

Aula 19

Periodicidade das Propriedades Atômicas

Estrutura Eletrônica e Periodicidade das Propriedades dos Elementos Químicos

A Tabela Periódica resume uma série de propriedades físicas e químicas dos elementos, evidenciando a sua variação periódica.

Importância: O estudo da estrutura eletrônica dos elementos permite racionalizar a periodicidade observada para propriedades como:

- Raio atômico e raio iônico
- Energia de ionização eletroafinidade

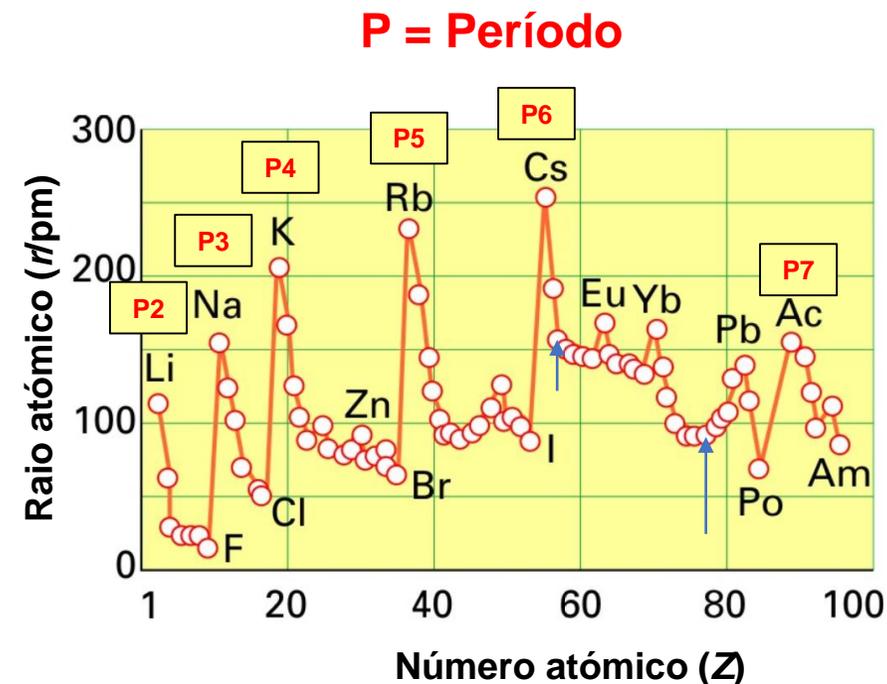
Raio Atômico

O **raio atômico** de um elemento é uma quantidade difícil de definir, pois a nuvem eletrônica não tem limites fixos. Usa-se normalmente o conceito de raio covalente definido, por exemplo, como metade da distância internuclear entre átomos vizinhos num sólido (como Cu) ou, para não metais, numa molécula homonuclear como H₂ ou S₈.

Importância. É um conceito essencial em química pois:

- O tamanho de um átomo é uma das principais condicionantes do número de ligações que ele pode formar.
- O tamanho e forma das moléculas são determinados pelo tamanho dos átomos que as constituem, e isso condiciona a sua estrutura e reatividade.

A variação do **raio atômico** ao longo da Tabela Periódica pode ser racionalizada com base na estrutura eletrônica dos elementos



Elementos Representativos

1	2											13	14	15	16	17	18	
1	H 1.008 hydrogen																He 4.003 helium	
2	Li 6.94 lithium	Be 9.012 beryllium											B 10.81 boron	C 12.01 carbon	N 14.01 nitrogen	O 16.00 oxygen	F 19.00 fluorine	Ne 20.18 neon
3	Na 22.99 sodium	Mg 24.31 magnesium											Al 26.98 aluminum	Si 28.09 silicon	P 30.97 phosphorus	S 32.06 sulfur	Cl 35.45 chlorine	Ar 39.95 argon
4	K 39.10 potassium	Ca 40.08 calcium	Sc 44.96 scandium	Ti 47.87 titanium	V 50.94 vanadium	Cr 52.00 chromium	Mn 54.94 manganese	Fe 55.85 iron	Co 58.93 cobalt	Ni 58.69 nickel	Cu 63.55 copper	Zn 65.38 zinc	Ga 69.72 gallium	Ge 72.63 germanium	As 74.92 arsenic	Se 78.97 selenium	Br 79.90 bromine	Kr 83.80 krypton
5	Rb 85.47 rubidium	Sr 87.62 strontium	Y 88.91 yttrium	Zr 91.22 zirconium	Nb 92.91 niobium	Mo 95.95 molybdenum	Tc [97] technetium	Ru 101.1 ruthenium	Rh 102.9 rhodium	Pd 106.4 palladium	Ag 107.9 silver	Cd 112.4 cadmium	In 114.8 indium	Sn 118.7 tin	Sb 121.8 antimony	Te 127.6 tellurium	I 126.9 iodine	Xe 131.3 xenon
6	Cs 132.9 cesium	Ba 137.3 barium	La-Lu * lanthanum series	Hf 178.5 hafnium	Ta 180.9 tantalum	W 183.8 tungsten	Re 186.2 rhenium	Os 190.2 osmium	Ir 192.2 iridium	Pt 195.1 platinum	Au 197.0 gold	Hg 200.6 mercury	Tl 204.4 thallium	Pb 207.2 lead	Bi 209.0 bismuth	Po [209] polonium	At [210] astatine	Rn [222] radon
7	Fr [223] francium	Ra [226] radium	Ac-Lr ** actinide series	Rf [267] rutherfordium	Db [270] dubnium	Sg [271] seaborgium	Bh [270] bohrium	Hs [277] hassium	Mt [276] meitnerium	Ds [281] darmstadtium	Rg [282] roentgenium	Cn [285] copernicium	Uut [285] ununtrium	Fl [289] flerovium	Uup [288] ununpentium	Lv [293] livermorium	Uus [294] ununseptium	Uuo [294] ununoctium
			* 57 La 138.9 lanthanum	58 Ce 140.1 cerium	59 Pr 140.9 praseodymium	60 Nd 144.2 neodymium	61 Pm [145] promethium	62 Sm 150.4 samarium	63 Eu 152.0 europium	64 Gd 157.3 gadolinium	65 Tb 158.9 terbium	66 Dy 162.5 dysprosium	67 Ho 164.9 holmium	68 Er 167.3 erbio	69 Tm 168.9 thulium	70 Yb 173.1 ytterbium	71 Lu 175.0 lutetium	
			** 89 Ac [227] actinium	90 Th 232.0 thorium	91 Pa 231.0 protactinium	92 U 238.0 uranium	93 Np [237] neptunium	94 Pu [244] plutonium	95 Am [243] americium	96 Cm [247] curium	97 Bk [247] berkelium	98 Cf [251] californium	99 Es [252] einsteinium	100 Fm [257] fermium	101 Md [258] mendelevium	102 No [259] nobelium	103 Lr [262] lawrencium	

Grupos 1,2 e 13 a 18

- Metais alcalinos
- Metais alcalino terrosos
- Família do boro
- Família do carbono
- Família do azoto
- Família do oxigénio
- Halogénios
- Gases raros

Elementos representativos

No caso dos **elementos representativos (e de um modo geral)** o raio atômico, r :

- **Diminui da esquerda para a direita ao longo de um período.**
- **Aumenta à medida que se desce num grupo.**

A diminuição de r ao longo de um período pode ser explicada pelo aumento da carga nuclear efetiva Z_{eff} .

- Um aumento de Z_{eff} tende a atrair os elétrons para a proximidade do núcleo

Os elétrons adicionados progressivamente ao longo de um período ocupam orbitais que têm aproximadamente a mesma distância média ao núcleo. A adição de cada elétron é acompanhada pela adição de um próton de modo a manter a eltroneutralidade. O aumento do número de prótons conduz a um aumento da carga nuclear verdadeira Z . Porém, os sucessivos elétrons não exercem uma blindagem perfeita pelo que a carga nuclear efetiva vai sempre aumentando.

O aumento de r à medida que se desce num grupo é originado pela necessidade de preenchimento de camadas cada vez mais afastadas do núcleo.

- O preenchimento de camadas cada vez mais afastadas do núcleo torna os átomos maiores apesar do aumento de Z_{eff} .

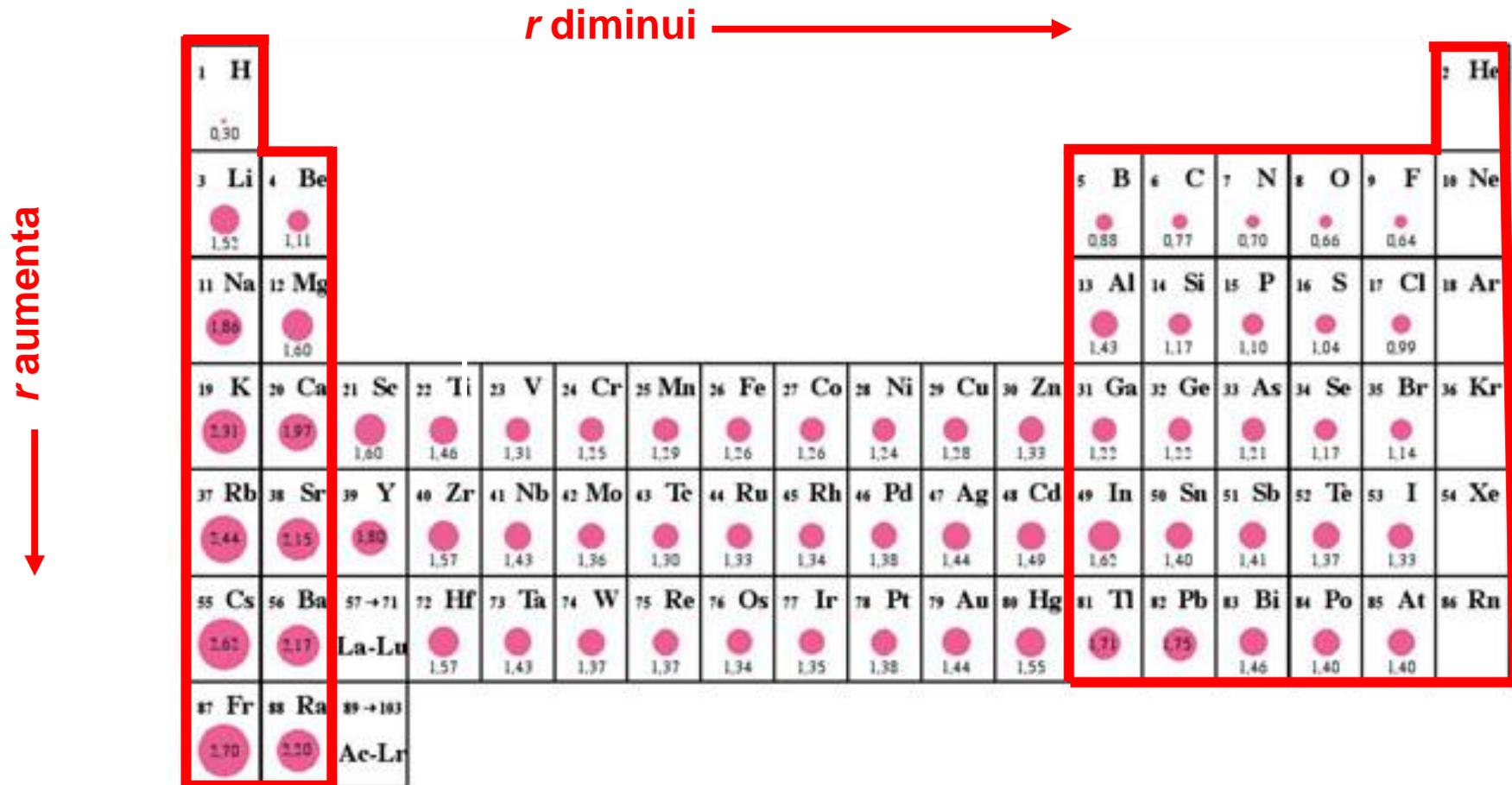
A passagem entre períodos marca o início do preenchimento de orbitais correspondentes a uma camada superior (o número quântico n aumenta de uma unidade). O raio atômico aumenta assim na passagem para o primeiro elemento de cada período, observando-se seguidamente a diminuição já mencionada.

r diminui 

Raios atômicos (r/pm) dos elementos representativos

Li	Be	B	C	N	O	F
157	112	88	77	74	68	64
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
191	160	143	118	110	104	99
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
235	197	153	122	121	117	114
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
250	215	167	158	141	137	133
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	
272	224	171	175	182	167	

r aumenta 



Elementos de Transição

Grupos 3 a 12

1																	18	
1	2											13	14	15	16	17	2	
1	2											5	6	7	8	9	10	2
3	4											13	14	15	16	17	18	
11	12											13	14	15	16	17	18	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	
		*																
		**																

*	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	138.9	140.1	140.9	144.2	[145]	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.1	175.0
	lanthanum	cerium	praseodymium	neodymium	promethium	samarium	europium	gadolinium	terbium	dysprosium	holmium	erbium	thulium	ytterbium	lutetium
**	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	[227]	232.0	231.0	238.0	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[262]
	actinium	thorium	protactinium	uranium	neptunium	plutonium	americium	curium	berkelium	californium	einsteinium	fermium	mendelevium	nobelium	lawrencium

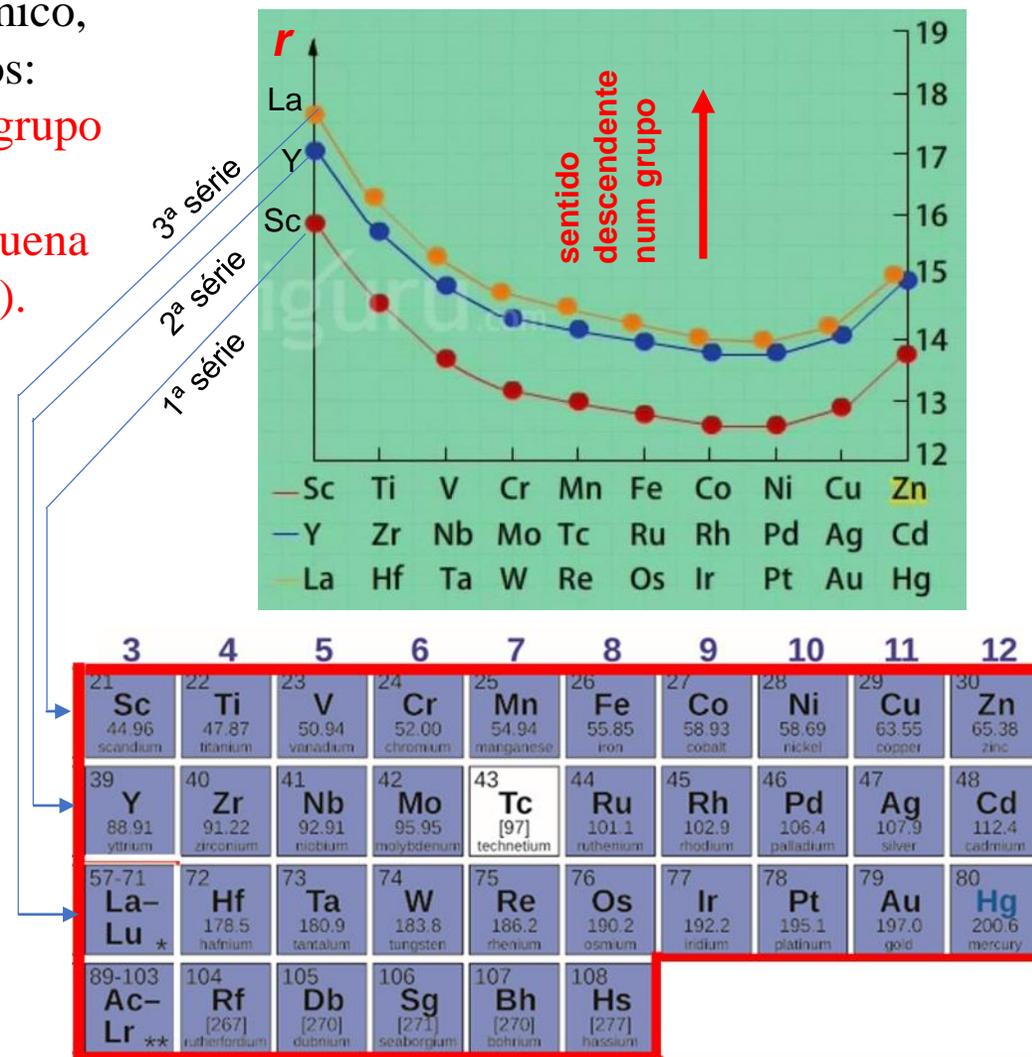
Elementos de transição

No caso dos **elementos de transição** a variação periódica do raio atômico, r , é menor e menos consistente do que para os elementos representativos:

- Diminui da esquerda para a direita ao longo de um período até ao grupo 10 (Ni) e depois aumenta até ao grupo 12.
- Aumenta à medida que se desce num grupo, mas a diferença é pequena sobretudo da 2^a para a 3^a série (devido à contração dos lantanídeos).

O aumento de r à medida que se desce num grupo é originado pela necessidade de preenchimento de camadas cada vez mais afastadas do núcleo.

- O preenchimento de camadas cada vez mais afastadas do núcleo torna os átomos maiores apesar do aumento de Z_{eff} .



Contração dos lantanídeos

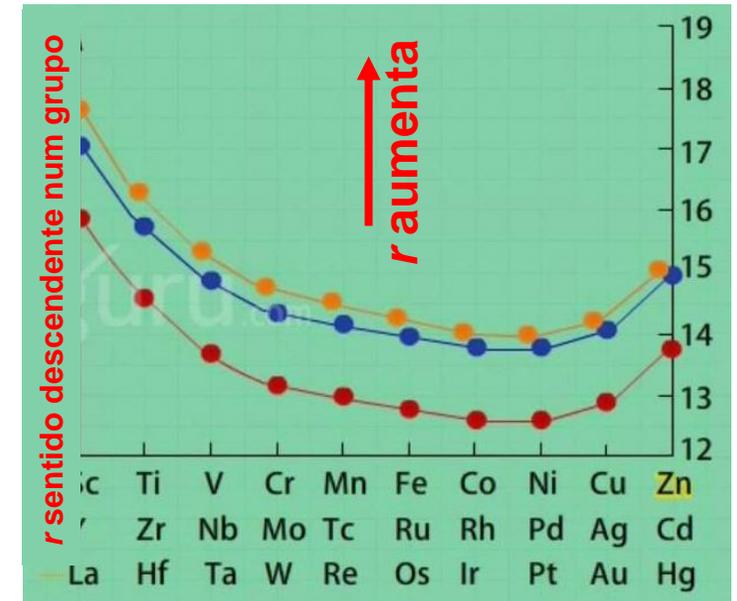
As pequenas diferenças de tamanho entre elementos do mesmo grupo das 2^a e 3^a séries de transição é devida a um efeito designado por **contração dos lantanídeos**, originado por uma questão de estrutura eletrónica. De facto, nos elementos de transição as maiores diferenças de estrutura eletrónica observam-se entre as 2^a e 3^a séries, pois nesta última surgem os chamados elementos de transição interna (lantanídeos elementos 57-71), que envolvem o preenchimento das orbitais 4f. Os **elétrões f produzem um efeito de blindagem muito pouco eficiente**, por razões relacionadas com a sua extensão radial. Assim, à medida que o número atómico aumenta **de La para Yb há um considerável aumento de Z_{eff} acompanhado por uma diminuição significativa de r** .

A **contração dos lantanídeos** tem consequências químicas importantes. **Os elementos pós lantanídeos da 3^a série de transição (Hf a Hg) possuem dimensões menores do que seria de esperar, comparáveis às dos elementos do mesmo grupo na 2^a série de transição.**

Por exemplo, os pares Zr-Hf e Nb-Ta apresentam dimensões quae idênticas, o que associado à semelhança de configuração eletrónica conduz a uma grande analogia de propriedades químicas. Uma das consequências é o facto de a sua separação ser difícil.

Contração dos actinídeos

Verifica-se uma contração semelhante para os elementos actinídeos denominada **contração dos actinídeos**. As consequências químicas são menos importantes pois conhecem-se poucos elementos naturais pós-actinídeos.



r diminui até grupo 10 (Ni) e depois aumenta

r aumenta

1 H 0,30																	2 He
3 Li 1,52	4 Be 1,11											5 B 0,88	6 C 0,77	7 N 0,70	8 O 0,66	9 F 0,64	10 Ne
11 Na 1,86	12 Mg 1,60											13 Al 1,43	14 Si 1,17	15 P 1,10	16 S 1,04	17 Cl 0,99	18 Ar
19 K 2,31	20 Ca 1,97	21 Sc 1,60	22 Ti 1,46	23 V 1,31	24 Cr 1,25	25 Mn 1,29	26 Fe 1,26	27 Co 1,26	28 Ni 1,24	29 Cu 1,28	30 Zn 1,33	31 Ga 1,22	32 Ge 1,22	33 As 1,21	34 Se 1,17	35 Br 1,14	36 Kr
37 Rb 2,44	38 Sr 2,15	39 Y 1,80	40 Zr 1,57	41 Nb 1,43	42 Mo 1,36	43 Tc 1,30	44 Ru 1,33	45 Rh 1,34	46 Pd 1,38	47 Ag 1,44	48 Cd 1,49	49 In 1,62	50 Sn 1,40	51 Sb 1,41	52 Te 1,37	53 I 1,33	54 Xe
55 Cs 2,62	56 Ba 2,17	57-71 La-Lu 1,57	72 Hf 1,43	73 Ta 1,37	74 W 1,37	75 Re 1,34	76 Os 1,34	77 Ir 1,35	78 Pt 1,38	79 Au 1,44	80 Hg 1,55	81 Tl 1,71	82 Pb 1,75	83 Bi 1,46	84 Po 1,40	85 At 1,40	86 Rn
87 Fr 2,70	88 Ra 2,20	89-103 Ac-Lr															

Variações muito menos notáveis que para elementos representativos

Raio Iônico

O **raio iônico** de um ião representa a sua contribuição para a distância entre iões vizinhos num sólido iônico.

A quantificação do valor desta contribuição tem alguma ambiguidade, uma vez que a distância é partilhada por um catião e um anião.

Uma das definições considera o raio do O^{2-} , $r(O^{2-}) = 140$ pm e os restantes raios iónicos são calculados em relação a esta referência.

Os raios iónicos variam com o número de contraíões e os valores da tabela referem-se a uma esfera de coordenação constituída por seis contraíões.

Quando um átomo perde um ou mais eletrões para formar um catião a carga nuclear efetiva aumenta e o tamanho diminui. Por exemplo $r(Na) = 191$ pm e $r(Na^+) = 102$ pm

No caso dos **elementos representativos (e de um modo geral)** o raio atómico, r :

- O raio dos catiões e aniões dos elementos representativos apresentam a mesma variação periódica que os elementos neutros, diminuindo da esquerda para a direita ao longo de um período.
- Outros efeitos como a contração dos lantanídeos são também observados.

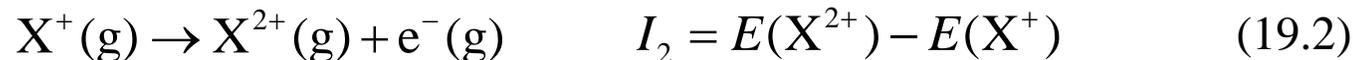
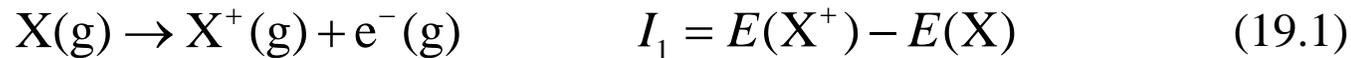
Raios iónicos de elementos representativos, r/pm

Li ⁺ (4)	Be ²⁺ (4)	B ³⁺ (4)	N ³⁻	O ²⁻ (6)	F ⁻ (6)
59	27	12	171	140	133
Na ⁺ (6)	Mg ²⁺ (6)	Al ³⁺ (6)	P ³⁻	S ²⁻ (6)	Cl ⁻ (6)
102	72	53	212	184	181
K ⁺ (6)	Ca ²⁺ (6)	Ga ³⁺ (6)	As ³⁻ (6)	Se ²⁻ (6)	Br ⁻ (6)
138	100	62	222	198	196
Rb ⁺ (6)	Sr ²⁺ (6)	In ³⁺ (6)		Te ²⁻ (6)	I ⁻ (6)
149	116	79		221	220
Cs ⁺ (6)	Ba ²⁺ (6)	Tl ³⁺ (6)			
167	136	88			

Os números entre parêntesis representam o número de coordenação dos iões

Energia de Ionização

As primeira (I_1) e segunda (I_2) energias de ionização de um elemento X são definidas por:



A energia de ionização dum elemento é uma propriedade fundamental em Química, para racionalizar a capacidade de um átomo estabelecer ligações químicas (a ligação química envolve trocas de eletrões entre átomos)

A Tabela resume alguns valores numéricos da primeira energia de ionização para elementos representativos.

Primeira energia de ionização (I_1 /eV) para elementos representativos

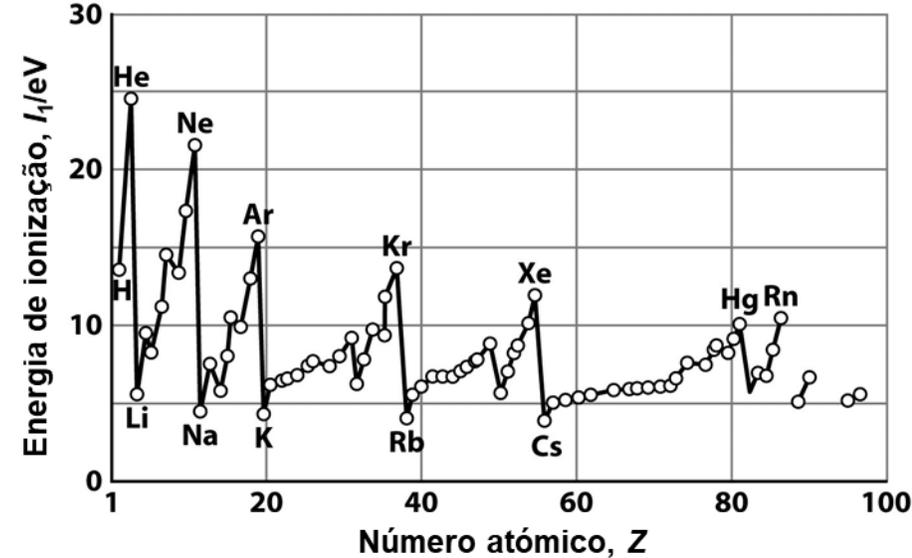
H							He
13.60							24.59
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
5.32	9.32	8.30	11.26	14.53	13.62	17.42	21.56
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
5.14	7.65	5.98	8.15	10.49	10.36	12.97	15.76
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4.34	6.11	6.00	7.90	9.81	9.75	11.81	14.00
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
4.18	5.70	5.79	7.34	8.64	9.01	10.45	12.13
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
3.89	5.21	6.11	7.42	7.29	8.42	9.64	10.78

$$1 \text{ eV} = 96.485 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Energia de Ionização

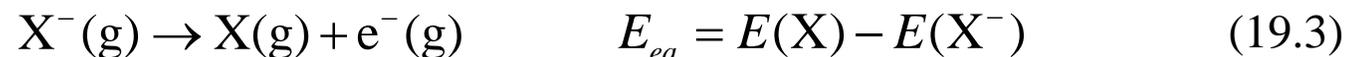
A variação periódica da 1ª energia de ionização para os elementos representativos está ilustrada na Figura cuja análise permite identificar as seguintes tendências:.

- O Li possui uma baixa energia de ionização porque o seu electrão mais exterior está muito blindado do da carga nuclear pelos electrões da camada interna ($Z_{\text{eff}} = 1.3$ vs. $Z = 3$).
- O Be possui uma carga nuclear superior à do Li. O seu electrão mais exterior (um dos 2 electrões 2s) é mais difícil de remover e $I_1(\text{Be}) > I_1(\text{Li})$.
- I_1 diminui de Be para B porque este último possui o electrão mais exterior numa orbital 2p, estando por isso menos ligado ao núcleo que um electrão 2s.
- I_1 aumenta de B para C porque ambos possuem o electrão mais exterior numa orbital 2p, e $Z_{\text{eff}}(\text{C}) > Z_{\text{eff}}(\text{B})$.
- I_1 aumenta de C para N porque ambos possuem o electrão mais exterior numa orbital 2p, e $Z_{\text{eff}}(\text{N}) > Z_{\text{eff}}(\text{C})$.
- Verifica-se uma descontinuidade na curva para O. Neste caso uma orbital 2p passa a estar duplamente ocupada e a repulsão electrão-eletrão é superior ao que seria de esperar por extrapolação através do período.
- A descontinuidade é menos pronunciada para P e S porque as orbitais são mais difusas nos períodos seguintes.
- A energia de ionização do sódio é substancialmente menor do que a do neon porque o electrão exterior do Na é 3s. Está mais distante do núcleo e a carga nuclear é eficientemente blindada pelos electrões interiores correspondentes à configuração compacta do Ne.
- O ciclo recomeça ao longo do período do Na e a, a partir daí, variação de I_1 pode ser racionalizada com base nos argumentos acima apresentados.



Eletróafinidade

A eletróafinidade (E_{ea}) de uma espécie X corresponde à energia mínima necessária para remover um eletrão ao anião correspondente:



A Tabela resume alguns valores numéricos de eletróafinidade para elementos representativos.

A variação periódica da eletróafinidade é muito menos sistemática que a da energia de ionização. Podem no entanto notar-se os seguintes aspetos:

- De um modo geral os valores de E_{ea} mais elevados encontra-se próximos do flúor. No halogéneos o eletrão entra na camada de valência ficando sujeito a uma atração forte por parte do núcleo.
- $E_{ea} < 0$ para os gases raros. O que significa que o anião possui uma energia mais elevada que a espécie neutra. Isso acontece porque o eletrão adquirido vai ocupar uma orbital exterior à camada de valência.
- $E_{ea} > 0$ para o oxigénio. No entanto, o valor de E_{ea} associado ao processo:



é muito negativo porque, embora o eletrão adquirido vá ocupar a camada de valência, sofre uma considerável repulsão por parte da carga negativa já existente no O^- .

Eletróafinidades (E_{ea} /eV) para elementos representativos

H							He
+0.75							<0 [†]
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
+0.62	-0.19	+0.28	+1.26	-0.07	+1.46	+3.40	-0.30 [†]
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
+0.55	-0.22	+0.46	+1.38	+0.46	+2.08	+3.62	-0.36 [†]
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
+0.50	-1.99	+0.3	+1.20	+0.81	+2.02	+3.37	-0.40 [†]
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
+0.49	+1.51	+0.3	+1.20	+1.05	+1.97	+3.06	-0.42 [†]
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
+0.47	-0.48	+0.2	+0.36	+0.95	+1.90	+2.80	-0.42 [†]

$$1 \text{ eV} = 96.485 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Problema 8C.1 (p. 376)

Preveja qual dos iões Mg^{2+} , Na^+ e F^- será menor.

Os iões Mg^{2+} , Na^+ e F^- possuem todos a configuração eletrónica $1s^2 2s^2 2p^6$. A carga nuclear será maior para o ião Mg^{2+} sugerindo que será este o ião de menor tamanho.

Problema 8C.2 (p. 379)

Mostre como é que a energia de ionização (I_1) pode estar relacionada com a afinidade eletrónica do átomo parente?

Por definição, a eletroafinidade (E_{ea}) de uma espécie neutral X corresponde à energia mínima necessária para remover um eletrão ao anião correspondente, X^- :



Logo:

$$E_{\text{ea}}(X) = I_1(X^-)$$