

## Problemas de Revisão

### Cálculo da carga nuclear efectiva $Z_{ef}$ <sup>1</sup>

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

Em que: **Z** = carga nuclear  
**S** = efeito de blindagem

#### Regras de Slater para calcular S

1. Escrever a configuração electrónica, agrupando os electrões da seguinte forma: (1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d)(4f)(5s5p)...
2. Os electrões em grupos à direita do grupo em que se encontra o electrão sobre o qual se exerce o efeito de blindagem que estamos a calcular não contribuem para esse efeito de blindagem.
3. Todos os electrões do grupo do electrão em causa contribuem com o valor 0,35. No caso de o electrão pertencer ao grupo (1s), o outro electrão contribui com 0,30.
4. Se o electrão em causa pretencer a um grupo (ns np), todos os electrões com número quântico principal n-1 contribuem com 0,85 e todos os electrões com n-2 ou inferior contribuem com 1,00.
5. Se o electrão em causa pretencer a um grupo (nd) ou (nf), todos os electrões em grupos à esquerda contribuem com 1,00.

#### Regras de Clementi-Raimondi para calcular S.

$N_{nl}$  representa o nº de electrões que ocupam a orbital  $nl$  na configuração do átomo em causa. O efeito de blindagem sofrido por um electrão  $N_{nl}$  numa orbital de números quânticos  $n$  e  $l$  é dado por:

$$S_{1s} = 0,3 (N_{1s}-1) + 0,0072 (N_{2s} + N_{2p}) + 0,0158 (N_{3s,p,d} + N_{4s,p})$$

$$S_{2s} = 1,7208 + 0,3601 (N_{2s}-1 + N_{2p}) + 0,2062 (N_{3s,p,d} + N_{4s,p})$$

$$S_{2p} = 2,5787 + 0,3326 (N_{2p}-1) - 0,0773 N_{3s} - 0,0161(N_{3p} + N_{4s}) - 0,0048 (N_{3d}) + 0,0085 N_{4p}$$

$$S_{3s} = 8,4927 + 0,2501 (N_{3s}-1+N_{3p}) + 0,0778 N_{4s} + 0,3382 N_{3d} + 0,1978 N_{4p}$$

$$S_{3p} = 9,3345 + 0,3803 (N_{3p}-1) + 0,0526 N_{4s} + 0,3289 N_{3d} + 0,1558 N_{4p}$$

$$S_{4s} = 15,505 + 0,0971 (N_{4s}-1) + 0,833 N_{3d} + 0,0687 N_{4p}$$

$$S_{3d} = 13,5894 + 0,2693 (N_{3d}-1) - 0,1065 N_{4p}$$

$$S_{4p} = 24,7782 + 0,2905 (N_{4p}-1)$$

<sup>1</sup> A. R. Dias, *Teoria da Ligação Química*, IST, 1994

**Propriedades Periódicas e TRPECV**

- Escreva a configuração electrónica dos elementos com números atómicos entre 22 (Ti) e 30 (Zn), explicando eventuais "anomalias".
- Ordene as espécies em cada um dos grupos seguintes por ordem crescente de raio.  
i) F, Cl, Br                      ii) C, N, O                      iii) Li<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, B<sup>3+</sup>
- Considere os seguintes átomos e iões, F, F<sup>-</sup>, Ne, Na e Na<sup>+</sup>.  
a) escreva a configuração electrónica de cada um deles;  
b) ordene as espécies em cada um dos seguintes conjuntos por ordem crescente de raio:  
{Na, Na<sup>+</sup>}      {F, F<sup>-</sup>}      {F, Na}      {F<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>}
- Calcule a carga nuclear efectiva sobre um electrão 3d e um electrão 4s do Fe, usando as regras de Slater e/ou de Clementi-Raimondi. Escreva as configurações electrónicas do Fe e do Fe<sup>2+</sup>.
- Por que razão o ião titânio no estado de oxidação +3 e o potássio não têm a mesma configuração electrónica?
- Explique a variação dos valores da 1ª energia de ionização para os elementos do 2º período:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
El <sub>1</sub> /eV	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6

- Explique quantitativamente e em termos relativos os valores da 1ª energia de ionização e da electroafinidade apresentados na tabela seguinte:

	N	O	F
El <sub>1</sub> /eV	14,534	13,618	17,422
EA/eV	-0,6	1,462	3,399

- Considere os seguintes valores de energias de ionização do sódio e do magnésio:

	El <sub>1</sub> /eV	El <sub>2</sub> /eV	El <sub>3</sub> /eV
Na	5,1	47,3	
Mg	7,9	15,0	80,1

- Discuta os valores relativos (eV) das três primeiras energias de ionização do magnésio usando argumentos quantitativos.
  - Compare as duas primeiras energias de ionização do sódio e do magnésio.
- Usando a Teoria da Repulsão dos Pares Electrónicos da Camada de Valência (TRPECV), preveja a geometria mais provável para as seguintes espécies:  
a) CH<sub>4</sub>      H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>      I<sub>3</sub><sup>-</sup>      BCl<sub>3</sub>      ClF<sub>3</sub>      NH<sub>3</sub>  
b) CO<sub>2</sub>      O<sub>2</sub>      O<sub>3</sub>      CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>      SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>      SF<sub>4</sub>  
c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>      HC≡CH      CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH      HCOOH

- O momento dipolar permanente da molécula de H<sub>2</sub>O é 1,85 D enquanto o do F<sub>2</sub>O é apenas 0,297 D, embora o ângulo de ligação nos dois compostos seja idêntico. Explique.

### Teoria das Orbitais Moleculares

1. Construa o diagrama de Orbitais Moleculares (OM) que descreve a ligação química da molécula de  $O_2$  e desenhe as orbitais atômicas e moleculares envolvidas na ligação. Explique a variação dos comprimentos da ligação O–O nas diferentes espécies indicadas na tabela seguinte.

Discuta o carácter magnético das várias espécies.

Indique quais as orbitais moleculares do  $O_2$  que poderão estar envolvidas na ligação do  $O_2$  a um metal de transição.

Prevê que a geometria da ligação M–O=O seja linear ou “dobrada”?

Fórmula molecular	Comprimento da ligação O–O (Å)
$O_2$	1.21
$[O_2]^+$	1.12
$[O_2]^-$	1.28
$[O_2]^{2-}$	1.49

2. Usando a Teoria das Orbitais Moleculares, descreva a ligação química na molécula de  $N_2$ . Construa o diagrama de OM apropriado e desenhe as orbitais atômicas e moleculares.

Explique porque é que a adição de um electrão à molécula de  $N_2$  enfraquece a ligação entre os respectivos átomos, mas acontece o mesmo se lhe for retirado um electrão. Como varia o comprimento da ligação N–N ao adicionar ou retirar um electrão à molécula de  $N_2$ ?

Discuta o carácter magnético das várias espécies ( $N_2$ ,  $N_2^+$  e  $N_2^-$ ).

Indique quais as orbitais moleculares do  $N_2$  que poderão estar envolvidas na ligação do  $N_2$  a um metal de transição.

Prevê que a geometria da ligação M–N≡N seja linear ou angular?