por um único elétron. Entretanto, na Aula 11 (**Figura 11.3**) vimos que, à medida que a carga nuclear aumenta, os orbitais GVB para os elétrons mais internos tornam-se muito parecidos e apresentam um alto grau de entrosamento. Assim sendo, passa a ser uma boa aproximação considerar que os *elétrons mais internos* de um átomo estejam em orbitais duplamente ocupados. Por outro lado, *os orbitais de valência devem permanecer monoocupados, mas não necessariamente ortogonais*.

No caso de os orbitais GVB não serem ortogonais, para não violar o princípio da exclusão de Pauli, os elétrons nesses orbitais devem necessariamente ter *spins* contrários. Como já vimos, *em um átomo*, esse *acoplamento dos elétrons de spins* contrários, em orbitais GVB não-ortogonais, *é um fator sempre estabilizante*.

Agora veja o seguinte. Segundo o modelo GVB, uma ligação química se forma quando orbitais GVB *de dois átomos* se entrosam. E caso os dois orbitais estejam ocupados, os respectivos elétrons terão necessariamente *spins* contrários. Além disso, a formação de uma *ligação química*, quase sempre, *é um fator estabilizante*.

Percebeu aonde eu estou querendo chegar? Isso mesmo. Do ponto de vista do modelo GVB, o acoplamento de dois elétrons em orbitais GVB não-ortogonais de *um átomo* pode ser visto como uma “ligação interna”. Assim sendo, mesmo que os elétrons de um átomo estejam acoplados, eles poderão ser usados para formar ligações químicas com outros átomos, desde que o processo seja energeticamente favorável. Nesta aula mesmo, vimos vários exemplos de ligações químicas formadas por elétrons que se encontravam internamente acoplados em um dos átomos. Na verdade, toda a química dos metais alcalino-terrosos, por exemplo, deriva do fato de o acoplamento entre seus elétrons de valência ser menor do que a energia da maioria das ligações químicas que eles podem formar.

Pronto. Agora podemos redefinir valência de forma mais adequada, que nos permitirá entender a formação de moléculas cuja existência seria negada pelo preconceito da camada fechada.



A valência de um átomo é igual ao número de elétrons nos orbitais mais externos da sua configuração eletrônica, ou seja, nos orbitais de valência. O número máximo de elétrons que efetivamente participa da formação de ligações químicas depende do balanço entre a energia da ligação a ser formada e a do acoplamento interno dos elétrons que estão em orbitais não-ortogonais.

Qual a diferença entre essa definição e a anterior? A diferença é que não precisamos mais raciocinar em termos de abertura de camadas por meio do processo de excitação eletrônica ou mesmo de ionização de um dos átomos. É evidente que a energia para excitar um dos elétrons internamente acoplados em um átomo está relacionada, *entre outros fatores*, com a energia de acoplamento desses elétrons. Assim, podemos continuar a usar os valores de energia de excitação como um *critério relativo* da maior ou menor dificuldade para desacoplar os elétrons do átomo. O critério é relativo porque, como já vimos, o rompimento do acoplamento interno dos elétrons que estão em orbitais não-ortogonais no átomo X vai depender do balanço entre a energia desse acoplamento e a da ligação a ser formada com um outro átomo, Y.

Estamos finalmente em condições de examinar a formação de compostos químicos que seriam inconcebíveis diante do preconceito da camada fechada. Vamos começar exatamente por aqueles que você sempre ouviu falar que não poderiam existir. Esses mesmos, os compostos dos gases nobres.

A configuração eletrônica dos gases nobres, exceto a do hélio ($1s^2$), é $[] ns^2 np^6$. Portanto, o hélio teria valência máxima de 2, enquanto que para os demais gases nobres a valência máxima seria 8. Na **Tabela 13.4** (Aula 13), estão listadas as menores energias de excitação dos elétrons de valência de vários elementos com configuração eletrônica de “camada fechada”. Para o átomo de hélio, o valor da tabela corresponde à energia para excitar um dos elétrons no orbital $1s$ enquanto que, para os demais gases nobres, a excitação seria de um dos elétrons np .

Do exame daquela tabela, fica evidente a dificuldade de se romper o acoplamento interno dos elétrons de valência dos elementos He-Kr. Entretanto, para os elementos Xe e Rn, as energias de excitação são da mesma ordem de grandeza daquelas dos átomos de P e As (**Tabela 13.7**) que, como sabemos, têm valência máxima igual a 5. Portanto, existe uma possibilidade de que Xe e Rn venham a formar ligações químicas.

Agora repare o seguinte. Os átomos de P e As, com configuração eletrônica [] ns^2np^3 , em seus compostos estáveis, formam 1, 2, 3 ou 5 ligações, mas não 4. Curioso, não é? Mas o que isso nos diz? Ora, isso nos sugere que só é possível romper o acoplamento entre os elétrons ns^2 caso duas ligações químicas sejam formadas, para compensar a energia necessária para desacoplá-los. Portanto, para o Xe e Rn deveremos esperar compostos do tipo XeA_n , com $n = 2, 4, 6$ ou 8 . Mas com que átomos o Xe poderia se ligar?

Pense um pouco. Seja lá qual for o átomo que você irá escolher, ele deverá ter a capacidade de atrair para si os elétrons do átomo de Xe, a ponto de romper o acoplamento interno entre eles. Que propriedades de um átomo refletem a sua capacidade de atrair elétrons? Isso mesmo: a afinidade eletrônica e a eletronegatividade.

Se você consultar a **Figura 13.3** e a **Tabela 15.2**, verá que o flúor é o elemento que apresenta os maiores valores daquelas propriedades. Portanto, as moléculas XeF_n deverão ser aquelas preferencialmente formadas. Será que poderíamos prever a geometria dessas moléculas? Claro que sim, desde que sejamos capazes de prever os diagramas GVB para cada uma delas. Vamos tentar.

Os diagramas GVB para os elementos da primeira fila da tabela periódica lhe foram apresentados na Aula 14 (**Figura 14.5**). Naquela ocasião, eu comentei que os orbitais que apareciam duplamente ocupados (••) eram, na verdade, dois orbitais muito parecidos, mas que somente um orbital GVB de cada par de orbitais puros (s, p, d, f etc.) estaria representado no diagrama, juntamente com todos os orbitais do tipo lobo.

Para prosseguirmos com a nossa discussão sobre as moléculas XeF_n , vamos adotar um outro diagrama GVB para o átomo de xenônio, no qual representaremos também os dois orbitais GVB ao longo das direções Y e Z. Mais adiante, incluiremos, na discussão, os orbitais GVB do tipo p_x . Para o átomo de flúor, podemos usar o mesmo diagrama da **Figura 14.5**.

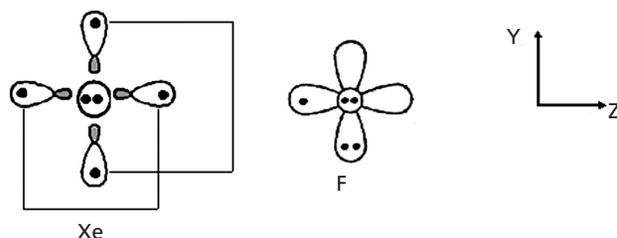


Figura 16.28: Diagramas GVB para os átomos de Xe e F.

O novo diagrama para o átomo de Xe está mostrado na **Figura 16.28**. Nesse ponto, eu preciso confessar-lhe que ainda não fiz essas contas para o Xe e, portanto, não sei exatamente como são os orbitais GVB. Só sei que, com certeza, dois deles estarão ao longo da direção Z e outros dois ao longo da direção Y, de forma a manter a ortogonalidade entre os orbitais GVB dos diferentes pares de elétrons. No diagrama da **Figura 16.28**, eles estão representados como orbitais lobos, e a razão para isso ficará clara em seguida.

Vamos começar pela molécula de XeF_2 . Ela seria linear ou angular?

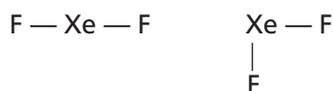


Figura 16.29: Possíveis geometrias da molécula de XeF_2 .

Da nossa discussão anterior, concluímos que no mínimo duas ligações seriam necessárias para compensar o desacoplamento interno dos elétrons no átomo de xenônio. Mas, para formar a molécula angular, teríamos de romper *dois* acoplamentos internos para formar as duas ligações, enquanto que para o caso linear somente um acoplamento precisa ser desfeito. Portanto, segundo o modelo GVB, *a molécula de XeF_2 deverá ser linear*, o que está de acordo com os resultados experimentais.

ATIVIDADE



8. A estrutura da moléculas de XeF_4

De acordo com o diagrama GVB da **Figura 16.28**, qual seria a geometria da molécula de XeF_4 ?

RESPOSTA COMENTADA

Podemos considerar a formação da molécula de XeF_4 a partir da reação do $\text{Xe} + 2 \text{F}_2$ ou a partir da reação entre $\text{XeF}_2 + \text{F}_2$. Levando em conta o diagrama da **Figura 16.28** e considerando a discussão sobre a molécula de XeF_2 , podemos concluir que qualquer dos dois processos conduzirá à formação de uma molécula planar quadrada, com todas as ligações Xe-F equivalentes. A única diferença é que, no primeiro caso, o acoplamento entre dois pares de elétrons do Xe será desfeito, enquanto que, no segundo caso, apenas um par de elétrons do átomo de Xe na molécula de XeF_2 será desfeito.

Finalmente, a molécula de XeF_6 poderá ser formada se os três acoplamentos internos forem desfeitos. Nesse caso, a previsão é que a molécula deverá ter uma *geometria octaédrica*:

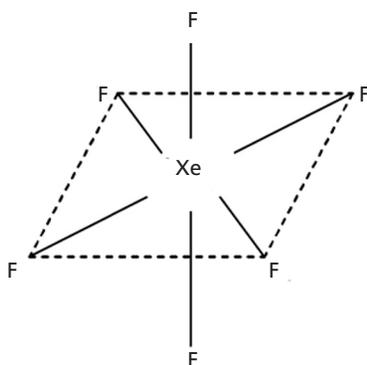


Figura 16.30: Geometria da molécula de XeF_6 .

E quanto à molécula de XeF_8 ? Afinal, o átomo de Xe tem oito elétrons na camada de valência. Bem, para formar essa molécula teríamos de desacoplar os dois elétrons que ocupam os orbitais ns . Você tem idéia de quanta energia é necessária para isso? Se usarmos como critério a menor energia necessária para excitar um dos elétrons $5s$ do Xe ($\sim 23\text{eV}$), chegamos à conclusão de que será bem mais difícil formar a molécula de XeF_8 . Na verdade, tanto quanto eu saiba, essa molécula nunca foi sintetizada.

Agora tenho que lhe dizer por que os orbitais p do átomo de Xe devem transformar-se em orbitais do tipo lobo, no processo de formação das ligações Xe-F. Como eu já lhe disse, ainda não sei como são os orbitais GVB do átomo de Xe, mas isso não chega a ser um problema para a nossa discussão. Suponhamos, por exemplo, que eles tenham a forma mostrada na **Figura 16.31**. O que acontecerá quando o orbital p_z de um átomo de flúor se entrosar com um dos orbitais “ p_z ” do átomo de xenônio, para formar a ligação Xe-F?



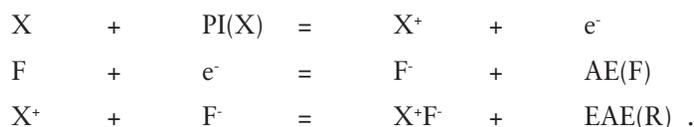
Figura 16.31: Orbitais $5p_z$ do Xe.

Para não violar o princípio da exclusão de Pauli, o outro orbital “ p_z ” do Xe terá de se tornar ortogonal aos dois orbitais envolvidos na formação da ligação. Mas, para isso, ele terá de se concentrar no sentido oposto ao de aproximação do átomo de F, enquanto que o orbital “ p_z ” do Xe envolvido na ligação, ao contrário, terá de se concentrar no mesmo sentido de aproximação do átomo de F. Ou seja, os orbitais “ p_z ” do Xe se transformam em orbitais lobos apontando em sentidos opostos, como mostrado na **Figura 16.28**. Essa mudança de caráter e de reorientação dos orbitais GVB do Xe terá de acontecer independentemente da forma inicial dos orbitais “ p_z ”.

A literatura sobre os compostos de gases nobres é bastante escassa, além de se concentrar no elemento Xe, já que o Rn, por ser radioativo, é de mais difícil manuseio. O tipo de discussão que acabamos de fazer, você não encontrará em livro algum. Entretanto, existem alguns poucos livros que discutem a formação desses compostos, adotando um outro procedimento, que descreverei brevemente, para concluir esta seção. Nesse tratamento alternativo, considera-se que as ligações químicas nessas moléculas resultam de um processo de “transferência de carga”, o que implica, portanto, que as ligações têm “caráter iônico”.

A formação dessas moléculas via processo de transferência de carga pode ser dividida em várias etapas: a) um átomo do gás nobre é ionizado, dando origem ao íon Xe^+ e, recebendo, para isso, uma quantidade de energia igual ao seu potencial de ionização; b) o elétron removido do gás nobre é capturado pelo átomo de flúor, dando origem ao íon fluoreto (F^-) e liberando uma quantidade de energia igual à afinidade eletrônica do flúor; c) os íons Xe^+ e F^- dão origem à espécie Xe^+F^- , estabilizada somente pelo potencial de atração eletrostática, dado pelo produto das cargas (+1 no Xe^+ e -1 no F^-) dividido pela distância entre os íons, R.

Essas várias etapas podem ser representadas por equações químicas, a partir das quais um balanço de energia nos permitirá concluir se a espécie iônica será mais ou menos estável do que os átomos isolados. Nas equações a seguir, X e F representam a energia de um átomo do gás nobre e do flúor, respectivamente, PI e AE o potencial de ionização e a afinidade eletrônica. A parcela EAE(R) representa a energia de atração eletrostática que, como você sabe, depende da distância R entre os íons:



Somando as equações e fazendo as devidas transposições e cancelamentos (lembre-se de que as equações químicas podem ser tratadas como equações matemáticas), obtemos a seguinte expressão, para a energia relativa da espécie X^+F^- :

$$X^+F^- - [X + F] = PI(X) - AE(F) - EAE(R) \quad (1).$$

A espécie X^+F^- será formada apenas se a sua energia for menor do que a soma das energias dos átomos neutros separados, isto é, se $\Delta E = X^+F^- - [X + F] < 0$. Na **Tabela 16.2** estão os resultados obtidos após substituímos os valores apropriados, para cada um dos gases nobres, na expressão (1).

Tabela 16.2: Energia de ligação relativa das moléculas de X^+F^-

X	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
ΔE (eV)	10,1	7,95	4,04	2,82	1,45	0,08

A conclusão que podemos tirar dos resultados da Tabela 16.2 é que nenhuma das moléculas X^+F^- será formada, o que está em acordo com a nossa análise anterior.

O processo de formação da espécie X^+F^- , já descrito, pode ser também representado por meio de diagramas GVB, da seguinte maneira:

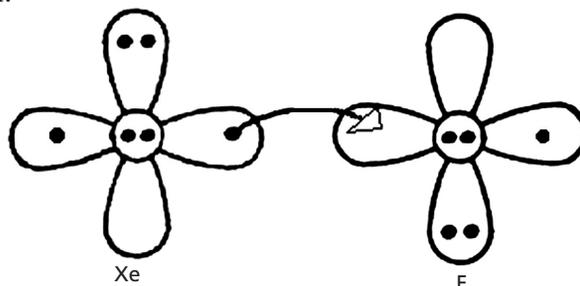


Figura 16.32: Processo de formação da espécie Xe^+F^- por transferência de elétrons.

Para formar uma segunda ligação, fica difícil imaginar a transferência do outro elétron “ p_z ” do Xe para um segundo átomo de flúor, para dar origem à espécie $F^-Xe^+F^-$. A transferência do segundo elétron custaria muita energia. Entretanto, repare que após a transferência de um dos elétrons, o Xe^+ pode usar o elétron que ficou desemparelhado para formar uma ligação com um segundo átomo de flúor, mas, desta feita, uma ligação covalente. Nesse caso, realizados os cálculos, a previsão é de que as moléculas de XeF_2 e RnF_2 poderiam ser formadas.

Embora as duas análises utilizadas prevejam corretamente a formação das moléculas de XeF_2 e RnF_2 , elas fornecem uma descrição bastante diferente das ligações químicas. O modelo de transferência de elétrons, tal como descrito, sugere que uma das ligações é de origem puramente eletrostática, enquanto que a outra é de origem covalente. Creio que você irá concordar comigo que isso não faz o menor sentido.

Para resolver essa situação desconfortável, os autores que usam esse tipo de descrição consideram que, na verdade, existem duas maneiras equivalentes de se escrever a estrutura química dessas moléculas. Tomando a molécula de XeF_2 como exemplo, nós poderíamos escrever $F-Xe^+F^-$ ou F^-Xe^+-F . Assim, segundo o modelo de transferência de carga, a estrutura química dessas moléculas seria uma combinação daquelas duas estruturas, e cada ligação teria 50% de caráter iônico e 50% de caráter covalente. Complicado e desnecessário, não é?

MOLÉCULAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO

A química dos metais de transição é de rara beleza, tamanha a diversidade de compostos que eles podem formar. Não tenho tempo, nem espaço, para tratar desse tópico com a profundidade que ele merece, mas, ao longo do curso, teremos oportunidade de discutir os diferentes aspectos da química desses elementos.

A diferença fundamental entre a química dos demais elementos (veja **Figura 13.1**) e a dos elementos de transição reside no fato de que estes últimos possuem elétrons em orbitais do tipo *d* e/ou *f* nas suas camadas de valência. Isso lhes permite fazer não só um número maior de ligações, já que mais elétrons podem ser acomodados nesses orbitais, como também formar moléculas com as mais variadas estruturas, por conta das diferentes orientações espaciais dos orbitais *d* e *f*.

Antes de iniciarmos o estudo das moléculas de metais de transição, vamos relembrar duas características importantes desses elementos, que nos permitirão prever os orbitais do metal que serão preferencialmente usados na formação das ligações químicas e o caráter dessas ligações. É evidente que todo o conhecimento que você já adquiriu sobre os efeitos que favorecem e desfavorecem a formação de uma molécula será também usado na análise dos compostos de metais de transição.

Segundo os dados da **Tabela 15.2**, a eletronegatividade dos elementos de transição varia entre 1,1 (La) e 1,9 (Au), e só é maior do que a dos metais alcalinos e a de alguns dos metais alcalino-terrosos. Portanto, podemos prever que os elementos de transição farão ligações covalentes preferencialmente polarizadas na direção do outro átomo envolvido na ligação. Além disso, é importante relembrar que os orbitais $(n-1)d$ são bem mais compactos do que os orbitais *ns* (**Figura 16.3**). Isso nos permite prever que os elementos de transição irão usar preferencialmente os orbitais *ns* para formar ligações com átomos contendo elétrons em orbitais mais difusos, já que assim os átomos não precisarão se aproximar muito para que seus orbitais se entrossem. Por outro lado, os orbitais $(n-1)d$ serão preferencialmente usados para formar ligações com átomos contendo elétrons em orbitais mais compactos.

Para ilustrar a química dos metais de transição, vamos examinar compostos formados pelo elemento titânio (Ti [] $4s^2 3d^2$), com somente dois elétrons de valência do tipo *d*. Se você não se lembra da representação angular dos orbitais *d*, sugiro uma rápida releitura da seção “Representação gráfica dos orbitais atômicos”, da Aula 10.

A química dos elementos do grupo do titânio

Vejamos como a química desses elementos pode ser entendida a partir das características dos seus orbitais de valência. Os elementos desse grupo têm configuração eletrônica [] $ns^2 (n-1)d^2$, sendo a do Ti $4s^2 3d^2$. Você já sabe que, se colocarmos os dois elétrons d em orbitais $3d$ diferentes, a energia do átomo será menor. Além disso, como os orbitais d são todos ortogonais, a configuração mais estável será aquela em que os dois elétrons d têm o mesmo *spin*. Portanto, o estado fundamental do átomo será X^3F .

Antes de tudo, uma pergunta: quais dos cinco orbitais $3d$ do átomo de Ti irão participar de ligações covalentes? Bem, no átomo isolado não importa onde colocamos os elétrons, já que os orbitais $3d$ são todos degenerados. Além disso, para o átomo isolado não há nenhuma orientação espacial preferencial. Logo, não há como distinguir os orbitais $3d$ pela sua orientação espacial. Entretanto, ao aproximarmos do Ti um segundo átomo, a interação entre eles, ao longo da direção de aproximação, nos permite definir uma orientação para todos os orbitais. Por exemplo, se tomarmos a direção de aproximação coincidente com a direção OZ, poderemos imediatamente definir a orientação do orbital $3d_{z^2}$ e, a partir dela, a orientação de todos os demais orbitais.

Tudo bem, mas dentre os orbitais $3d$, quais serão usados para formar as ligações? Bem, isso vai depender do outro átomo, mas, como critério inicial, podemos considerar que o Ti usará os orbitais d que melhor se entrosarem com os orbitais dos outros átomos. Creio que tudo isso ficará mais claro com alguns exemplos.

As moléculas de TiH e TiH₂

Vamos começar pela molécula mais simples possível, a de TiH. Como o orbital $1s_H$ é bem compacto, o átomo de hidrogênio terá de se aproximar bastante do átomo de Ti para que haja um bom entrosamento entre seus orbitais. É claro que o átomo de hidrogênio pode se aproximar ao longo de qualquer direção, mas o melhor entrosamento será com o orbital $3d_{z^2}$. Você concorda com isso? Vejamos.

Na **Figura 16.33** são mostrados os diagramas de contorno de três dos cinco orbitais $3d$. Lembre-se de que, segundo nossa convenção, as linhas cheias correspondem a valores positivos da função de onda, enquanto que as tracejadas correspondem a valores negativos.

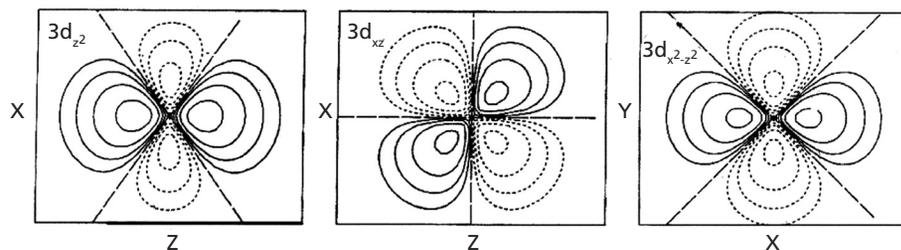


Figura 16.33: Diagramas de contorno para orbitais $3d$.

Agora, preste bastante atenção. Os dois primeiros orbitais estão representados no plano XZ, enquanto o último está no plano XY. Assim, se considerarmos que o átomo de hidrogênio se aproxima ao longo da direção OZ, o orbital $1s_H$, que é sempre positivo, irá se entrosar muito bem com o orbital $3d_{z^2}$ numa região onde a função de onda é também sempre positiva. Entretanto, no caso do orbital $3d_{xz}$, o orbital $1s_H$ se entrosa igualmente com uma região positiva e outra negativa do orbital do Ti. Qual a consequência disso?

A **Figura 16.34** ilustra o entrosamento entre os orbitais $3d_{xz}$ do titânio e os $1s$ do hidrogênio. A “área” sombreada é a medida do entrosamento entre os dois orbitais. Porém, não esqueça que essas figuras são representações de funções matemáticas (os orbitais atômicos), que podem ser positivas e negativas. Para calcularmos o valor da “área” de entrosamento, temos de tomar o produto das funções $1s$ e $3d_{xz}$. Mas, como você pode ver na **Figura 16.34**, a área total, ou seja, a soma das duas áreas sombreadas, é igual a zero!

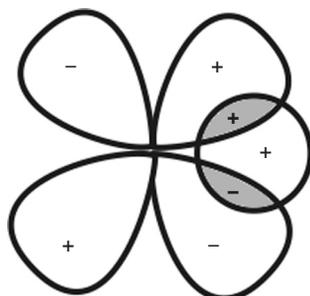


Figura 16.34: Entrosamento entre orbitais do tipo s e $3d_{xz}$.

Como consequência, a ligação Ti-H não se forma pelo entrosamento desses dois orbitais. A conclusão seria a mesma para o caso do orbital $3d_{yz}$. Vejamos o que aconteceria se usássemos o orbital $3d_{x^2-y^2}$, o terceiro da **Figura 16.33**. Nesse caso, a direção de aproximação do átomo de hidrogênio (OZ) é perpendicular ao plano da página, e o orbital $1s_H$ se entrosará simultaneamente (e igualmente) com os ramos positivos e negativos do orbital $3d_{x^2-y^2}$. Conclusão: não haverá formação de ligação com esse orbital. O mesmo acontece no caso do orbital $3d_{xy}$.

Mas espere um instante. Será que o átomo de hidrogênio não poderia se aproximar, assim, meio de lado, de maneira que o orbital $1s_H$ se entrosasse somente com um dos ramos positivos dos orbitais $3d_{xz}$ ($3d_{yz}$) ou $3d_{x^2-y^2}$ ($3d_{xy}$)? Claro que pode. O átomo de hidrogênio pode se aproximar de qualquer direção. Entretanto, a melhor situação possível é aquela definida pelo entrosamento entre os orbitais $3d_{z^2}$ e $1s_H$ ao longo da direção OZ. Embora o processo de formação da ligação seja dinâmico, os átomos sempre se combinam de maneira a produzir a molécula mais estável possível. Em resumo: a ligação química na molécula de Ti-H é formada essencialmente pelos orbitais $3d_{z^2}$ e $1s_H$. O diagrama GVB para essa molécula é mostrado na **Figura 16.35**. Para não congestionar o diagrama, somente os orbitais envolvidos na ligação são mostrados.

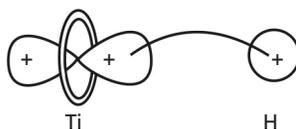


Figura 16.35: Ligação σ na molécula de Ti-H.

Como você já sabe, o diagrama GVB é uma proposta de estrutura química para a molécula. Definido o diagrama, temos de fazer os cálculos para ver como os *orbitais atômicos* se modificam para melhor descrever o novo ambiente químico, ou seja, *a molécula*. Os orbitais GVB otimizados para a ligação σ (Ti-H) são mostrados na **Figura 16.36**. Ótimo, vamos em frente. Que tal examinarmos a molécula de TiH_2 ?

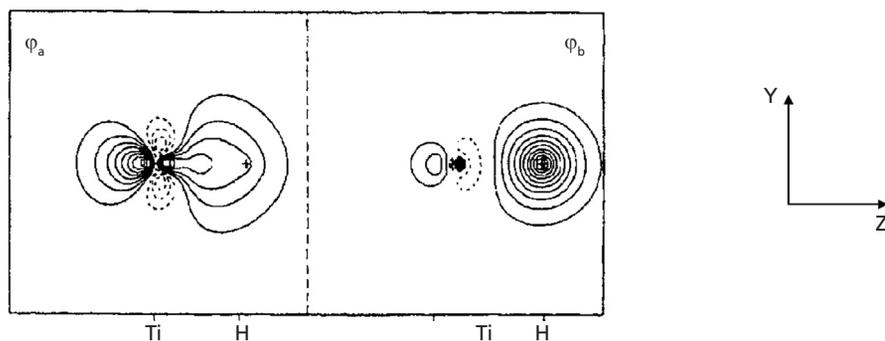


Figura 16.36: Orbitais GVB para a molécula de TiH.

Para formar a molécula de TiH_2 , um outro orbital $3d$ do titânio terá de ser usado. Porém, acabamos de ver que os outros orbitais $3d$ não são bons para formar ligação com um átomo de hidrogênio. Bem, mas agora o segundo átomo de hidrogênio não vai poder se aproximar ao longo da direção OZ , mesmo porque o orbital $3d_{z^2}$ já foi usado para formar a molécula de TiH . A saída é imaginar que a segunda ligação seja formada com orbital $3d_{xz}$ (ou $3d_{yz}$) do titânio. Nesse caso, a melhor forma de aproximação do segundo átomo seria realmente aquela em que seu orbital só se entrosasse com um dos ramos positivos do orbital $3d_{xz}$.

ATIVIDADE



9. Estrutura molecular do TiH_2

Com base no que você aprendeu sobre a estrutura química da molécula de TiH , faça uma previsão sobre a estrutura molecular do TiH_2 .

RESPOSTA COMENTADA

Supondo que a segunda ligação envolva o orbital $3d_{xz}$ do titânio, o melhor entrosamento se dará quando o átomo de hidrogênio se aproximar ao longo da direção de máxima amplitude daquele orbital (ver **Figura 16.33**). Se o orbital do hidrogênio se entrosar com o ramo positivo superior, o ângulo da ligação será de 45° , ou de 135° , caso o entrosamento seja feito com o ramo positivo inferior do orbital $3d_{xz}$. A segunda hipótese é a mais provável, já que um ângulo de 45° propiciaria o entrosamento entre os orbitais envolvidos nas diferentes ligações Ti-H, o que violaria o princípio da exclusão de Pauli.

Só tem um problema com essa hipótese, sabe qual é? Isso mesmo. As duas ligações Ti-H seriam diferentes, já que o entrosamento entre o orbital $1s_H$ e o orbital $3d_{z^2}$ é bastante diferente do que aquele com os orbitais $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$. E não faz sentido as duas ligações serem diferentes, você concorda?

Quais as alternativas? Bem, se as ligações têm de ser iguais, uma possibilidade seria considerar que as ligações químicas, na molécula de TiH_2 , envolvam os orbitais $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$. A molécula continuaria angular, mas a ligação Ti-H seria mais fraca do que na molécula de TiH. Tudo bem, mas se imaginarmos o processo de formação da molécula de TiH_2 a partir de $TiH + H$, o orbital σ (**Figura 16.36**) teria de ser profundamente alterado, para se transformar em algo parecido com um orbital $3d_{xz}$, por exemplo.

Mas, nesse caso, não seria mais razoável tentar transformar os outros orbitais $3d$ ainda não envolvidos em nenhuma ligação? Boa idéia, mas transformá-los em quê? Ora, em um outro orbital, do tipo $3d_{z^2}$, para que as ligações Ti-H possam ser iguais. E isso é possível? Sim, é possível. Veja só. Se fizermos a seguinte combinação,

$$\sqrt{\frac{2}{3}} 3d_{xz} + \frac{1}{\sqrt{3}} 3d_{x^2-y^2}$$

obteremos um novo orbital do tipo $3d_{z^2}$, conforme mostrado na **Figura 16.37**. Incrível, não é?

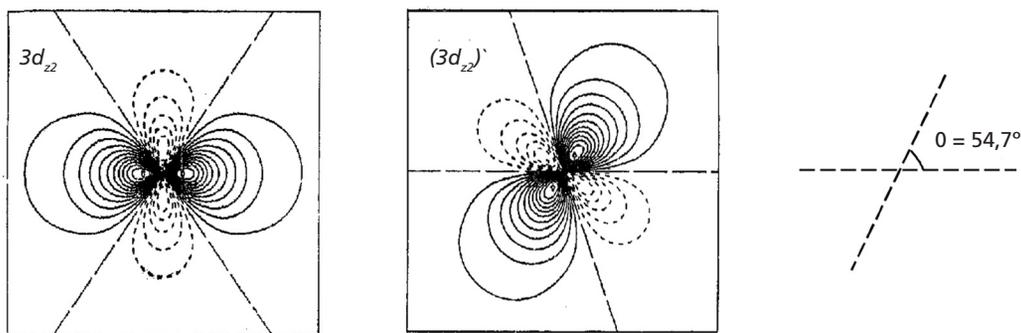


Figura 16.37: Orbitais $3d_{z^2}$ e $(3d_{z^2})'$ do átomo de Ti.

O ângulo entre as direções de máxima amplitude dos orbitais $3d_{z^2}$ e $(3d_{z^2})'$ é de $54,7^\circ$. De acordo com a Atividade 9, esse resultado sugere uma molécula de TiH_2 angular, com um ângulo de ligação da ordem de $125,3^\circ$.

Muito interessante, mas esse tipo de análise difere de tudo que fizemos anteriormente. Jamais impusemos, *a priori*, a forma dos orbitais que participam das ligações. Eles sempre foram obtidos a partir do cálculo da função GVB, por meio de um processo que determina qual a forma “ótima” dos orbitais atômicos na molécula. É verdade, mas a discussão do parágrafo anterior teve como único objetivo mostrar que é possível obter, da combinação de dois orbitais $3d$, um outro do tipo $3d_{z^2}$. Assim, o aparecimento de um segundo orbital do tipo $3d_{z^2}$ no cálculo da função GVB não vai lhe parecer um passe de mágica.

Mágicas à parte, os cálculos GVB revelam que a molécula é angular, com um ângulo de ligação de $\cong 140^\circ$, e que as duas ligações Ti-H são formadas por dois orbitais do tipo $3d_{z^2}$. O ângulo de ligação é um pouco maior do que o sugerido pelo diagrama GVB ($125,3^\circ$), mas isso se deve ao fato de que, durante o processo de otimização, os orbitais se reorientam de forma a minimizar o entrosamento entre aqueles envolvidos nas diferentes ligações Ti-H. Não existem estudos experimentais detalhados dessa molécula, mas seu espectro experimental é condizente com uma estrutura angular, e a estimativa experimental para o ângulo de ligação é de $145 \pm 5^\circ$.

As moléculas de TiCl e TiCl₂

Vejamos, agora, como as estruturas molecular e química dos compostos de metais de transição podem variar bastante em função do tipo de átomo ao qual esses elementos se ligam. Para ilustrar essa dependência, vamos examinar as moléculas de TiCl e TiCl₂. Com base no que acabamos de aprender, ao examinar as moléculas de TiH e TiH₂, que previsões poderíamos fazer para as moléculas de TiCl e TiCl₂?

O primeiro ponto a considerar é que o orbital de valência $3p$ do átomo de Cl é bem mais difuso do que o orbital $1s$ do hidrogênio. Por outro lado, a carga nuclear do Cl é bem maior do que o do hidrogênio. Embora seu orbital $3p$ seja difuso, o átomo de Cl terá de se aproximar bastante do átomo de Ti (não tanto quanto um átomo de hidrogênio) para que haja um bom entrosamento com o orbital $3d$ do Ti, que é bastante compacto. Entretanto, essa aproximação deve ser dificultada pela maior carga nuclear do Cl.

Contudo, esse problema de maior repulsão nuclear poderia ser evitado se a ligação com o Cl se desse por meio do orbital $4s$ do Ti, que é bem mais difuso do que o $3p$ do Cl. Porém, em princípio, o orbital $4s$ do Ti está duplamente ocupado, não é? Mas o que você esperaria de um cálculo GVB para o átomo de Ti? Que esses dois elétrons passassem a ocupar dois orbitais lobos, formados pela combinação $4s \pm \lambda 4p$, e apontando em sentidos opostos, não é? Pois é isso mesmo o que acontece. Lembre-se de que esses orbitais lobos são mais apropriados para formar ligações do que um orbital s , já que eles concentram muito mais densidade eletrônica na região internuclear.

Podemos, então, propor duas estruturas químicas para a molécula de TiCl e determinar, por cálculos GVB, qual delas é a mais estável. A primeira estrutura envolveria uma ligação entre os orbitais $3p(\text{Cl})$ e $3d_{z^2}(\text{Ti})$, enquanto na segunda estrutura a ligação seria com um orbital lobo do Ti. Feitas as contas, a segunda estrutura resulta muito mais estável. O digrama GVB da molécula é mostrado na **Figura 16.38**.



Figura 16.38: Diagrama GVB para a molécula de TiCl.



ATIVIDADE

10. Comprimentos relativos de ligação

Com base na discussão anterior, qual das ligações seria a mais curta: Ti-H ou Ti-Cl? Por quê?

RESPOSTA COMENTADA

A ligação Ti-H deverá ser bem mais curta, já que os dois orbitais envolvidos são bem mais compactos do que aqueles da ligação Ti-Cl. As estimativas são: Ti-H ($R_e = 1,937 \text{ \AA}$) e Ti-Cl ($R_e = 2,380 \text{ \AA}$).

Esse resultado nos leva imediatamente a concluir que, diferentemente da molécula de TiH_2 , a molécula de TiCl_2 será *linear*. O diagrama GVB e os orbitais otimizados para a molécula de TiCl_2 estão mostrados na Figura 16.39.

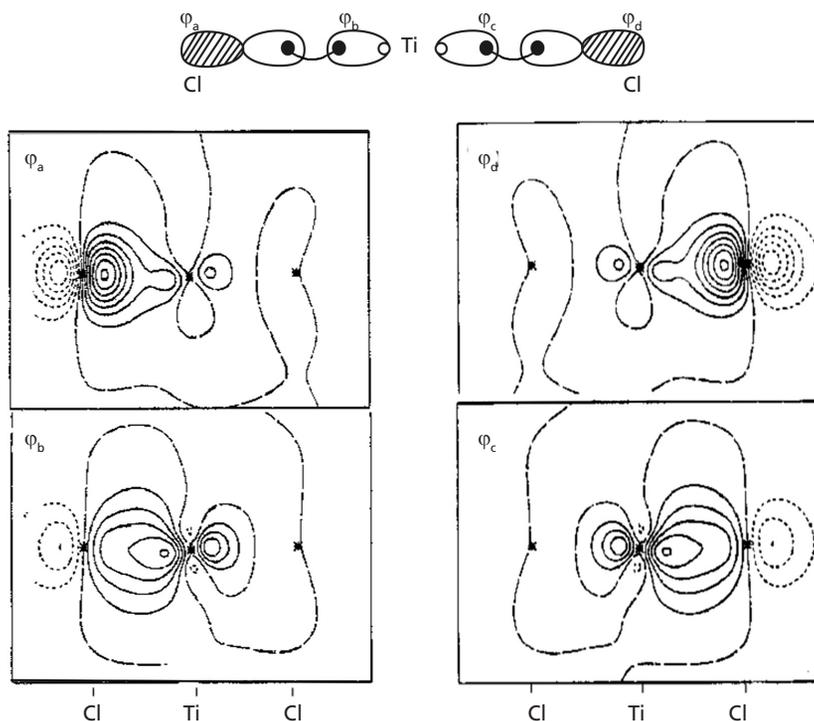


Figura 16.39: Diagrama e orbitais GVB da molécula de TiCl_2 .

**ATIVIDADE****11. Estruturas molecular e química do TiH_2Cl_2**

Que previsões poderiam ser feitas sobre a estrutura química e molecular da substância TiH_2Cl_2 ?

RESPOSTA COMENTADA

De acordo com o que foi visto anteriormente, o Ti usaria orbitais do tipo $3d_{z^2}$ para fazer as ligações com os átomos de hidrogênio e orbitais lobos, do tipo sp , para as ligações com os átomos de cloro. Porém, seria difícil acomodar os cinco átomos em um mesmo plano, tendo de manter ortogonais os orbitais envolvidos nas diferentes ligações. Por conta disso, a molécula deverá assumir uma geometria piramidal. Entretanto, para se reorientarem no espaço, os orbitais $3d_{z^2}$ e sp terão de mudar de caráter. Assim, as ligações Ti-H vão adquirir algum caráter sp , enquanto que as ligações Ti-Cl passarão a apresentar algum caráter d . As ligações Ti-H serão mais curtas do que as ligações Ti-Cl, e o ângulo ClTiCl deverá ser maior do que o ângulo HTiH , para evitar o entrosamento entre os orbitais dos dois átomos de cloro.

A molécula de TiCl_2CH_2

Para ilustrar a grande variedade de tipos de ligação que os elementos de transição podem fazer, vamos finalizar esta aula examinando a molécula de TiCl_2CH_2 . Podemos imaginar a molécula sendo formada pela reação entre TiCl_2 e CH_2 . Os diagramas GVB para essas duas moléculas são mostrados nas Figuras 16.39 e 16.12, respectivamente. Supondo a aproximação ao longo da direção OZ, podemos prever

a formação de duas ligações entre os átomos de Ti e C. Uma delas envolveria o orbital lobo do C e o $3d_{z^2}$ do Ti, enquanto que a outra seria formada pelos orbitais $2p_y$ (C) e $3d_{yz}$ (Ti).

O diagrama e os orbitais GVB da molécula são mostrados na **Figura 16.40**. Para não congestionar o diagrama, só são mostrados os orbitais das ligações Ti-C.

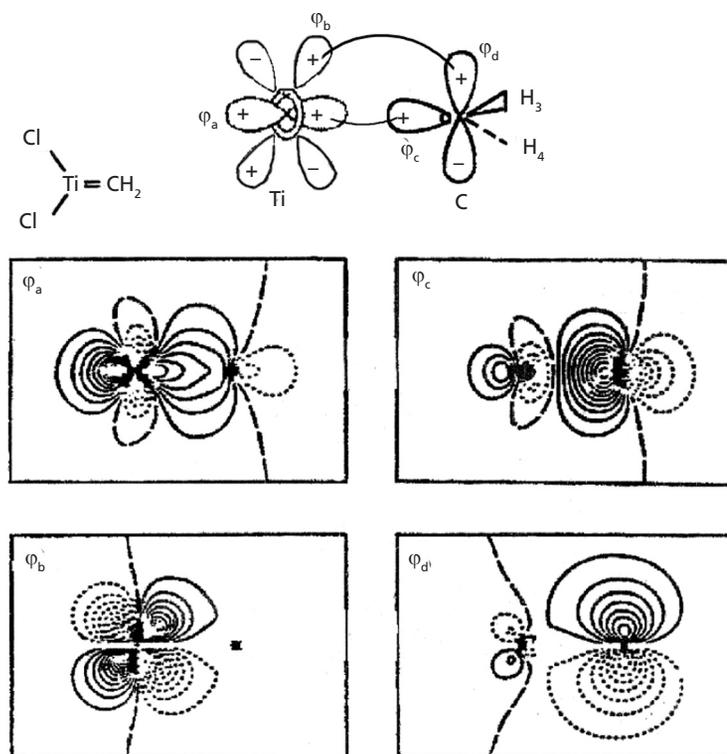


Figura 16.40: Diagrama e orbitais GVB para a molécula de TiCl_2CH_2 .

Compostos que possuem uma ligação química entre um átomo de C e um metal de transição são comumente chamados de organometálicos. Compostos organometálicos de Ti (e também de Cr e Zr) têm importante aplicação industrial como catalisadores em reações de polimerização de olefinas (catalisador de Ziegler-Natta). Voltaremos a falar sobre esses compostos na disciplina Química IX.

A química dos metais de transição não se limita aos tipos de compostos que acabamos de estudar. Lembre-se de que ainda existem orbitais $3d$ vazios do Ti que podem ser usados para formar ligações covalentes dativas, como no caso do CO. No outro extremo da tabela,

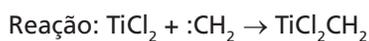
teríamos o elemento Pt ($[] 5d^9 6s^1$), que pode formar várias ligações covalentes normais. Toda essa variedade de compostos dos elementos de transição será estudada mais adiante, quando abordarmos o tópico de *química dos compostos de coordenação*.

ATIVIDADE FINAL



Estrutura molecular da substância $TiCl_2CH_2$

Que previsões poderiam ser feitas sobre a estrutura molecular dessa substância a partir dos diagramas GVB dos reagentes?



RESPOSTA COMENTADA

Para evitar que os orbitais das ligações Ti-C se entrossem com aqueles das ligações Ti-Cl, o ângulo da ligação ClTiCl diminuirá, e os átomos de cloro se moverão na direção oposta àquela de aproximação da molécula de CH_2 . Da mesma forma, o ângulo HCH deverá diminuir, para evitar o entrosamento entre os orbitais das ligações Ti-C e C-H. A molécula será planar.

RESUMO

Nesta aula, estendemos o uso do modelo GVB, introduzido nas aulas anteriores, ao estudo de moléculas poliatômicas. Diante da impossibilidade de examinar milhões de diferentes moléculas, adotamos uma estratégia similar à da aula anterior. Seleccionamos algumas classes especiais de moléculas, de forma a ilustrar como o modelo GVB pode ser empregado na investigação das propriedades de moléculas poliatômicas. Dentre as classes seleccionadas, a mais simples é a das moléculas formadas por um elemento qualquer, X, e tantos átomos de hidrogênio quantos a valência do elemento X permitir: XH_n . Em seguida, examinamos uma classe de substâncias cujas moléculas são formadas somente por átomos de carbono e de hidrogênio, genericamente chamadas de *hidrocarbonetos*. Em seguida, redefinimos *valência* de uma forma mais apropriada para entender a formação das mais variadas formas de moléculas, inclusive as de gases nobres. Finalmente, examinamos a ligação química em compostos de metais de transição.

Química I

Referências

Aula 11

KARPLUS, M.; PORTER, R. N. *Atoms and molecules*. New York: W. A. Benjamin, 1970.

PAULING, L.; WILSON, E. B. *Introduction to quantum mechanics*. New York: McGraw-Hill, 1935.

Aula 12

RUSSELL, John B. *Química geral*. São Paulo: Makron Books, 1994.

Aula 13

RUSSELL, John B. *Química geral*. São Paulo: Makron Books, 1994.

Aula 14

BATES, D.R.; LEDSHAM, K.; STEWART, A.L. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, v. 246, n. 215, 1953.

GODDARD, W. A.; DUNNING JR, T. H.; HUNT, W. J.; HAY, P. J. *Acc. Chem. Res.*, v. 6, n. 368, 1973.

SLATER, J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*. New York: McGraw-Hill, 1963. v. 1.

Aula 15

BLINT, R. J.; GODDARD, W. A.; LADNER, R.C.; PALKE, W. E. A new type of wavefunction for BH. *Chem. Phys. Lett.*, v. 5, n. 302, 1970.

NASCIMENTO, M. A. Chaer. A função de onda GVB e a natureza da ligação química. In: MORGON, Nelson H.; COUTINHO, Kaline. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

PAULING, L. *The Nature of chemical bond*. 3rd. ed. New York: Cornell University Press, 1960.

RESNICK, R.; HALLIDAY, D. *Fundamentals of physics*. New York: John Wiley, 1965.

NASCIMENTO, Marco Antonio Chaer. A função de onda Generalized Valence Bond (GVB) e a natureza da ligação química. In: MORGON, Nelson H.; COUTINHO, Kaline (Ed.). *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. Cap. 7.



UENF
Universidade Estadual
do Norte Fluminense



Universidade Federal Fluminense



SECRETARIA DE
CIÊNCIA E TECNOLOGIA



Ministério
da Educação

