

DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA E ORBITAIS

Eletrosfera do átomo: dividida em Níveis / Subníveis / Orbitais → Números quânticos: n, l, m_l, m_s

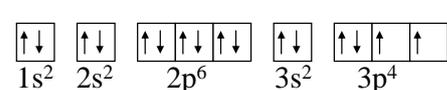
Diagrama de Pauling: permite ordenar os subníveis com relação ao seu valor de energia. Os elementos estão ordenados na tabela periódica de acordo com o subnível teórico de maior energia ocupado por elétrons.

Camada	Nível	Subníveis			
K	1	1s			
L	2	2s	2p		
M	3	3s	3p	3d	
N	4	4s	4p	4d	4f
O	5	5s	5p	5d	5f
P	6	6s	6p	6d	
Q	7	7s			...

Número máximo de elétrons que cada tipo de subnível pode comportar: s^2, p^6, d^{10} e f^{14}

Sequência de energia crescente: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d

Exemplo: S (Z = 16): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ (2–8–6)

Representação esquemática dos orbitais presentes nos subníveis s, p d e f s <input type="checkbox"/> p <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> f <input type="checkbox"/>	preenchimento do orbital: vazio <input type="checkbox"/> parcial <input type="checkbox"/> ↑ cheio <input type="checkbox"/> ↑↓	Exemplo de distribuição eletrônica Enxofre (S, Z = 16) 
---	--	--

Formato dos orbitais s e p: nuvens eletrônicas difusas com alta probabilidade de se encontrar o par de elétrons.

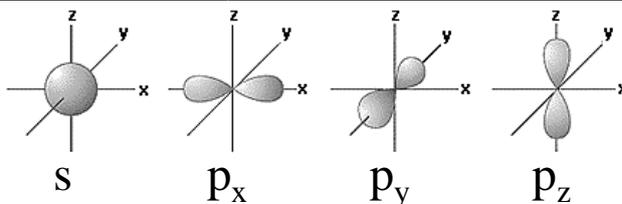


Tabela 1: Localização dos elétrons

	Onde ficam os elétrons?		
	Orbitais atômicos	Orbitais moleculares	Deslocalizados
Átomos livres / Íons / Ligações iônicas	×		
Ligações covalentes	×	×	
Ligações metálicas	×		×

LIGAÇÕES E INTERAÇÕES QUÍMICAS FUNDAMENTAIS

A eletrosfera de um átomo, para atingir uma condição energética mais estável, pode perder, ganhar ou compartilhar elétrons com outros átomos, dependendo dos átomos presentes na vizinhança e das condições de temperatura e pressão. Desta forma, podem surgir diferentes tipos de ligações entre átomos:

- Ligação iônica:** surge da interação eletrostática entre íons. É uma ligação forte que tende a formar estruturas ordenadas no estado sólido (cristais).
- Ligação metálica:** surge do compartilhamento de elétrons por um grande grupo de átomos. A força desta ligação é moderada. Tende a formar estruturas ordenadas no estado sólido (cristais).
- Ligação covalente:** surge do compartilhamento de elétrons entre pares de átomos. É uma ligação muito forte e de caráter direcional. Forma moléculas. As interações entre moléculas são forças secundárias fracas.
- Forças secundárias:** Interações de fraca intensidade de natureza eletrostática que podem ser interatômicas, intermoleculares e intramoleculares. Tipos: Van der Waals, ponte de hidrogênio.

Tabela 2: Moléculas e cristais

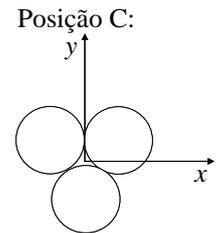
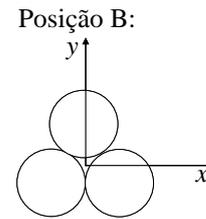
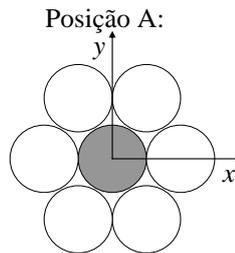
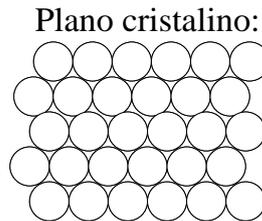
Arranjo	Exemplos	Ligações fundamentais presentes			
		Covalentes	Metálicas	Iônicas	Forças secundárias
Moléculas	H ₂ O, CO ₂ , etanol, DNA	×			×
Cristais metálicos	Fe, Au, Pt, Cu, Al, W		×		
Cristais iônicos	NaCl, KBr, AgCl, MgCl ₂			×	
Cristais covalentes	C _{diamante} , Si	×			
Cristais moleculares	Gelo, açúcar, gelo seco	×			×

Atenção: nos materiais e compostos reais, as ligações usualmente não são puramente iônicas, ou puramente covalentes, ou puramente metálicas. Elas têm um dado caráter predominante.

ESTRUTURAS CRISTALINAS

A organização de átomos ou de íons no cristal pode ser representada por estruturas ordenadas de esferas. Número de coordenação (NC): número de esferas vizinhas a uma esfera central, ou número de íons de carga oposta rodeando um íon central. Por exemplo:

Sistemas compactos:
A maior compactação possível com esferas iguais corresponde a $NC = 12$.



Sistema Hexagonal Compacto (HC): $NC = 12$. Empilhamento A/B/A/B/A/B ...
Exemplos: Mg, Ti, Co. Deslizamento entre planos cristalinos é limitado → fragilidade.

Sistema Cúbico de Face Centrada (CFC): $NC = 12$. Empilhamento de planos A/B/C/A/B/C/A/B/C ...
Exemplos: Al, Cu, Ag, Ni, Au, Fe (acima de 910 °C). Várias possibilidades de deslizamento → ductibilidade.

Próximas aulas - O tipo de ligação pode impor limites ao arranjo geométrico dos cristais:

Tabela 3	O que impõe limites ao arranjo geométrico?	Exemplos de NC
Cristais covalentes	ângulo entre os orbitais moleculares	diamante: 4
Cristais moleculares	ângulo entre os orbitais moleculares	gelo: 4 (moléculas)
Cristais iônicos	exigência de neutralidade, relações de atração e repulsão, diferenças de dimensões entre cátions e ânions	CsCl: 8 / 8 NaCl: 6 / 6 ZnS: 4 / 4 CaF ₂ : 8 / 4
Cristais metálicos	não há limitações	Fe _{CFC} , Mg _{HC} : 12 Fe _{CCC} : 8

ESTRUTURAS CRISTALINAS: METAIS

Célula unitária: É a menor unidade que representa a ordenação do cristal. Sua repetição no espaço gera o cristal.

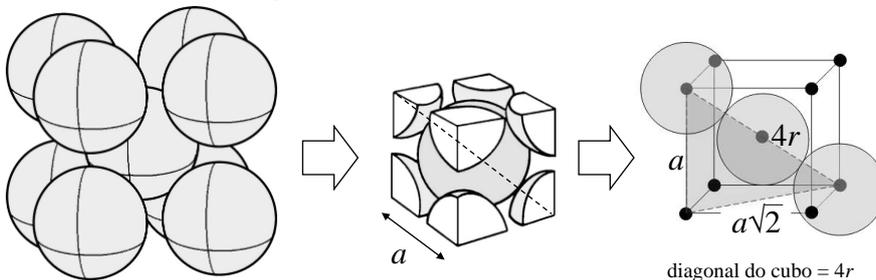
Em sistemas cristalinos cúbicos, a célula unitária é um cubo. O parâmetro de rede é a aresta do cubo (a).

Fator de empacotamento (FE): razão entre o volume ocupado pelas esferas dentro da célula unitária e o volume da célula. Sendo r o raio da esfera e NA o número de esferas por célula, determine FE para um sistema cúbico.

Densidade do cristal (ρ): razão entre massa e volume da célula unitária. Sendo MM a massa molar (g/mol) e N o número de átomos por mol (Avogadro: $6,022 \times 10^{23}$ átomos/mol), obtenha a expressão para ρ .

$$FE = \frac{\text{volume das esferas}}{\text{volume da célula}} = \frac{\text{massa da célula}}{\text{volume da célula}} = \rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Sistema Cúbico de Corpo Centrado (CCC) $NC = 8$. Ex: Fe ($T < 910$ °C), Cr, V, Na, K, W, Cs.



Esferas se tocam na diagonal do

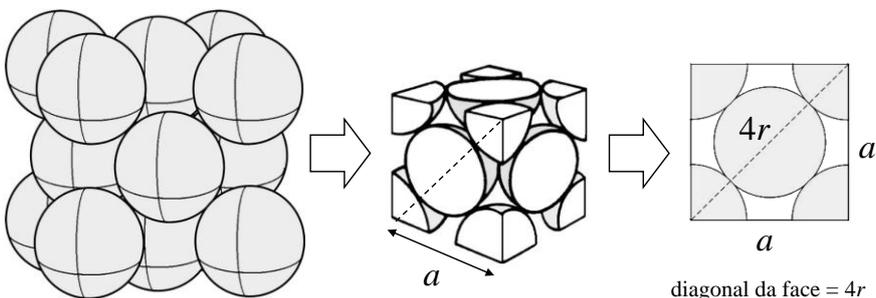
$$\text{cubo: } a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

$$FE = 0,68$$

$$NA = 1 + 8 \times \left(\frac{1}{8}\right) = 2 \text{ átomos.}$$

diagonal do cubo = $4r$

Sistema Cúbico de Face Centrada (CFC) $NC = 12$. Ex: Al, Cu, Ag, Ni, Au, Fe ($T > 910$ °C), Ca.



Esferas se tocam na diagonal da

$$\text{face: } a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

$$FE = 0,74$$

$$NA = 6 \times \left(\frac{1}{2}\right) + 8 \times \left(\frac{1}{8}\right) = 4 \text{ átomos.}$$

diagonal da face = $4r$

ESTRUTURAS CRISTALINAS: ÍONS

Cristais iônicos: A estrutura do cristal iônico depende das cargas dos cátions e ânions (o cristal deve ser eletricamente neutro) e da relação entre os raios ($r_{\text{cátion}}/r_{\text{ânion}}$). No cristal há um balanço entre atração e repulsão.

Exemplos de estruturas cristalinas comuns para cristais iônicos:

Coordenação 8:8 → CsCl

Ex: CsCl, CsBr, CsI.

$0,732 < (r_{\text{cátion}}/r_{\text{ânion}}) < 1,00$

Sistema cúbico simples para o cátion e para o ânion.

Coordenação 6:6 → NaCl

Ex: NaCl, KCl, AgBr, PbS, FeO.

$0,414 < (r_{\text{cátion}}/r_{\text{ânion}}) < 0,732$

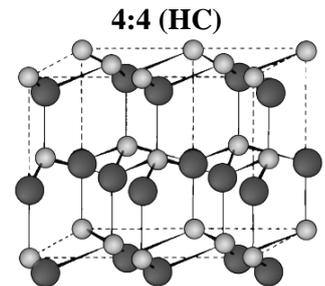
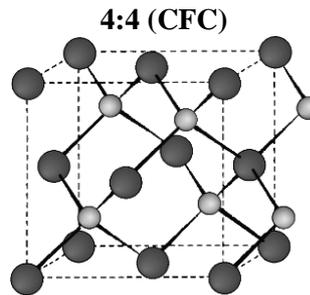
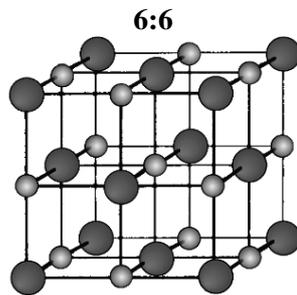
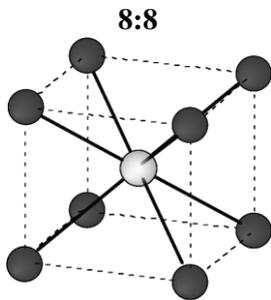
Sistema CFC para o cátion e para o ânion.

Coordenação 4:4 → ZnS

Ex: ZnS_(blenda) (CFC), ZnS_(wurtzita) (HC).

$0,225 < (r_{\text{cátion}}/r_{\text{ânion}}) < 0,414$

Sistema compacto (CFC ou HC) para o cátion e para o ânion.



FORMAÇÃO DE ÍONS

Energia de ionização (EI)



Baixa EI: cátion formado mais facilmente



Afinidade eletrônica (AE)



Alta AE: Ânion formado mais facilmente



Explicação dos valores de EI e AE: efeito de blindagem

- A configuração eletrônica de gás nobre (subníveis completos na camada de valência: $s^2 p^6$) ou de pseudo-gás nobre (subníveis completos na camada de valência: $s^2 p^6 d^{10}$) aumenta a estabilidade do íon.

- Camadas externas com poucos elétrons estão blindadas da atração pelo núcleo pelas camadas internas e apresentam baixo valor de EI (cátion formado mais facilmente).

Exemplo: $Na \rightarrow Na^+ + e^-$

• Distribuição eletrônica: $Na(Z = 11): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

• Elétrons nas camadas: 2 / 8 / 1

• Camada de valência (3): $11p^+ + 10e^- = 1p^+$

• Elétron fracamente ligado ao núcleo.

• Raio do cátion é muito menor que o raio do átomo.

- Camadas externas completas têm forte atração pelo núcleo e apresentam alto valor de AE, quando há vazios.

Exemplo: $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$

• Distribuição eletrônica: $Cl(Z = 17): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

• Elétrons nas camadas: 2 / 8 / 7

• Camada de valência (3): $17p^+ + 10e^- = 7p^+$

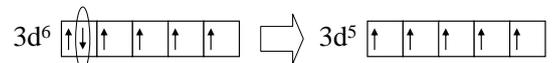
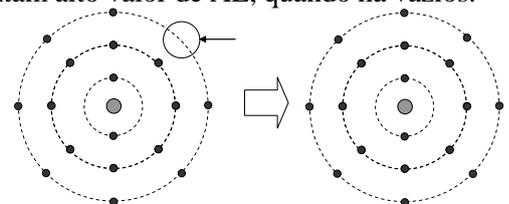
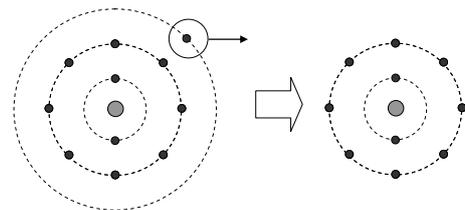
• Elétrons fortemente ligados ao núcleo e há um vazio.

• Raio do ânion é ligeiramente maior que o raio do átomo.

- Elétrons emparelhados em subnível tipo d na camada externa têm normalmente baixa EI.

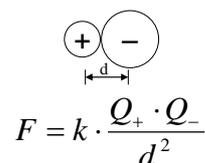
Exemplo: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$

Distribuição eletrônica: $Fe^{2+}(Z = 26): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$



LIGAÇÃO IÔNICA

Força da ligação iônica: de natureza eletrostática. Alta energia de ligação. Aplica-se a Lei de Coulomb: $F = \text{força}$, $k = \text{constante}$, $d = \text{distância entre cargas}$ e $Q = \text{carga}$. Íons com alta densidade de carga (alta carga e raio pequeno) favorecem ligações mais fortes. **Quanto maior a intensidade da força, maior é a dureza e o ponto de fusão.**



$$F = k \cdot \frac{Q_+ \cdot Q_-}{d^2}$$

Cristal 6:6	Carga	d (Å)	Dureza Moh
LiF	1	2,0	3,3
MgO	2	2,1	6,5
BaO	2	2,8	3,3

Cristal 6:6	KF	KCl	KBr	KI
$T_{\text{fusão}}$ (°C)	857	772	735	685

Propriedades importantes de materiais com ligações iônicas (minerais e cerâmicas): Sólidos duros e frágeis com altos pontos de fusão e ebulição. Condutividade elétrica no estado líquido e em solução. Dureza média e alta. Fragilidade alta (deslizamento entre planos cristalinos intensifica forças de repulsão).

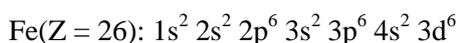
Fuga do caráter iônico: Ligação iônica pode apresentar um caráter covalente (compartilhamento de elétrons) que aumenta a força da ligação. Origem: polarização (distorção) das nuvens eletrônicas de cátions e ânions. Regras de Fajans: o caráter covalente aumenta com 1) alta densidade de carga do cátion; 2) tamanho grande do ânion e alta carga do ânion; 3) configuração eletrônica distinta de gás nobre ($s^2 p^6$).

LIGAÇÃO METÁLICA / BANDAS DE ENERGIA / ELÉTRONS DESLOCALIZADOS

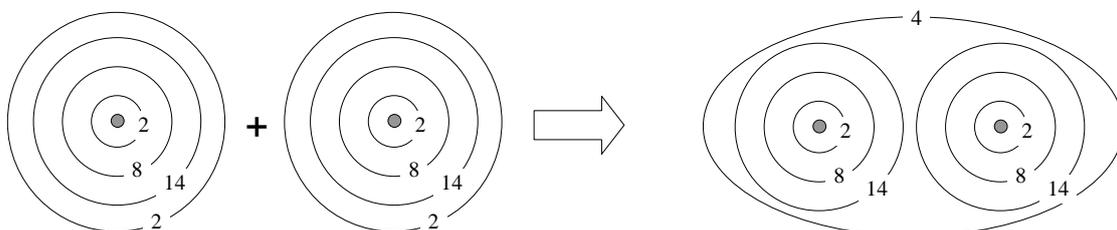
Propriedades dos metais: sólidos cristalinos com ponto de fusão variável; alta densidade; ductibilidade; dureza baixa/moderada; alta condutividade elétrica, alta condutividade térmica; brilho metálico.

Ligação metálica: elétrons deslocalizados (livres) compartilhados por um grande grupo de átomos. Força de natureza eletrostática entre os cátions metálicos e o “mar de elétrons”.

Exemplo de compartilhamento de elétrons entre 2 átomos de ferro (ilustrativo, pois cristal tem muitos átomos):

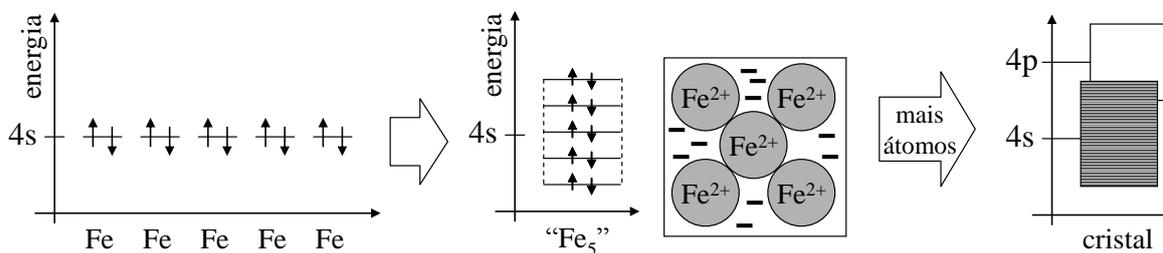


Distribuição de elétrons nas camadas: 2 – 8 – 14 – 2



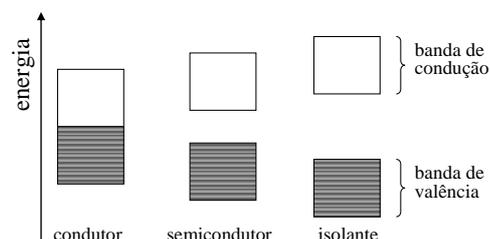
O cristal de ferro é composto por cátions Fe^{2+} e elétrons deslocalizados. As camadas da eletrosfera do ferro, a partir de 4, sofrem recobrimento (sobreposição), dando origem a órbitas compartilhadas pelos átomos do cristal.

Formação das bandas de energia 4s (banda de valência, ocupada) e 4p (banda de condução, vazia) no ferro:



1,00 g de ferro \rightarrow 0,0179 mol de átomos \rightarrow $1,08 \times 10^{22}$ átomos \rightarrow $2,16 \times 10^{22}$ elétrons livres

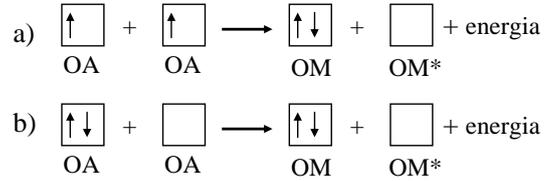
Bandas de energia em materiais isolantes elétricos e semicondutores: há uma diferença de energia entre as bandas de valência e de condução (banda proibida). Nos semicondutores, como Si, o uso de dopantes, como Al e P, introduzem níveis de energia na banda proibida, modificando a condutividade elétrica e permitindo a criação de elementos de microeletrônica. O aumento de temperatura melhora a condutividade elétrica dos semicondutores, pois promove elétrons para a banda de condução.



LIGAÇÃO COVALENTE / ORBITAIS MOLECULARES

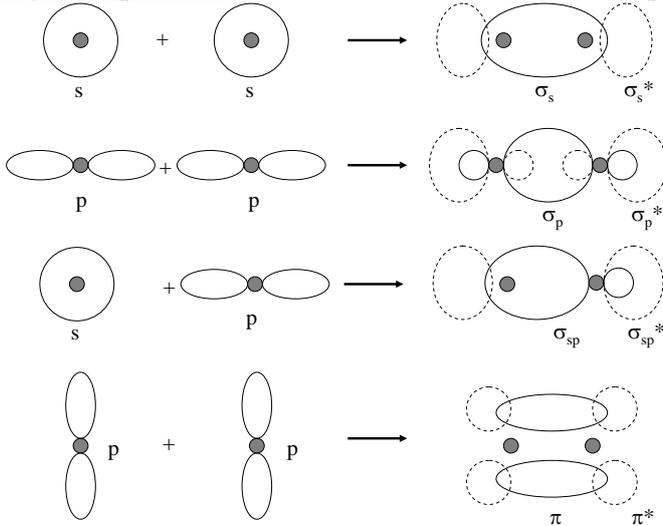
Caracterizada pelo compartilhamento de elétrons por um par de átomos através da formação de orbitais moleculares. É uma ligação muito forte e direcional, criando moléculas. As interações eletrostáticas entre moléculas são de fraca intensidade (assunto da Aula 4).

Orbitais moleculares (OM) são formados pela sobreposição (recobrimento) entre orbitais atômicos (AO). O orbital molecular antiligante (OM*), de maior energia, permanece vazio. a) Esquema da formação de uma ligação covalente, b) Ligação covalente “dativa”.



Ligações tipo Sigma (σ): recobrimento frontal entre orbitais atômicos s e/ou p.

Ligação tipo Pi (π): recobrimento lateral entre orbitais p paralelos. Sempre acompanha σ_p .

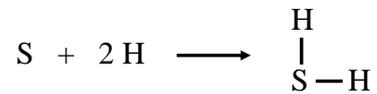
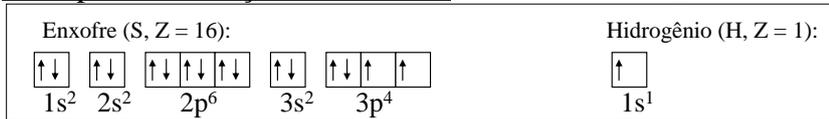


Diferentes formas de representar a formação da molécula H₂

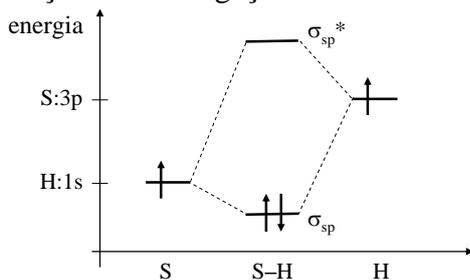
$\text{H} + \text{H} \longrightarrow \text{H}-\text{H}$

$\begin{array}{c} \uparrow \\ \square \\ 1s \end{array} + \begin{array}{c} \uparrow \\ \square \\ 1s \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \square \\ \sigma_s \end{array} + \begin{array}{c} \square \\ \square \\ \sigma_s^* \end{array} + \text{energia}$

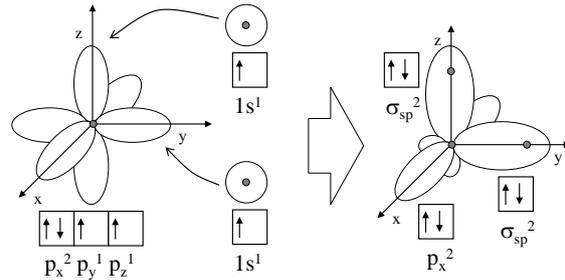
Exemplo de formação de molécula: S + 2 H → H₂S



Formação de uma ligação S-H:



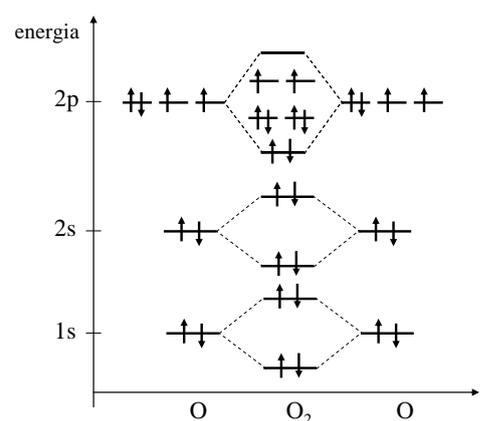
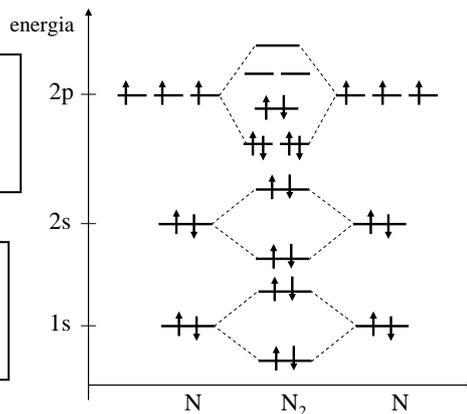
Geometria dos orbitais:



Ordem de ligação OL = $(E_L - E_{AL}) / 2$
 E_L – elétrons ligantes
 E_{AL} – elétrons antiligantes

OL_{N₂} =

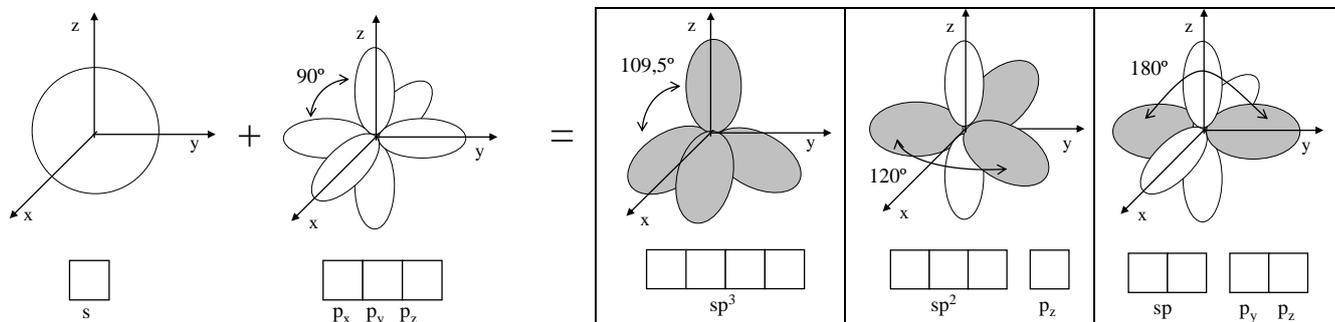
OL_{O₂} =



HIBRIDIZAÇÃO DE ORBITAIS ATÔMICOS

Como explicar moléculas com ângulos de ligação diferentes de 90°? R: Formação de orbitais atômicos híbridos.

Possibilidades de hibridização entre orbitais s e p na camada de valência: sp^3 , sp^2 e sp . O estado hibridizado tem energia mais alta, sendo uma etapa intermediária na formação da ligação covalente. Orbitais híbridos: 1) têm disposição espacial simétrica, 2) fazem ligação σ com orbitais híbridos, s ou p, 3) podem acomodar pares de elétrons. Os orbitais p não hibridizados podem fazer ligações tipo π .



Exemplos:

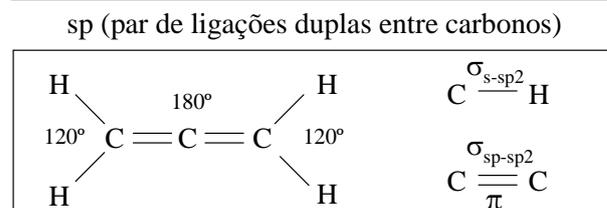
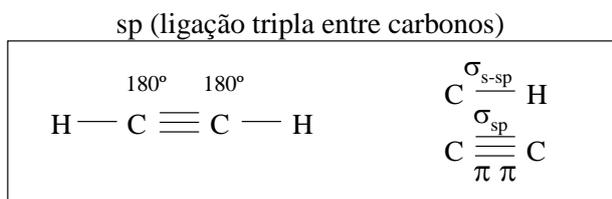
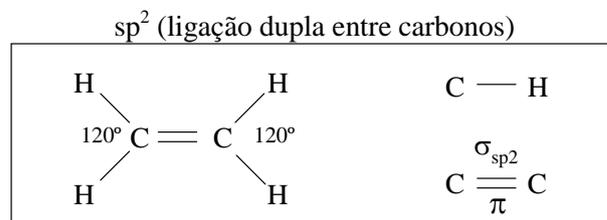
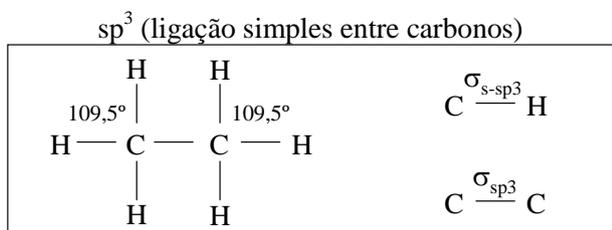
Água (H_2O): **geometria angular** com ângulo de 105° . Oxigênio hibridizado sp^3 , fazendo duas ligações σ_{s-sp^3} com os átomos de hidrogênio. Há dois orbitais híbridos ocupados por pares de elétrons.

Amônia (NH_3): **geometria trigonal piramidal** com ligações em ângulo de 108° . Nitrogênio hibridizado sp^3 , fazendo três ligações σ_{s-sp^3} com os átomos de hidrogênio. Há um orbital híbrido ocupado por um par de elétrons.

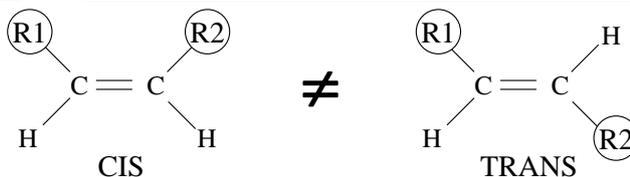
Trifluoreto de boro (BF_3): **geometria trigonal planar** (ângulo de 120°). Boro hibridizado sp^2 , fazendo três ligações σ_{p-sp^2} com os átomos de flúor. Orbital $2p_z$ do boro desocupado.

Hidreto de berílio ($BeH_{2(g)}$): **geometria linear** (ângulo de 180°). Berílio hibridizado sp , fazendo duas ligações σ_{s-sp} com os átomos de hidrogênio. Orbitais $2p_y$ e $2p_z$ do berílio desocupados.

Hibridizações do carbono:



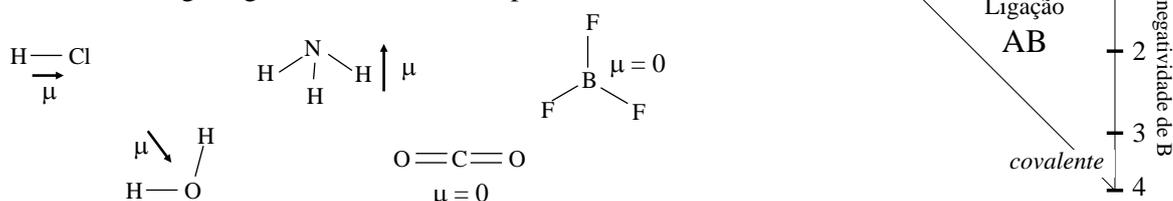
Carbono sp^2 dá origem à isomeria geométrica CIS/TRANS. Os isômeros têm propriedades diferentes.



MOMENTO DE DIPOLO ELÉTRICO

Eletronegatividade: poder do átomo na molécula atrair elétrons para si.

Polarização: a diferença de eletronegatividade entre átomos distorce (polariza) a nuvem eletrônica da molécula. Se o centro de carga positiva ficar separado do centro de carga negativa, forma-se um dipolo elétrico.



Momento de dipolo elétrico: definido como $\mu = z \cdot e \cdot d$, onde z é o número de cargas deslocadas, $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C é a carga elétrica de um elétron e d é a distância que separa as cargas (metros). Unidade: 1 Debye = $3,336 \cdot 10^{-30}$ C·m. Pode ser obtido experimentalmente analisando o comportamento sob um campo elétrico.

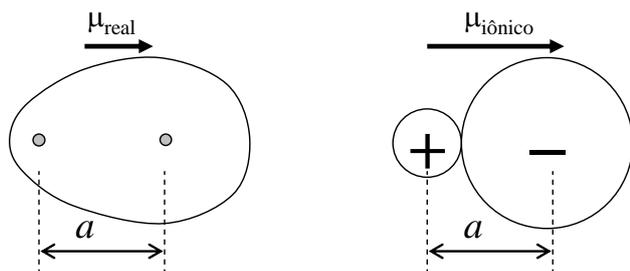
Caráter iônico de uma ligação covalente: definido como $\mu_{\text{real}} / \mu_{\text{iônico}}$, onde $\mu_{\text{iônico}}$ é o momento de dipolo elétrico calculado assumindo ligação 100% iônica (transferência dos elétrons compartilhados).

Exemplo de cálculo de caráter iônico:

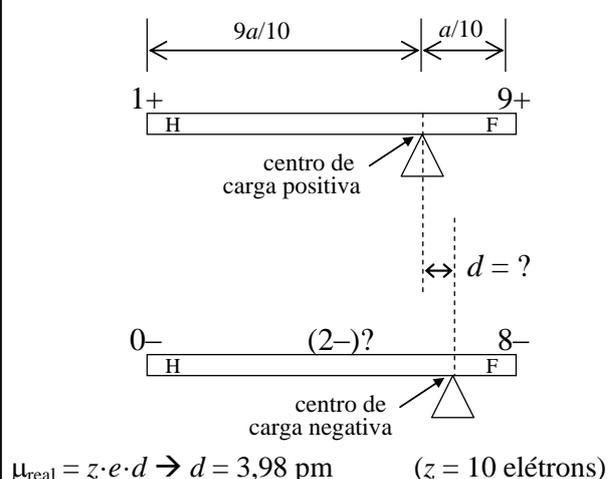
Fluoreto de hidrogênio (HF). Distância entre núcleos: $a = 91,71$ pm. Momento de dipolo: $\mu_{\text{real}} = 1,91$ Debye.

$$\mu_{\text{iônico}} = z \cdot e \cdot a = 1 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 91,71 \cdot 10^{-12} = 1,47 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m} \equiv 4,40 \text{ Debye}$$

$$\mu_{\text{real}} / \mu_{\text{iônico}} = 43\%$$



Localização dos centros de carga:



FORÇAS SECUNDÁRIAS

1) Forças de Van der Waals: forças de natureza eletrostática de fraca intensidade e de caráter não direcional. São facilmente vencidas pelo aumento de temperatura. Podem ser intermoleculares, intramoleculares, interatômicas e também entre moléculas/átomos e íons. São compostas por três componentes:

- Força de orientação de Keeson:** interação íon \times dipolo ou dipolo \times dipolo. Pólos positivos e negativos de moléculas polares e/ou íons se orientam de forma conveniente no espaço. Exemplos: mistura entre H_2O e NH_3 , NaCl dissolvido em água.
- Força de indução de Debye:** íon ou dipolo \times dipolo induzido. Molécula polar ou íon induz dipolo em átomo ou molécula apolar (polarização), causando o surgimento de força de atração eletrostática. Exemplo: $\text{O}_{2(\text{g})}$ e $\text{N}_{2(\text{g})}$ dissolvidos em $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.
- Força de dispersão de London:** dipolo instantâneo \times dipolo induzido. Dipolos instantâneos, originados da agitação na nuvem eletrônica, induzem dipolos nos átomos ou moléculas vizinhas (polarização). **Nuvens eletrônicas mais difusas são mais facilmente polarizáveis, proporcionando maiores pontos de fusão e ebulição.** De forma geral, é a mais importante das contribuições das forças de Van der Waals. Exemplos: plásticos, gases nobres liquefeitos.

2) Ponte de Hidrogênio: ligações secundárias entre moléculas envolvendo um átomo de hidrogênio ligado a um elemento de alta eletronegatividade (F, O, N) e um par de elétrons isolados pertencente a outro átomo. As pontes de hidrogênio elevam pontos de fusão e de ebulição. A intensidade da força é maior do que a esperada para uma simples interação entre dipolos. Por exemplo, se as moléculas de água se ligassem apenas por forças de van der Waals, seu ponto de ebulição seria de cerca de -100 °C. A molécula da água forma pontes de hidrogênio como doadora e como receptora.