


**2.3.** Apenas uma das seguintes frases está correcta para o magnésio,  ${}_{12}\text{Mg}$ . Indique qual, justificando.

- a) A configuração eletrónica tanto pode ser  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  como  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^1$ , porque a orbital  $3s$  tem a mesma energia que a orbital  $3p$ .

Tratando-se de um átomo polieletrónico as orbitais  $3p$  têm uma energia superior à orbital  $3s$ .

Assim, e de acordo com o princípio da energia mínima, a orbital  $3s$  deve ser totalmente preenchida antes que se coloquem electrões numa orbital  $3p$  visto que a diferença de energia entre as duas é superior à energia de emparelhamento dos electrões na orbital  $3s$ .

- b) O átomo de magnésio isolado é diamagnético (não tem electrões desemparelhados). 
- c) A energia dos electrões  $1s$  é  $-13.6 \text{ eV}$  tal como calculada para o átomo de H.

$$E_n = -\frac{me^4}{8\pi\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \qquad E_{n,l} = -\frac{\mu e^4}{8\pi\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z_{ef}^2}{n^2}$$

- d) Os dois electrões de maior número quântico principal têm o mesmo spin.

Pelo princípio de exclusão de Pauli, os dois electrões  $3s$  não poderão ser caracterizados pelos mesmos 4 números quânticos. Uma vez que ambos pertencem à mesma orbital (igual  $n$ ,  $l$  e  $m_l$ ), o nº quântico  $m_s$  terá que ser diferente.

**2.6.** Os seguintes números quânticos caracterizam os electrões de valência de um dado átomo.

Identifique o elemento, e diga se ele se apresenta no estado fundamental ou num estado excitado.

Justifique as respostas.

Electrão	n	l	ml	ms
1	3	2	1	+ ½
2	3	2	2	- ½
3	4	0	0	+ ½
4	4	0	0	- ½

Os electrões 1 a 4 são electrões 3d (n=3; l=2) e 4s (n=4; l=0) pelo que a configuração electrónica completa será:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$  que corresponde ao elemento de número atómico 22.

Consultando a Tabela Periódica verifica-se que é o Titânio (Ti).

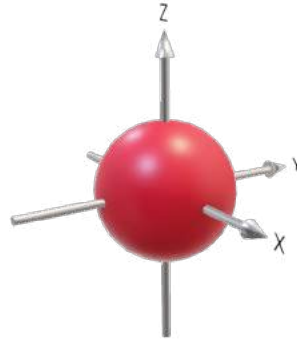
A configuração dada corresponde a um estado excitado, pois não é obedecida a 1ª regra de Hund: no estado fundamental, os electrões 3d deveriam apresentar o mesmo número quântico de spin, tal como se apresenta no quadro seguinte:

Electrão	n	l	ml	ms
1	3	2	1	+ ½
2	3	2	2	<b>+ ½</b>
3	4	0	0	+ ½
4	4	0	0	- ½

I. Dê exemplos de:

a) Orbitais atômicas de simetria esférica.

*orbitais s*

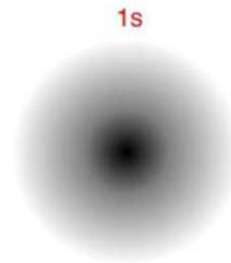


b) Subníveis que contenham apenas duas orbitais.

-----

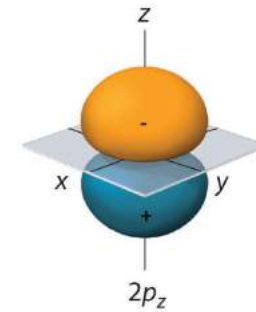
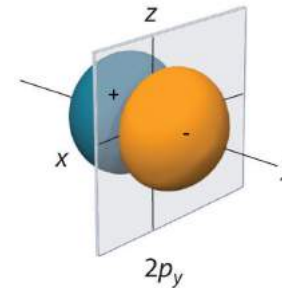
c) Orbitais que não apresentem nodos.

*orbital 1s*



d) Duas orbitais de um mesmo átomo com raios muito semelhantes.

*orbitais p*



e) Orbitais degeneradas no átomo de hidrogénio que não o sejam num átomo polieletrónico.

*orbitais s e p, ...*

II. Os seguintes números quânticos caracterizam um dos eletrões  $3p$  do átomo de alumínio,  ${}_{13}\text{Al}$ : (escolha a opção correcta)

a)  $n = 3, l = 0, m_l = -1, m_s = +1/2$

b)  $n = 3, l = 1, m_l = -1, m_s = +1/2$  ✓

c)  $n = 3, l = 2, m_l = -1, m_s = -1/2$

d)  $n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = -1/2$

e)  $n = 3, l = 2, m_l = 0, m_s = -1/2$

f)  $n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = +1/2$

III. Quais dos seguintes conjuntos de números quânticos são **inaceitáveis** para descrever um elétron num átomo?

a) (2,2,-1,+1/2)

$$l = 0, 1, 2, \dots n-1$$

b) (6,0,0,-1/2)

c) (3,2,3,+1/2)

$$m_l = -l, -l+1, -l+2, \dots 0, \dots +l$$

d) (4,2,-1,1)

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

e) (1,0,-1,+1/2)

$$m_l = -l, -l+1, -l+2, \dots 0, \dots +l$$

f) (3,0,0,+1/2)

g) (4,3,-2,+1/2)

1 – As orbitais atómicas são organizadas em Grupos de Slater

(1s) (2s 2p) (3s 3p) (3d) (4s 4p) (4d) (4f) (5s 5p) ...

2 – O Coeficiente de Blindagem,  $S$ , é a soma das seguintes contribuições:

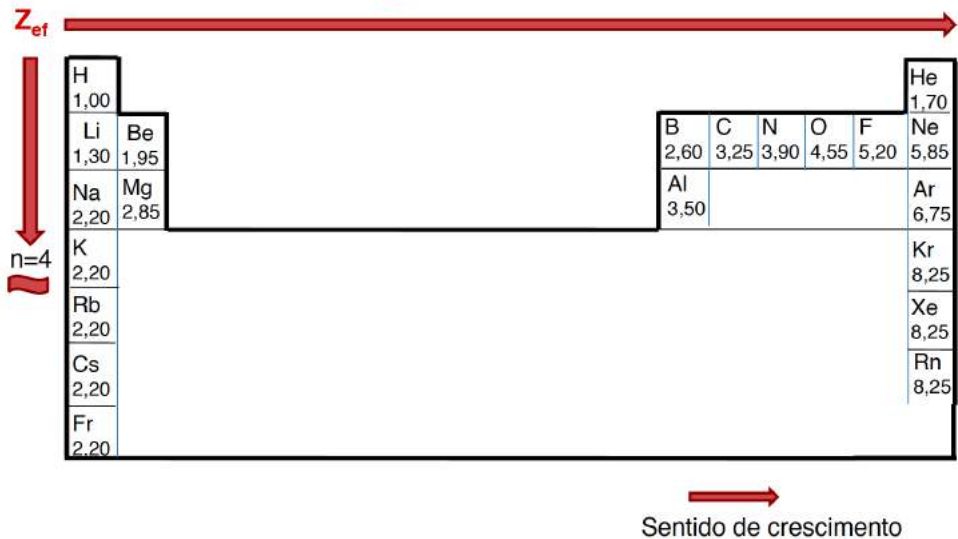
- i) 0 por cada electrão em Grupos de Slater exteriores ao grupo do electrão a que se refere o cálculo
- ii) 0.35 por cada electrão no mesmo Grupo de Slater, exceto no 1º grupo (1s) em que a contribuição é de 0.30
- iii) Se o electrão a que se refere o cálculo for um electrão s ou p:
  - 0.85 por cada electrão com  $n$  inferior em uma unidade ao do electrão a que se refere o cálculo
  - 1.0 por cada um dos restantes electrões interiores
- iv) Se o electrão a que se refere o cálculo for um electrão d ou f, 1.0 por cada electrão em Grupos de Slater interiores

$$r \propto \frac{n^2}{Z_{ef}}$$

$$E_i \propto \frac{Z_{ef}^2}{n^2}$$

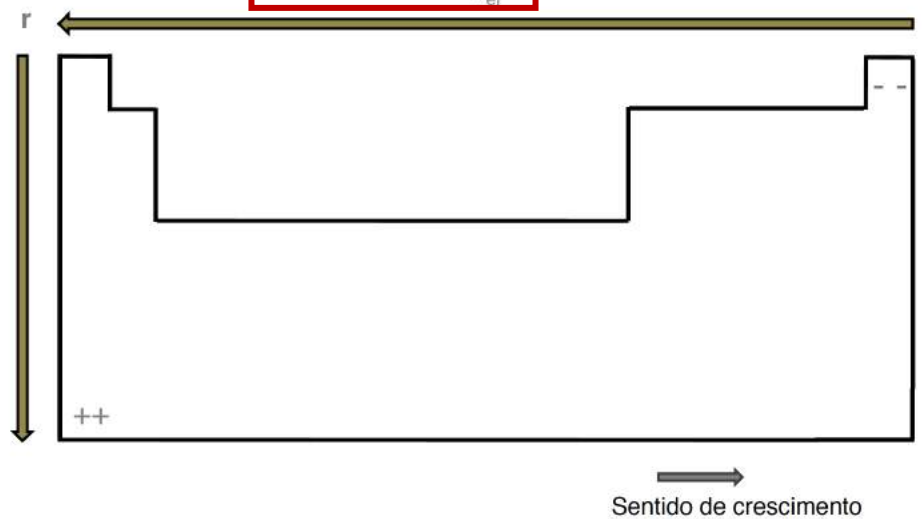
$$E_a(X) = E_i^1(X^{-1})$$

$$Z_{ef} = Z - S$$

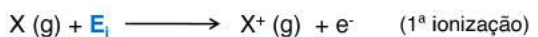


### Raio Atómico - r

$$r = \text{Constante} \times \frac{n^2}{Z_{ef}}$$

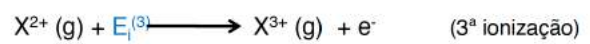
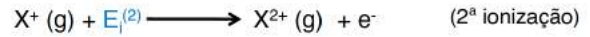
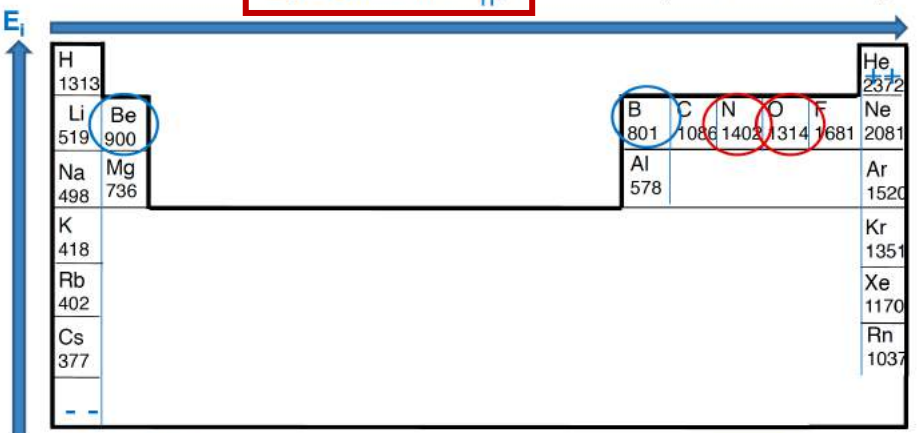


### Energia de Ionização



$$E_i = \text{Constante} \times \frac{Z_{ef}^2}{n^2}$$

(Valores em kJ mol<sup>-1</sup>)



### Outros factores:

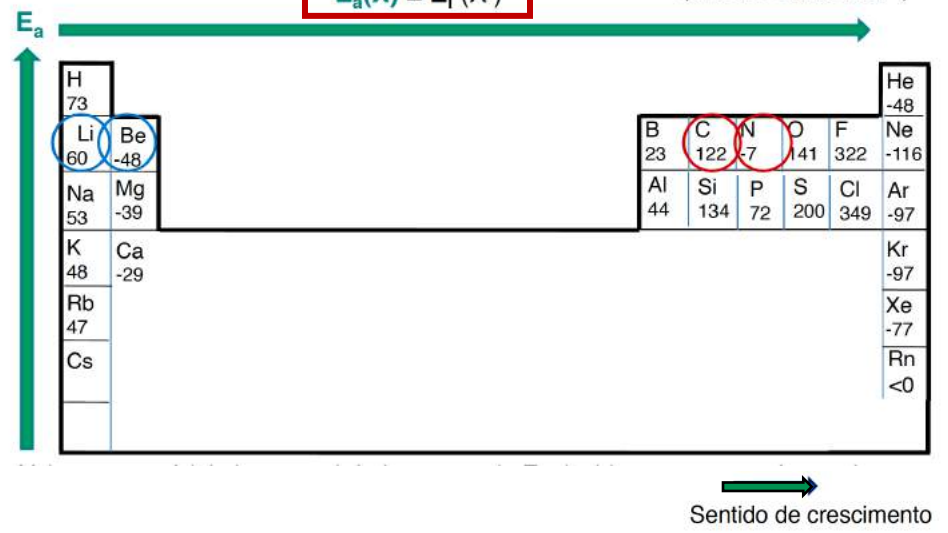
- Tipo de orbital
- Grau de ocupação

### Afinidade Electrónica - E<sub>a</sub>



$$E_a(X) = E_i(X^-)$$

(Valores em kJ mol<sup>-1</sup>)





**3.3.** O elemento de transição cobre,  ${}_{29}\text{Cu}$ , aparece em compostos principalmente sob a forma de catiões  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

**a)** Obtenha a configuração eletrónica do átomo de cobre na Tabela Periódica, e mostre quais são as configurações eletrónicas dos catiões  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , justificando **quantitativamente**.



1 – Ordenar a configuração eletrónica segundo os Grupos de Slater  $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^{10}) (4s^1)$

2 – Calcular a energia de ionização para o electrão 4s

$$S = (0 \times 0.35) + (18 \times 0.85) + (10 \times 1) = 25.3$$

$$Z_{ef} = Z - S = 29 - 25.3 = 3.7$$

$$E_i(4s) \propto \left(\frac{Z_{ef}}{n}\right)^2 = \left(\frac{3.7}{4}\right)^2 = 0.86$$

3 – Calcular a energia de ionização para um electrão 3d

$$S = (1 \times 0) + (9 \times 0.35) + (18 \times 1) = 21.15$$

$$Z_{ef} = Z - S = 29 - 21.15 = 7.85$$

$$E_i(3d) \propto \left(\frac{Z_{ef}}{n}\right)^2 = \left(\frac{7.85}{3}\right)^2 = 6.85$$

Logo é mais fácil retirar um electrão da orbital 4s (0.86) do que de uma 3d

Configuração electrónica do ião Cu<sup>+</sup>: Cu<sup>+</sup> (Z=29) 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup>

*Cálculos para saída do 2º electrão*



*Calcular a energia de ionização para um electrão 3d (IDÊNTICOS AOS EFETUADOS PARA O Cu)*

$$S = (9 \times 0.35) + (18 \times 1) = 21.15$$

$$Z_{ef} = Z - S = 29 - 21.15 = 7.85$$

$$E_i(3d) \propto \left(\frac{Z_{ef}}{n}\right)^2 = \left(\frac{7.85}{3}\right)^2 = 6.85$$

Configuração electrónica do ião  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{Cu}^{2+}$  (Z=29)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

**b)** Qual dos iões (isoelectrónicos)  $\text{Cu}^+$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  tem maior raio? Justifique.

O raio iónico é proporcional a  $n^2/Z_{ef}$  do electrão mais exterior do átomo. Como as espécies são isoelectrónicas,  $n$  e  $S$  são constantes e  $Z(\text{Zn}^{2+}) > Z(\text{Cu}^+)$ , logo  $r(\text{Zn}^{2+}) < r(\text{Cu}^+)$ .

CONFIRMAÇÃO: de acordo com a distribuição de probabilidade radial, o electrão mais externo estará na orbital  $3s$



$$S(\text{Cu}^+) = (7 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1) = 11.25$$

$$Z_{ef}(\text{Cu}^+) = Z - S = 29 - 11.25 = 17.75$$

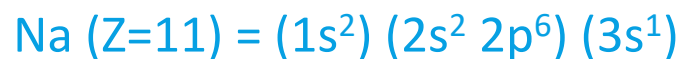
$$r(\text{Cu}^+) \propto \frac{n^2}{Z_{ef}} = \frac{3^2}{17.75} = 0.51$$

$$S(\text{Zn}^{2+}) = (7 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1) = 11.25$$

$$Z_{ef}(\text{Zn}^{2+}) = Z - S = 30 - 11.25 = 18.75$$

$$r(\text{Zn}^{2+}) \propto \frac{n^2}{Z_{ef}} = \frac{3^2}{18.75} = 0.48$$

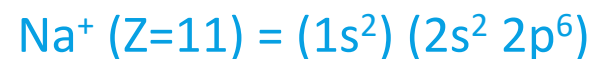
**3.6.** Explique por que razão a energia de 2ª ionização do sódio,  $_{11}\text{Na}$ , é significativamente superior à energia de 3ª ionização do alumínio,  $_{13}\text{Al}$ , enquanto nas energias de 1ª ionização se verifica a ordem inversa.



$$S (\text{Na}) = (8 \times 0.85) + (2 \times 1) = 8.80$$

$$Z_{\text{ef}} (\text{Na}) = Z - S = 11 - 8.80 = 2.20$$

$$E_i(3s, \text{Na}) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{2.20}{3}\right)^2 = 0.54$$



$$S (\text{Na}^+) = (7 \times 0.35) + (2 \times 0.85) = 4.15$$

$$Z_{\text{ef}} (\text{Na}^+) = Z - S = 11 - 4.15 = 6.85$$

$$E_i(2p, \text{Na}^+) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{6.85}{2}\right)^2 = 11.73$$

Conclusão?



$$S (\text{Al}) = (2 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1) = 9.50$$

$$Z_{\text{ef}} (\text{Al}) = Z - S = 13 - 9.50 = 3.50$$

$$E_i(3p, \text{Al}) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{3.50}{3}\right)^2 = 1.36$$



$$S (\text{Al}^{2+}) = (8 \times 0.85) + (2 \times 1) = 8.80$$

$$Z_{\text{ef}} (\text{Al}^{2+}) = Z - S = 13 - 8.80 = 4.20$$

$$E_i(3s, \text{Al}^{2+}) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{4.20}{3}\right)^2 = 1.96$$

**3.7.** Dos pares seguintes, escolha o átomo de maior electroafinidade:

**i)**  $_{16}\text{S}$  e  $_{34}\text{Se}$ ; **ii)**  $_{6}\text{C}$  e  $_{8}\text{O}$ ; **iii)**  $_{14}\text{Si}$  e  $_{15}\text{P}$ ; **iv)**  $_{6}\text{C}$  e  $_{7}\text{N}$ .

Justifique, com base nos factores de que depende a electroafinidade.



$$S = (6 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1) = 10.9$$

$$Z_{\text{ef}} = Z - S = 16 - 10.9 = 5.1$$

$$E_i^0(\text{S}^-) = E_a(\text{S}) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{5.1}{3}\right)^2 = 2.89$$

$$E_a(\text{S}) = 2.077 \text{ eV (valor experimental)}$$



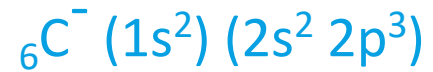
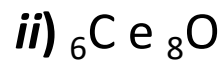
$$S = (6 \times 0.35) + (18 \times 0.85) + (10 \times 1) = 27.4$$

$$Z_{\text{ef}} = Z - S = 34 - 27.4 = 6.6$$

$$E_i^0(\text{Se}^-) = E_a(\text{Se}) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{6.6}{4}\right)^2 = 2.72$$

$$E_a(\text{Se}) = 2.020 \text{ eV (valor experimental)}$$

Os valores de electroafinidade seguem a ordem expectável ao diminuírem ao longo de um grupo da tabela periódica ( devido aumento de n)

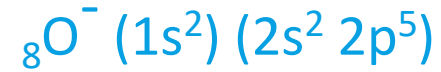


$$S = (4 \times 0.35) + (2 \times 0.85) = 3.1$$

$$Z_{\text{ef}} = Z - S = 6 - 3.1 = 2.9$$

$$E_i^0(\text{C}) = E_a(\text{C}) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{2.9}{2}\right)^2 = 2.10$$

$$E_a(\text{C}) = 1.262 \text{ eV (valor experimental)}$$



$$S = (6 \times 0.35) + (2 \times 0.85) = 3.8$$

$$Z_{\text{ef}} = Z - S = 8 - 3.8 = 4.2$$

$$E_i^0(\text{O}) = E_a(\text{O}) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{4.2}{2}\right)^2 = 4.41$$

$$E_a(\text{O}) = 1.461 \text{ eV (valor experimental)}$$

iii)  $^{14}\text{Si}$  e  $^{15}\text{P}$



$$S = (4 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1) = 10.2$$

$$Z_{\text{ef}} = Z - S = 14 - 10.2 = 3.8$$

$$E_i^0(\text{Si}^-) = E_a(\text{Si}) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{3.8}{3}\right)^2 = 1.60$$

$$E_a(\text{Si}) = 1.389 \text{ eV}$$



?????



$$E_a(\text{P}) = 0.746 \text{ eV}$$



$$S = (5 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1) = 10.55$$

$$Z_{\text{ef}} = Z - S = 15 - 10.55 = 4.45$$

$$E_i^0(\text{P}^-) = E_a(\text{P}) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{4.45}{3}\right)^2 = 2.20$$

*Grau de preenchimento da orbital:*

o electrão captado pelo Si vai preencher uma orbital 3p vazia, enquanto o electrão captado pelo P vai preencher uma orbital 3p semipreenchida, o que aumenta as repulsões.

iv)  ${}_6\text{C}$  e  ${}_7\text{N}$

$${}_6\text{C}^- (1s^2) (2s^2 2p^3)$$

$$S = (4 \times 0.35) + (2 \times 0.85) = 3.1$$

$$Z_{\text{ef}} = Z - S = 6 - 3.1 = 2.9$$

$$E_i^0(\text{C}) = E_a(\text{C}) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{2.9}{2}\right)^2 = 2.10$$

$$E_a(\text{C}) = 1.262 \text{ eV}$$



?????



$$E_a(\text{N}) = -0.07 \text{ eV}$$

$${}_7\text{N}^- (1s^2) (2s^2 2p^4)$$

$$S = (5 \times 0.35) + (2 \times 0.85) = 3.45$$

$$Z_{\text{ef}} = Z - S = 7 - 3.45 = 3.55$$

$$E_i^0(\text{N}) = E_a(\text{N}) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{3.55}{2}\right)^2 = 3.15$$

*Grau de preenchimento da orbital:*

o electrão captado pelo C vai preencher uma orbital 3p vazia, enquanto o electrão captado pelo N vai preencher uma orbital 3p semipreenchida, o que aumenta as repulsões.



**3.2.** Os iões  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{N}^{3-}$  são isoelectrónicos, i.e., têm a mesma configuração electrónica.

a) Escreva a configuração electrónica.



b) Ordene os iões por ordem crescente de raio iónico, justificando quantitativamente.

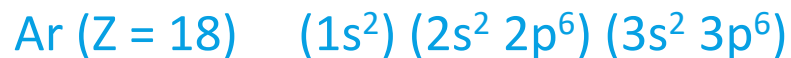
$$r \propto \frac{n^2}{Z_{ef}} ; \text{ Como são isoelectrónicos, tanto } n \text{ como } S \text{ são iguais para todos os iões.}$$

Z aumenta na série:  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , pelo que o raio iónico irá aumentar na razão inversa:



**3.4.** O argon ( $^{18}\text{Ar}$ ) tem uma energia de ionização elevada e uma electroafinidade baixa.

**a)** Justifique esta afirmação, efectuando os cálculos apropriados.



$$S = (7 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1) = 11.25$$

$$Z_{ef} = Z - S = 18 - 11.25 = 6.75$$

$$E_i^1(\text{Ar}) \propto \left(\frac{Z_{ef}}{n}\right)^2 = \left(\frac{6.75}{3}\right)^2 = 5.06$$



$$S = (0 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (10 \times 1) = 16.8$$

$$Z_{ef} = Z - S = 18 - 16.8 = 1.2$$

$$E_i^0(\text{Ar}^-) = E_a(\text{Ar}) \propto \left(\frac{Z_{ef}}{n}\right)^2 = \left(\frac{1.2}{4}\right)^2 = 0.09$$

**b)** Indique se são corretas ou incorretas as afirmações:

“O Ar é quimicamente inerte porque a sua energia de ionização é elevada e a sua electroafinidade é baixa”.

Correto: se a  $E_i$  é elevada tem dificuldade em perder electrões, e se a  $E_a$  é baixa não tem tendência a captar electrões. Logo não forma ligações, dado que estas implicam a partilha (cedência ou captura) de electrões.

“A electroafinidade do Ar é baixa porque este, sendo um gás raro, é quimicamente inerte”.

Incorreto: relação causa-efeito invertida.

**3.13.** A energia de 1ª ionização do  ${}_{37}\text{Rb}$ , é inferior à do  ${}_{38}\text{Sr}$ . Será que a mesma relação se mantém para as energias de 2ª ionização? Justifique a resposta efetuando os cálculos adequados.



$$S (\text{Rb}^+) = (7 \times 0.35) + (18 \times 0.85) + (10 \times 1) = 27.75$$

$$Z_{\text{ef}} (\text{Rb}^+) = Z - S = 37 - 27.75 = 9.25$$

$$E_i(4p, \text{Rb}^+) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{9.25}{4}\right)^2 = 5.35$$



$$S (\text{Sr}^+) = (8 \times 0.85) + (28 \times 1) = 34.80$$

$$Z_{\text{ef}} (\text{Sr}^+) = Z - S = 38 - 34.80 = 3.20$$

$$E_i(5s, \text{Sr}^+) \propto \left(\frac{Z_{\text{ef}}}{n}\right)^2 = \left(\frac{3.20}{5}\right)^2 = 0.41$$