

Capítulo 1 - Ondas e partículas

Fenômenos ondulatórios

$$\Psi = A \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} (x + vt) \right)$$

Diagrama de anotações para a equação acima:

- A → Amplitude
- $\frac{2\pi}{\lambda}$ → comprimento de onda
- x → posição
- t → tempo
- v → velocidade

$\Psi^2(x, y, z) \rightarrow$ densidade eletrônica no ponto (x, y, z)

Frequência: $\nu = \frac{v}{\lambda} = \frac{1}{T}$

Freq. Angular: $\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi v}{\lambda}$

Período: $T = \frac{\lambda}{v}$

Vetor onda: $k = 2\pi\bar{\nu}$

Número onda: $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

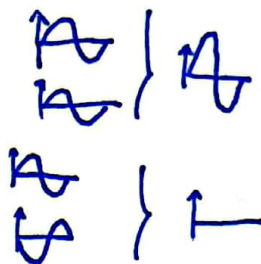
↳ número de ciclos por unidade de tempo

→ mostra que a luz tem caráter ondulatório

Interferência

- Construtiva - reforço do sinal
- Destrutiva - anulação do sinal

Soma dos valores das ondas que interferem



Radiação Eletromagnética

$$E = h\nu$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$v = \lambda\nu$$

Intensidade da radiação: $I = \frac{E}{(t + A \cos \alpha)}$

Hipótese de De Broglie (corpuscular e ondulatório)

(Dualística)

$$E = h\nu \quad \text{e} \quad E = mc^2$$

$$\Rightarrow h\nu = mc^2$$

$$\Rightarrow h\nu = h \frac{c}{\lambda} = mc^2 \Rightarrow \frac{h}{\lambda} = mc = p \Rightarrow \boxed{\lambda = \frac{h}{p}}$$

Efeito Fotoelétrico → mostra que a luz se comporta como corpusculo

$$E_{\text{me}} = W - E_c$$

→ o nº de e^- ejetados é proporcional à intensidade do feixe (n : fótons)

→ só se for frequência E suficiente (ω) é que o elétron sai. Assim, a emissão de e^- depende da frequência da radiação incidente.

Princípio da Incerteza de Heisenberg

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$$

$$\Leftrightarrow m \Delta x \Delta v_x \geq \frac{h}{4\pi} \rightarrow \Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$$

Capítulo 2 - Modelo Quântico do Átomo

principal: $m = 1, 2, 3 \dots$ $m^2 \rightarrow$ mide orbitais p, v, d, f determinando nível

azimutal: $l = 0, 1, 2 \dots, m-1$ s, p, d, f

magnético: $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$

spin: $m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Orbitais de E + baixa:

$\rightarrow$ Têm menos valor somado $m+l$

$\rightarrow$ para o mesmo $m+l$ é a de menor m

Regra empírica de Wisniewski



(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(5s5p) (...)

Preenchimento Eletrônico

- Princípio da exclusão de Pauli: elétrons diferentes $\Rightarrow$ m's quânticos diferentes
- Princípio da E. mínima: preencher segundo ordem crescente de energia
- Regra de Hund: para preencher um nível de energia, primeiros passamos os elétrons em orbitais diferentes, e o mesmo spin, e só depois emparelhamos.

Capítulo 3 - Propriedades periódicas dos átomos

Nº atômico efetivo: $Z_{ef} = Z - S$

$\downarrow$
o efeito do núcleo no e- mais exterior é afetado pelos e- no seu caminho (blindagem)

Regras de Slater

1. s ou p

0 $\rightarrow$ elétrons exteriores

0,35 $\rightarrow$ elétrons em orbitais do mesmo grupo (exceto 1s $\rightarrow$ o 2º e- vale 0,30)

0,85 $\rightarrow$ elétrons em $m-1$

1 $\rightarrow$ elétrons restantes mais interiores

2. d ou f

0 $\rightarrow$ elétrons exteriores

0,35 $\rightarrow$ elétrons em orbitais do mesmo grupo

1 $\rightarrow$ restantes elétrons mais interiores

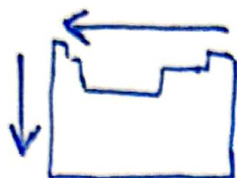
$\nwarrow$ estimado pelos regras de Slater

do longo do grupo: aumenta até ao 4º p e depois mantém-se constante.

Δ adiciona-se o elétron sobre o qual se calcula o fator.

Raio atômico

raio que contém o e⁻ mais exterior

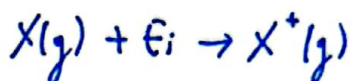
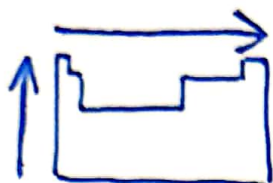


$$R = \text{constante} \times \frac{n^2}{Z_{\text{ef}}}$$

n : quântico principal

Energia de Ionização

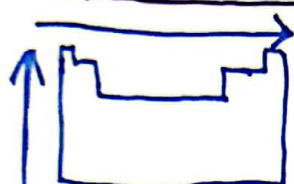
energia p/ retirar o e⁻ mais exterior



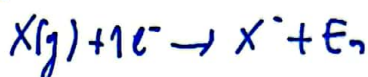
$$E_i \propto \frac{Z_{\text{ef}}^2}{n^2}$$

+ Z_{ef}
+ E_i
- $R_{\text{atômico}}$

Afinidade Eletrônica

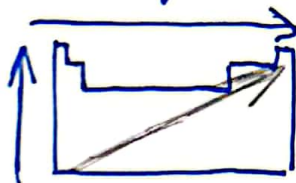


energia liberada na formação
de uma mole de íons negativos
a partir de átomos neutros



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

Eletronegatividade



tendência de um átomo, molécula, para
ter a si os pares de e⁻ compartilhados → determina o
comportamento dos elétrons tipo de ligação
química

$$\chi = \text{constante} \times \frac{E_i + E_n}{2}$$

Ligação Covalente: há partilha de e⁻, típica não-metais E_i e E_n elevadas

Ligação Iônica: cedência de elétrons, típica entre metais e não-metais

Ligação Metálica: elétrons deslocalizados, difundidos sobre vários núcleos, metais

Capítulo 4 - Ligação química. Compostos Moleculares

Teoria das orbitais moleculares (TOM)

→ são combinações lineares de todas as orbitais atômicas, ψ_i , de todos os átomos

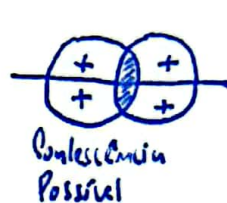
$$(\psi_j = c_{j1} \psi_1 + c_{j2} \psi_2 + \dots + c_{jm} \psi_m)$$

→ os núcleos estão em repouso, à distância intermolecular de equilíbrio, e os elétrons distribuem-se pelas orbitais moleculares

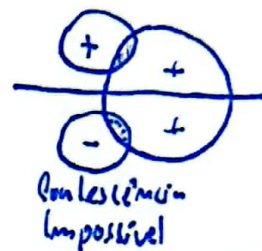
CrITÉRIOS de simplificação

→ Semelhança de energias: só há mistura de orbitais com energias semelhantes.

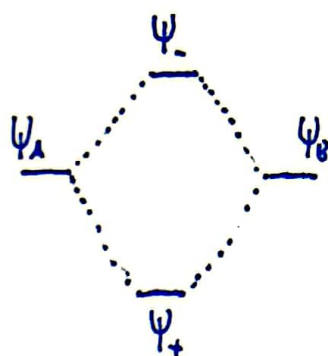
→ CrITÉrio da conservação: só há mistura de orbitais se a interferência das respectivas funções de onda não for nula



Conservação
Possível



Conservação
Impossível



formam-se 2 orbitais, uma ligante e uma antiligante

Ligante (ψ_+)

- Menor Energia (estável)
- interferência construtiva
- elétrons entre os núcleos

Antiligante (ψ_-)

- Maior Energia (instável)
- interferência destrutiva
- e⁻ exteriores ao núcleo

Orbitais moleculares: $\sigma \quad \infty \leftrightarrow \infty \quad \pi \quad 8 \leftrightarrow 8$

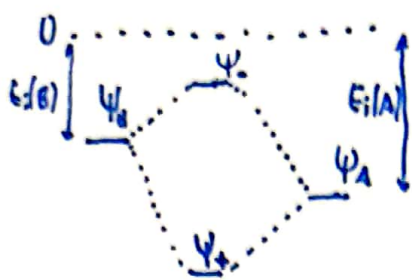
Ordem de ligação: $\frac{n^\circ e^- \text{ ligantes} - m^\circ e^- \text{ antiligantes}}{2}$

Magnetismo $\left\{ \begin{array}{l} \text{Diamagnetismo: spin total} = 0 \\ \text{Paramagnetismo: spin total} \neq 0 \end{array} \right.$

- + O.L
- + E.L
- Distância entre os átomos

Mistura s-p: acontece nas moléculas leves (total de e⁻ < 14)
há inversão das orbitais moleculares σ e π ligantes

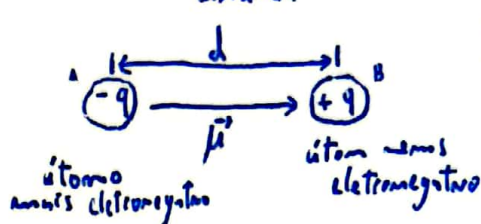
Moléculas Diatômicas Heteronucleares



A participação de cada orbital atômico é diferente.
 → Se houver níveis de energia muito distintos entre 2 orbitais, estes não se ligam, formando-se orbitais mais ligantes (não contribuem p/ a ordem de ligação).

Momento Dipolar $|\vec{\mu}| = \overset{\text{carga}}{q} \times \underset{\text{distância}}{d} = \overset{\text{caráter iônico}}{r} \times e \times d$

A-B, $\chi_A - \chi_B$



Dipolo elétrico

Valor -ão de q é a carga do elétron (e)

⊕ → ⊕ Químico
 ⊖ → ⊖ Físico

Para obter (r):

→ obter $\Delta\chi$

→ ver em tabela periódica a conversão de $\Delta\chi$ para percentagem iônica

Nota: Por vezes, para obter d temos que usar a soma dos raios covalentes. O resultado final não será totalmente preciso porque os átomos também têm caráter iônico, que diminui a distância entre ambos.

Teoria do Enlace de Valência bom para descrever moléculas poliatômicas

→ só se consideram as orbitais atômicas de valência Sempre enchidas, ou uma totalmente preenchida e outra vazia

→ só se combinam orbitais 2 a 2 (uma de cada átomo).

→ Os elétrons de camadas interiores conservam caráter atômico.

→ só há orbitais ligantes e não ligantes (atômicas).

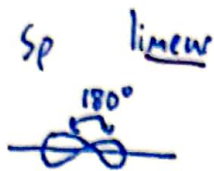
Orbital Atômica Híbrida

1. Antes de se estabelecer a ligação, em cada átomo há uma combinação de orbitais (p.ex. s e p) → orbitais atômicos híbridos.

2. As orbitais atômicas híbridas combinam-se com as de valência dos outros átomos para formar orbitais moleculares.

Hibridações

no. ligações: C-4
N-3
O-2



1 orbital s
+
1 orbital p
=
2 orbitais sp
(sobram 2 orbitais p)

$$E_{sp} = \frac{1}{2} E_{2s} + \frac{1}{2} E_{2p}$$



1 orbital s
+
2 orbitais p
=
3 orbitais sp^2
(sobra 1 orbital p)

$$E_{sp^2} = \frac{1}{3} E_{2s} + \frac{2}{3} E_{2p}$$



1 orbital s
+
3 orbitais p
=
4 orbitais sp^3

$$E_{sp^3} = \frac{1}{4} E_{2s} + \frac{3}{4} E_{2p}$$

Nota: As orbitais híbridas fazem ligações σ (frontais) com os outros átomos
As orbitais p que "sobram" fazem ligações π (laterais) com os outros átomos

Orbitais deslocalizadas: quando temos várias ligações π iguais, estas estendem-se a todos os átomos considerados, ficando deslocalizadas (os elétrons andam por todos eles)
(ex: benzeno, polietenos)

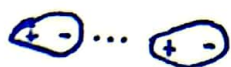
↑ Envergadura é correspondente ligação π localizada

Momento dipolar de moléculas poliatômicas: resulta da soma vetorial dos dipolos das ligações.

Capítulo 5 - Ligações intermoleculares = ligações secundárias

• Ligações de Van Der Waals

1. Keesom (Dipolo permanente - Dipolo permanente) moléculas polares ($\mu \neq 0$)



$$E_K \propto \frac{\mu_1^2 \times \mu_2^2}{r^6 \cdot T}$$

maior T $\Rightarrow$ maior rotação das moléculas

• + importantes em moléculas pequenas e/ou elevadas

↓
menor ligação

2. Debye (Dipolo permanente - Dipolo Induzido)



$$E_D \propto \left(\frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2}{r^6} + \frac{\mu_2^2 \cdot \alpha_1}{r^6} \right)$$

molécula polar ($\mu \neq 0$) e/ou não polar ($\mu = 0$)

T não afeta, pois o dipolo induzido está sempre a acompanhar o dipolo indutor, mesmo que este rode.

$\alpha \rightarrow$ Polarizabilidade (facilidade com que o movimento eletrónico se relaciona-se c/ o ambiente de elétrons deforma por ação de um campo elétrico).
elétrons (e⁻) + polarizáveis

3. London (Dipolo instantâneo - Dipolo induzido) entre quaisquer moléculas

$$E_L \propto \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

Moléculas grandes $\rightarrow$ forças de London têm maior contribuição (pois são mais polarizáveis).

• Ligações de Hidrogénio (+ fortes)

Quando há um H ligado a um átomo muito eletronegativo (F, O, N), perto de outro átomo muito eletronegativo com um par de e⁻ não partilhados

Estrutura $\begin{matrix} \text{cadeia} \\ \text{folha} \end{matrix}$

Propriedades que dependem das f. intermoleculares

→ Temperaturas de: fusão e ebulição

→ tensão superficial

→ Viscosidade e miscibilidade de líquidos

↑ mede a resistência à deformação

ligação + forte $\Rightarrow$ + T de fusão/ebulição

Capítulo 6 - Polímero: Estrutura e propriedades

Polímeros: macromoléculas originadas por repetição regular de uma unidade (monômero)

→ são muito grandes → a intensidade das forças intermoleculares aproxima-se da intensidade das forças intramoleculares → podem não conseguir entrar em ebulição (ligações covalentes destruídas antes de atingir a Tm) (ex: PVC)

Reações de Polimerização: combinação de monômeros → polímero

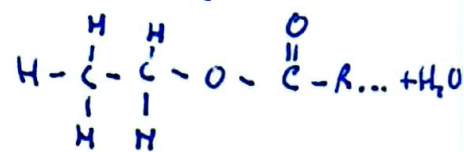
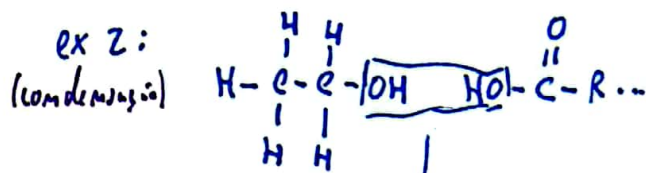
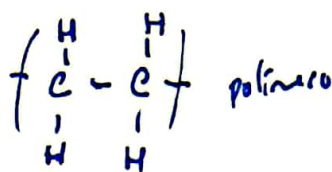
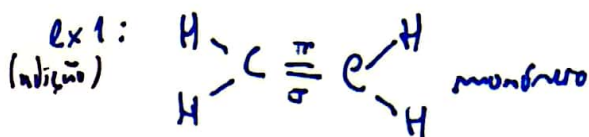
1. Reação de Adição Quebra de ligação dupla → fica "livre" uma ligação simples.

Inicição → Propagação (crescimento) → Terminação
ataque do monômero → o monômero ligado
reage sucessivamente com outros monômeros → conclusão da reação

2. Reação de Condensação Quando os monômeros têm grupos funcionais

• Há libertação de uma molécula de H_2O
(ou outras moléculas pequenas como HCl ou CO_2)

mas é preciso um iniciador

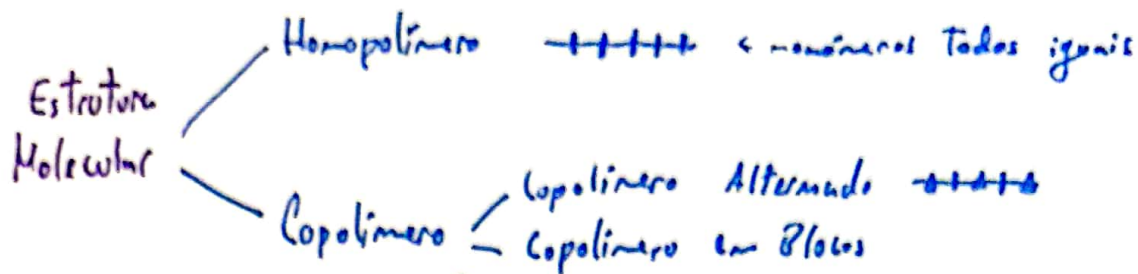


Peso Molecular médio: $M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \rightarrow \text{massa total}$
 $\sum N_i \rightarrow \text{número de unidades}$

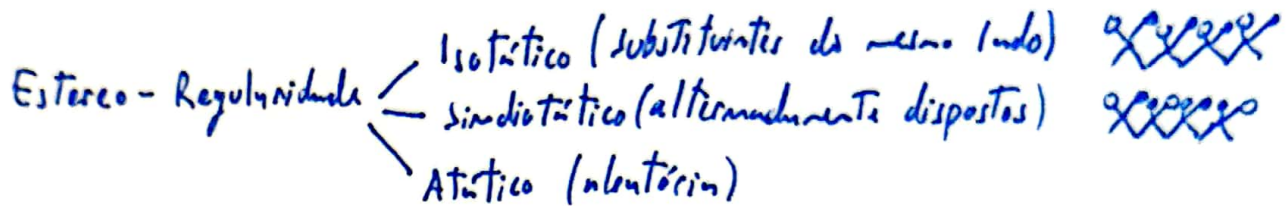
Peso Molecular ponderal: $M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$

$$IP = \frac{M_w}{M_n}$$

↓
índice de polidispersão



Δ polímeros de condensação:
 não são considerados copolímeros!



Forças intermoleculares entre polímeros

- Interações de London muito fortes! pois são moléculas mt grandes
- Ligações de Hidrogênio → têm energia mt elevada → dão muita coesão à estrutura
- Ligações Cruzadas → ligações entre cadeias → maior rigidez, insolubilidade
 - Covalentes → não é possível alterar a forma da amostra (P. Termoendurecido)
 - Iônicos → podem ser destruídos alterando a forma da amostra (P. termoplástico)

temp. de transição vítrea: T_v

temperatura abaixo da qual deixa de haver liberdade de movimento das cadeias (o polímero fica com comportamento típico de um vidro).
 ↳ só para polímeros amorfos

T_v depende:

- Flexibilidade da cadeia principal quanto menor ⇒ mais baixo T_v
- Presença de grupos laterais reduzem a mobilidade ⇒ aumentam T_v
- Peso molecular médio
- Velocidade de aquecimento

Densidade das ligações cruzadas ⇒ determina o grau de deformação máxima antes da ruptura.

Polímero

- Amorfo (arranjo desordenado, geralmente transparente)
- Semicristalino (mais densos, mais resistentes à deformação e à dissolução)

Fibras ⇒ fortes interações por ligações de H entre cadeias ⇒ dificuldade de deslizamento das cadeias umas sobre as outras.

Capítulo 7 - Metais

Metais

- E_i e E_n muito baixas $\Rightarrow$ baixa Δ (partilha de e^- entre os átomos de um cristal)
- Elevada densidade
- Elevada condutividade térmica e elétrica
- Maleabilidade e ductibilidade

Estruturas Cristalinas dos Metais (Modelo das esferas rígidas)

Planos compactos (ocupação máx. do espaço) $\xrightarrow{\text{podemos empilhar de 2 maneiras}}$ $\begin{cases} \rightarrow ABABA... \\ \rightarrow ABCABC... \end{cases}$ $\begin{matrix} 1^\circ \text{ e } 3^\circ \text{ planos equivalentes} \\ 3 \text{ planos não equivalentes} \end{matrix}$

Estruturas Compactas

HC) E. Hexagonal Compacta ABABA...

→ cél. unitária: prisma hexagonal

→ índice de coordenação: 12

→ nº de átomos com o qual cada átomo está em contacto

Δ Direção Compacta:
direção segundo a qual os átomos se tocam diretamente



CFC) E. Cúbica de faces centradas ABCABC...

→ cél. unitária: cubo de faces centradas

→ índice de coordenação: 12



Planos semi compactos $\begin{cases} \rightarrow A, A & \text{uns por cima dos outros} \\ \rightarrow A, B, A & \text{intercalados} \end{cases}$

Estruturas Semicompactas

CS) E. Cúbica simples A, A

→ cél. unitária: cubo simples

→ índice de coordenação: 6



CC) E. Cúbica de corpo centrado ABA

→ cél. unitária: cubo de corpo centrado

→ índice de coordenação: 8



Densidade Teórica do Metal

$$\mu = \frac{\text{Massa da cél. unitária}}{\text{Volume da cél. unitária}} \rightarrow \frac{M \cdot \text{átomos}}{N_A} \rightarrow \text{usando } r \text{ como raio do átomo}$$

(C) E. cúbica simples

• Cada átomo (vértice) é partilhado por 8 cubos. Assim cada um só contribui com $1/8$ da sua massa: $m = (8 \text{ átomos} \times \frac{1}{8}) \times \frac{M}{N_A} = \frac{M}{N_A}$ (átomo)

• Cada aresta é 2 vezes o raio atômico, logo $v = (2r)^3$

Assim,
$$\mu = \frac{M}{8r^3 \cdot N_A} \text{ g cm}^{-3}$$

cce) E. cúbica de corpo centrado

• Cada átomo dos vértices contribui $1/8$ e o átomo central contribui inteiramente; Assim, a massa é: $m = (8 \times \frac{1}{8} + 1) \times \frac{M}{N_A} = \frac{2M}{N_A}$

• A direção compacta é a diagonal do cubo, logo $v = (4r/\sqrt{3})^3$

Assim,
$$\mu = \frac{2M}{32\sqrt{3} r^3 \cdot N_A}$$

cFe) E. cúbica de faces centradas

• Átomos dos vértices: $1/8$ i átomos das faces: $1/2$ i $m = (8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}) \frac{M}{N_A} = \frac{4M}{N_A}$

• A direção compacta é a diagonal da face, $v = (2\sqrt{2}r)^3$

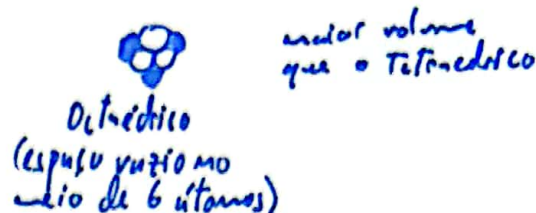
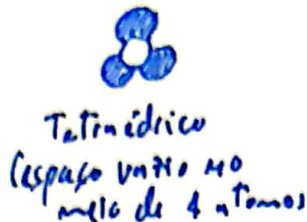
Deste modo,
$$\mu = \frac{4M}{4\sqrt{2} r^3 \cdot N_A}$$

He) E. Hexagonal Compacta

• Átomos dos vértices: $1/6$ i Átomos do centro da base: $1/2$ i 3 átomos no meio que contribuem totalmente. Ou seja, $m = (12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3) \frac{M}{N_A} = \frac{6M}{N_A}$

Obtemos,
$$\mu = \frac{6M}{4\sqrt{2} r^3 \cdot N_A}$$

Interstícios:



Dimensão dos interstícios: estimativa do raio da maior esfera que pode ser acomodada sem perturbar os átomos. (importantes nos ligas metálicas!)

octaédrica: $r_{i.o} = 0,414 r$ $r \rightarrow$ raio do átomo

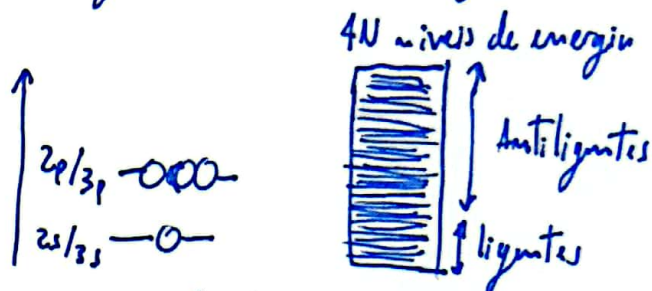
tetrahédrica: $r_{i.t} = 0,225 r$

T.O.M. / C.L.O.A Aplicada nos Metais (Teoria das bandas)

Os metais formam cristais com muitos átomos. Assim, da sua interação obtemos N orbitais "moleculares" deslocalizados, cujas energias cobrem de uma forma quase contínua uma determinada gama de energias (Bandas de Energia)

Metais dos 2º e 3º períodos:

4 orbitais de valência, logo para um cristal com N átomos obtemos $4N$ orbitais atômicos



⚠ Nota: Nessa banda de energia, as repulsões intereletrônicas têm como resultado global o aumento das energias de todas as níveis da banda $\Rightarrow$ o número de orbitais ligantes é menor que metade do número total de orbitais da banda.

Energia de coesão: energia necessária para destruir a estrutura cristalina, ou seja, destruir completamente as ligações entre os átomos do metal.

$\rightarrow$ tanto maior quanto maior for o nº de orbitais ligantes da banda que são preenchidos e o sobro entre orbitais ligantes preenchidos e antiligantes preenchidos.

$\rightarrow$ maior E. coesão $\Rightarrow$ maior T fusão $\Rightarrow$ maior E. coesão $\Rightarrow$ menor compressibilidade

Substituição (200 + metais) $\rightarrow$ Ligas Metálicas

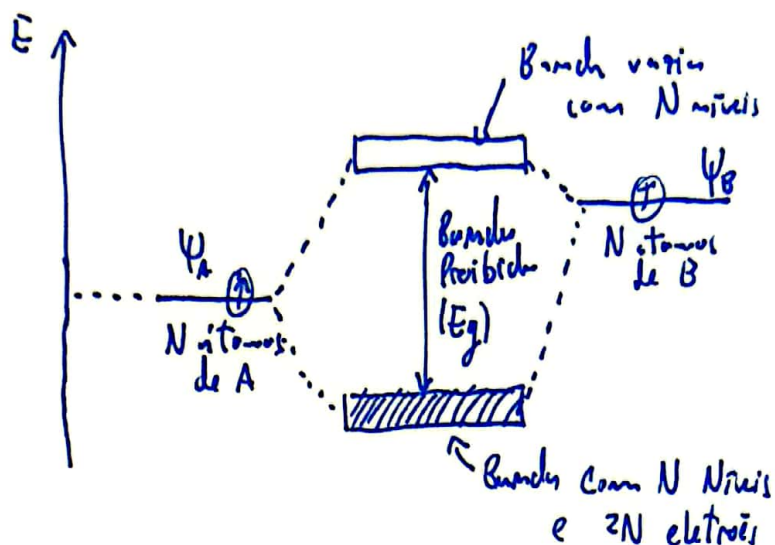
- Dimensões dos átomos semelhantes
- Estruturas cristalinas compatíveis
- Eletronegatividades semelhantes
- Nº de e- de valência semelhantes

Intersticiais (metal + não metal) $\rightarrow$

$\left[\begin{array}{l} \text{raio (m metal)} < \text{raio (interstício)} \Rightarrow \uparrow \text{solubilidade} \\ \text{raio (m metal)} > \text{raio (interstício)} = \downarrow \text{solubilidade} \end{array} \right.$
 desde que a razão das raio atômicos $< 0,59$

Capítulo 8 - Compostos iônicos

Compostos iônicos: Átomos c/ eletronegatividades distintas $\Rightarrow$ transferência de elétrons
 (nem sempre existem compostos 100% iônicos $\rightarrow$ há sempre uma contribuição covalente)
 tanto maior quanto maior $\Delta\chi$



- Maior diferença de eletronegatividades $\Rightarrow$ maior largura da Banda Proibida
- $E_g > 3\text{eV} \rightarrow$ isolante
- $E_g \leq 3\text{eV} \rightarrow$ semicondutores

Numero de coordenação: número de iões negativos que se pode colocar à volta do catião.

8 $\rightarrow$ coordenação cúbica $\frac{r_c}{r_a} \geq 0,732$ $u = \frac{2r_c + 2r_a}{\sqrt{3}}$

6 $\rightarrow$ coordenação octaédrica $\frac{r_c}{r_a} \geq 0,414$ $u = 2r_c + 2r_a$

4 $\rightarrow$ coordenação tetraédrica $\frac{r_c}{r_a} \geq 0,225$ $u = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_c + r_a)$

Estruturas + comuns:

Composto	Estequiometria	Rede	lão na posição base da rede	$\frac{r_c}{r_a}$	Interações	Ocupação*
NaCl	1:1	CFC	Cl^-	0,52	octaédricas	100%
Blenda $\rightarrow \text{ZnS}$	1:1	CFC	S^{2-}	0,40	tetraédricas	50%
Fluoreto $\rightarrow \text{CaF}_2$	1:2	CFC	Ca^{2+}	0,73	tetraédricas	100%
CsCl	1:1	CS	Cl^-/Cs^+	0,93	cúbicas	100%

$\uparrow$ praticamente todos os compostos iônicos irão corresponder a uma destas 4 situações.

* Nota: n = interstícios octaédricos = nº átomos da estrutura
 n = interstícios tetraédricos = $(2 \times)$ nº de átomos da estrutura

Energia reticular (U): energia posta em jogo na formação de um cristal iônico (estado gasoso perfeito, $T=0K$).

$$U = - \frac{A \cdot K \cdot z_c \cdot z_A \cdot N_A}{r_0} \times \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

→ condicionada por:

→ + distância interiônica → U diminui

→ + carga dos íons → U aumenta

$U = U' + U''$
 U' = atração entre íons
 U'' = repulsão entre íons adjacentes.

$$U \propto \frac{z_A z_c}{r_A + r_c}$$

$r_0 = r_A + r_c$ (distância) - depende
 A = constante de Madelung (característica da geometria da rede).

n = característica de cada íon $n > 5$
 z_c, z_A = cargas do cátion e ânion
 $K = e^2 / (4\pi \epsilon_0)$

Propriedades dos Cristais Iônicos

- Maior Energia reticular $\Rightarrow$ maior Coesão $\Rightarrow$ maior estabilidade
- Maior E. reticular $\Rightarrow$ maior T_f e maior T_e
- Maior E. reticular $\Rightarrow$ maior dureza
- Frágeis (é fácil quebrar)
- Indefiníveis
- Solubilidade $\rightarrow$ aumenta com a diferença de tamanho dos íons
- Condutibilidade $\rightarrow$ geralmente não são condutores elétricos (SÃO ISOLANTES)

esta depende da
 entalpia de
 formação do
 composto.

por vezes
 a condutividade
 iônica

Capítulo 9 - Termodinâmica

sistema { isolado → não troca energia nem matéria com o exterior
fechado → só troca de energia
aberto → troca de energia e matéria

$$\text{Energia: } E = \overset{\text{E. cinética}}{E_c} + \overset{\text{E. potencial}}{E_p} + U \leftarrow \text{Energia interna}$$

Num sistema em repouso, submetido a um campo exterior constante: $\boxed{\Delta E = \Delta U}$
 $E_c = 0$ $E_p = \text{constante}$

1ª Lei da Termodinâmica: a energia interna do universo permanece constante
(lei da conservação de energia → esta só se transforma)

$$\boxed{\Delta U = q + W}$$

↑ ↑
calor trabalho

convenção: ΔU positivo quando a energia do sistema aumenta

Funções de estado: não dependem do modo de transformação, apenas do estado inicial e final (E. interna, entalpia, entropia, Gibbs, etc)

ex: a energia interna (U) é uma função de estado, logo:

$$\Delta U = U_f - U_i$$

Entalpia (H): calor transferido numa transformação a pressão constante ($H = U + p \cdot V$)

Nota:

Trabalho das forças de pressão: $dW = -p \cdot dV$

Potencial químico: $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \cdot \ln(p_i)$

$$\Delta H = H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes}) \rightarrow \text{pois é uma função de estado}$$

No estado padrão:

↑
condições de referência

$$\boxed{\Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ(\text{produto } i) - \sum_j \nu_j \Delta H_f^\circ(\text{reagente } j)}$$

$\Delta H < 0 \rightarrow$ reação EXOTÉRMICA

$\Delta H > 0 \rightarrow$ reação ENDOTÉRMICA

Entropia (S): descreve o número de configurações possíveis de um sistema.
 Associada à desordem.

$$\Delta S = S(\text{produtos}) - S(\text{reagentes})$$

No estado padrão $\Delta S^\circ = \sum_i \nu_i \Delta S^\circ(\text{produto } i) - \sum_j \nu_j \Delta S^\circ(\text{reagente } j)$

2ª Lei da Termodinâmica: um processo é espontâneo quando aumenta a entropia (desordem) do universo.

Energia livre de Gibbs (G): $G = H - T \cdot S$ $\Delta G = 0 \Rightarrow$ sistema em Equilíbrio
 Transformação Espontânea $\Rightarrow$ diminuição da Energia livre de Gibbs ($\Delta G < 0$)

No estado padrão: $\Delta G_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_f^\circ(\text{produto } i) - \sum_j \nu_j \Delta G_f^\circ(\text{reagente } j)$

⚠ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$

• em equilíbrio: $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K_m)$
 ($\Delta G = 0$)

Em que, tendo uma reação $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$:

$$Q \rightarrow K = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

↑ ↑
 Não variam
 quase nada com
 a T

NOTA: $Q = K$ quando
 está em equilíbrio ($\Delta G = 0$)

(Quociente Reacional) $\rightarrow Q = \frac{P_C^\gamma \times P_D^\delta}{P_A^\alpha \times P_B^\beta}$

NOTA:

Estados da matéria	GÁS	soluto em solução diluída	Líquido puro / solvente / sólido puro	Elementos puros na forma Alotrópica + Estável (25°C, 1 atm)
Estado padrão	$p = 1 \text{ bar} = 1 \text{ atm}$	$[] = 1 \text{ M}$	$a = 1$ atividade, $a = \frac{p}{p_0}$	$\Delta H_f^\circ = 0$, $\Delta G_f^\circ = 0$

$a \rightarrow$ atividade:

$\rightarrow$ para soluções diluídas, a é proporcional à concentração

$\rightarrow$ para sólidos, líquidos puros, solventes $\rightarrow a=1 \rightarrow$ por isso é que eles não aparecem nas constantes de equilíbrio.

As constantes de equilíbrio (K) são ADIMENSIONAIS (não têm unidades)

$$\text{valor } \begin{cases} Q = m \cdot c \cdot \Delta T \\ Q = n \cdot c \cdot \Delta T \end{cases}$$

Capítulo 10 - Cinética e equilíbrio químico:

velocidade de uma reação $\rightarrow$ proporcional ao produto das concentrações

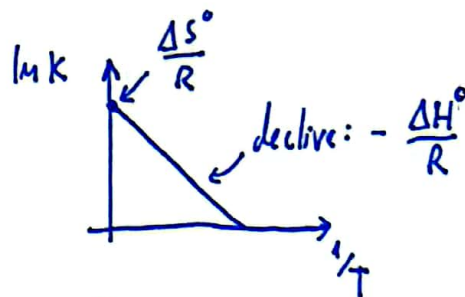
equilíbrio ($\Delta G=0$) $\Rightarrow$ velocidade da reação direta IGUAL à da reação inversa

Constante de equilíbrio (K_c) da reação GLOBAL $\rightarrow$ pode ser obtida MULTIPLICANDO as constantes de equilíbrio das reações parciais cuja soma dá a global.

Princípio Le Chatelier: um sistema em EQUILÍBRIO sujeito a uma PERTURBAÇÃO exterior reage a esta, evoluindo de forma a contrariar o seu efeito

Equação DE VAN'T HOFF:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T}$$



K e $\Delta G^\circ \rightarrow$ variam significativamente com a temperatura

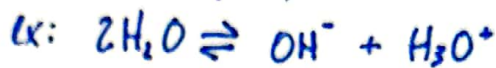
ΔH° e $\Delta S^\circ \rightarrow$ variam pouco com a temperatura

- Reação endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$) $\Rightarrow K_e$ aumenta c/ a T
 - Reação exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$) $\Rightarrow K_e$ diminui c/ a T
- } o aumento da T favorece as reações endotérmicas e desfavorece as exotérmicas

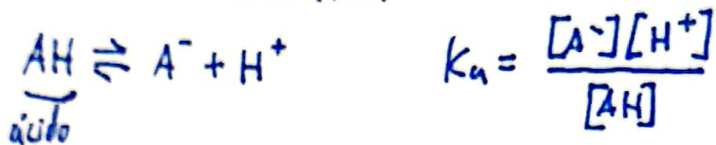
Reações Ácido - Base:

segundo Brønsted $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ácido: doador de prótons (H}^+) \\ \text{Base: aceitador de prótons (H}^+) \end{array} \right.$

AMFOTÉRICOS $\rightarrow$ substâncias que podem funcionar como ácido ou como base

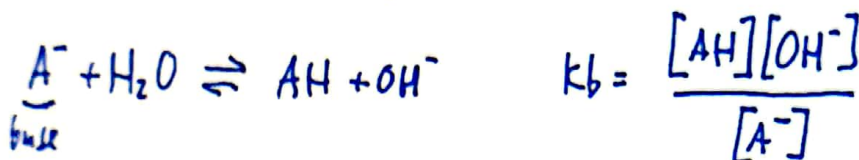


• Constante de Acidez (K_a)



$K_a > 1 \Rightarrow$ ácido forte

• Constante de Basicidade (K_b)



$K_w = K_a \times K_b$

$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \rightarrow \text{a } 25^\circ\text{C}, K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

$\text{pH} = -\log_{10}([\text{H}_3\text{O}^+])$
Água neutra: $\text{pH} = 7$ (25°C)
A 25°C , $\text{pH} \in [0; 14]$

$\text{pOH} = -\log_{10}([\text{OH}^-]) \Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14$

Reação de Dissolução - Precipitação: solubilidade (s) $\rightarrow$ concentração da solução saturada do sal

• Produto de Solubilidade (K_s) $\leftarrow$ só para sais pouco solúveis



$K_s = [\text{A}]^m [\text{B}]^m$

$\rightarrow$ velocidade de dissolução
igual à velocidade de precipitação
 $\updownarrow$
Equilíbrio

$S = \left(\frac{K_s}{m^m \times m^m} \right)^{\frac{1}{m+m}}$

Relação entre SOLUBILIDADE
e PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Efeito do íon comum $\Rightarrow$ reduz a solubilidade do composto

K_s é constante, e há + produto (o íon comum), logo o reagente tem que se dissolver menos

Reações de oxidação-redução

Ocorre transferência de elétrons e há variação do número de oxidação

Número de oxidação:

- 0 em qualquer elemento livre;
- No íon, é dado pela sua carga;
- -2 no oxigênio (-1 nos peróxidos);
- +1 no hidrogênio (-1 nos hidretos metálicos);
- soma dos números de oxidação dos elementos $\begin{cases} \text{de um íon} \rightarrow \text{igual à carga do íon} \\ \text{de uma molécula} \rightarrow \text{igual a zero} \end{cases}$

• **Oxidação:** perda de elétrons (aumenta o número de oxidação)

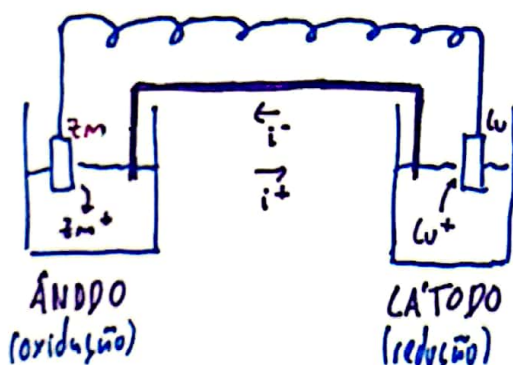
oxidante: espécie c/ grande afinidade eletrônica $\rightarrow$ causa a oxidação de outras (reduz-se)

• **Redução:** ganho de elétrons (diminui o número de oxidação)

reduzidor: espécie c/ tendência a fornecer elétrons $\rightarrow$ causa a redução de outras (oxida-se)

Potencial de redução padrão: indica a tendência que um metal tem para se reduzir

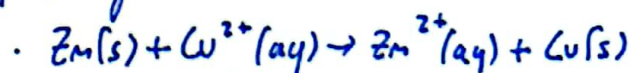
Célula eletroquímica: exemplo: Zn e Cu



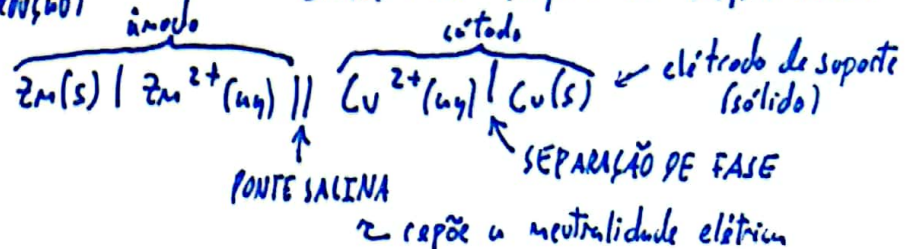
Equações parciais dos eletrodos:

- $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)} \rightarrow$ maior potencial de redução

Equação global:



Representação esquemática



Foer. Eletromotriz:

$$f.e.m. = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = E_{\text{pilha}}$$

25°C:
$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log Q$$

EQUAÇÃO DE NERST

potencial do eletrodo / potencial da pilha (f.e.m.)

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

hidrogênio $\rightarrow$ eletrodo de referência
 $\downarrow$
 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$

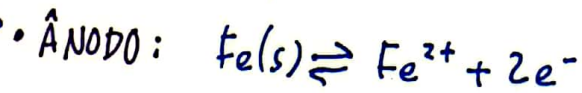
Tipos de células galvânicas:

1. Pilha de Composição → eletrodos com diferente composição química.
p/ ver qual é o ânodo e o cátodo, podemos usar a série eletroquímica
2. Pilha de Concentração → eletrodos com a mesma composição, mas diferentes concentrações das espécies em solução. p/ ver o ânodo e cátodo, calculamos e comparamos os potenciais de redução (Eq. de Nernst)
3. Pilha de deformação (micropilha) → zonas anódicas: zonas onde as estruturas estão menos estabilizadas (com maior energia) → + fáceis de oxidar
ex: defeitos estruturais, lacunas, zonas deformadas a frio, etc.

LABORATÓRIO 4B - Corrosão eletroquímica

Corrosão de um metal: oxidação do metal quando em presença de ÁGUA e OXIGÊNIO
↳ reações que provocam a corrosão do ferro

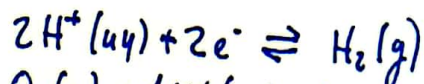
OXIDAÇÃO



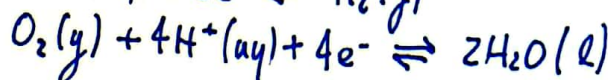
$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

REDUÇÃO

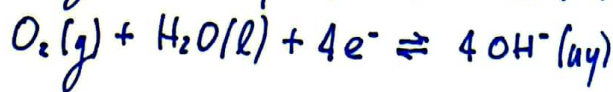
• CATÓDO



$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V} \leftarrow \text{referência}$$



$$E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$$



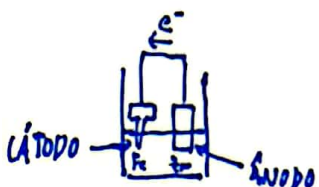
$$E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = +0,40 \text{ V}$$

① AREJAMENTO DIFERENCIAL (pilha de concentração)



Cátodo: zona em contacto com o ar (exposta a maior concentração de H^+ e O_2 , logo nesse zona há consumo extra de eletrões).

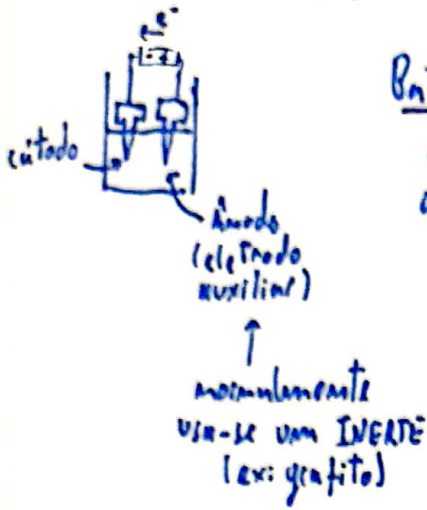
② PROT. CATÓDICA (ÂNODO DE SACRIFÍCIO)



O zinco tem menor potencial de redução → cede os eletrões ao Ferro, que deixa de ser o ânodo e passa a ser o CATÓDO (não se corrói)

↑ não fica / cor

③ PROT. CATÓDICA / POTENCIAL IMPOSTO



Bateria $\rightarrow$ impõe uma diferença de potencial, e um fluxo de elétrons (do + para o -) $\rightarrow$ um prego fica o cátodo (recebe elétrons), ou seja, não sofre corrosão.

④ ZONA DE DOBRA



A zona da dobra é + frágil (menor energia) $\rightarrow$ maior corrosão (os átomos estão menos ligados $\rightarrow$ a passagem à solução por oxidação é + favorável). Os átomos na "dobra" são + facilmente oxidados $\rightarrow$ passam para a solução.

NOTAS:

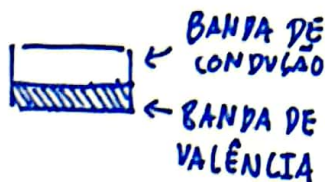
$\rightarrow$ Presença de OH^- detectada pelo fenolftaleína (detecta o cátodo)

$\rightarrow$ Detecção de Fe^{2+} baseia-se na formação do corante Azul de Turnbull (detecta o ânodo)

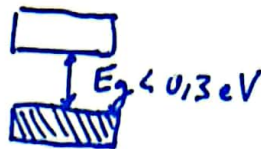
Capítulo 11 - PROPRIEDADES ELÉTRICAS

CONDUTIVIDADE: $\sigma = n \cdot e \cdot \mu$ mobilidade

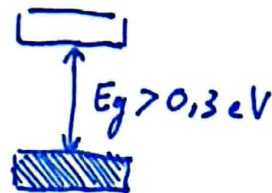
n = nº de portadores $\left\{ \begin{array}{l} \text{elétrons (n)} \\ \text{lacunas (p)} \end{array} \right.$



CONDUTOR



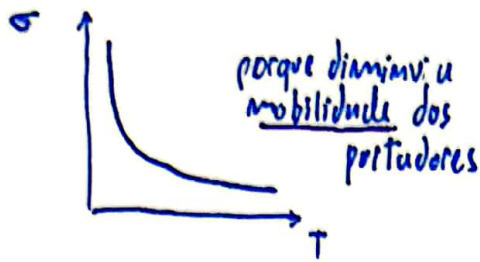
SEMICONDUTOR



ISOLANTE

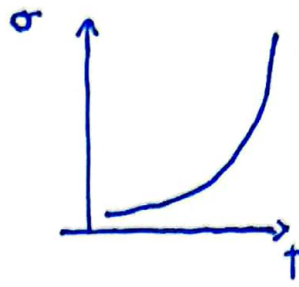
$E_g \rightarrow$ comprimento da BANDA PROIBIDA

$\Delta\sigma$ COM A TEMPERATURA:



METAIS

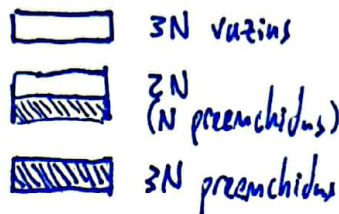
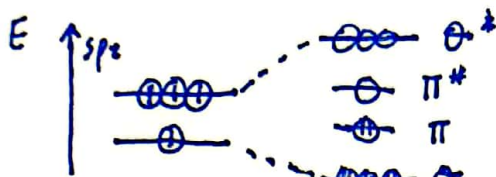
$\exists$ impurezas $\Rightarrow$ menor condutividade



SEMICONDUCTORES

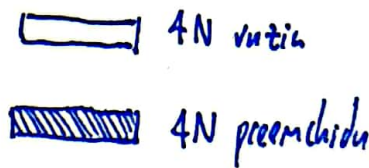
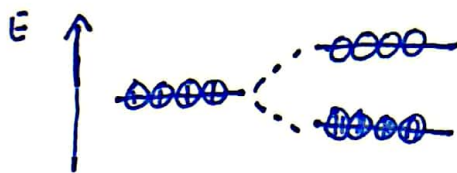
porque aumenta o n^o de portadores / há promoção de elétrons entre os níveis de energia.
 μ diminui, mas não é significativo

GRAFITE



condutor ao longo dos planos, devido a orbitais π deslocalizados

DIAMANTE

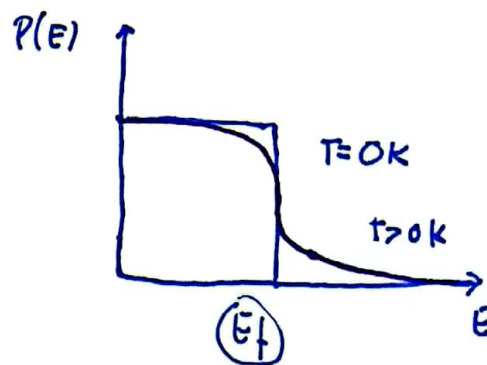


$E_g > 0,3 \text{ eV} \rightarrow$ isolante

Distribuição de Fermi-Dirac

$$P(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_f}{k_B T}}}$$

↑
 probabilidade de um elétron ocupar um estado de energia E



Nível de Fermi $\rightarrow$ energia do último nível ocupado, quando $T = 0K$
 ↓
 nos semicondutores, está no "interior" da banda proibida

Semicondutores:

grupo do C (abaixo deste)

Intrínsecos $\rightarrow$ puros $\sigma = n \cdot \mu$ ($n=p$)

Extrínsecos $\rightarrow$ têm impurezas $n \neq p$

$\rightarrow$ tipo n $\rightarrow$ elétrons são os portadores majoritários (átomo do grupo 15)

$\rightarrow$ tipo p $\rightarrow$ lacunas são os portadores majoritários (átomo do grupo 13)

elétrons
passam
facilmente
p/BV



nível de impureza
doadora

W B V

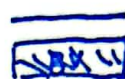
Tipo n

E_f desloca-se p/cima



elétrons passam facilmente
da BV p/o nível da impureza

nível da impureza
aceitadora



Tipo p

E_f desloca-se p/baixo

Em ambos os casos $\Rightarrow$ AUMENTA a condutividade

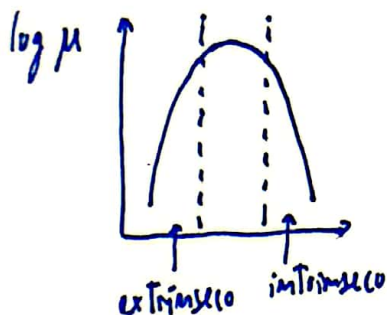
Nota: Grupo 14 $\rightarrow$ hibridização sp³

- Carbono $\rightarrow$ Isolante

- Ge, Si $\rightarrow$ semi condutores

- A partir do chumbo $\rightarrow$ metais

Mobildade dos portadores c/ a temperatura



A baixas T $\rightarrow$ prevalece o efeito das impurezas (extrínseco)
(maior T $\Rightarrow$ maior mobilidade)

A altas T $\rightarrow$ impurezas insignificantes, os elétrons passam
diretamente de BV p/ BC (intrínsecos)
(maior T $\Rightarrow$ menor mobilidade)

$\rightarrow$ choques + vibrações

Variação da condutividade c/ a temperatura

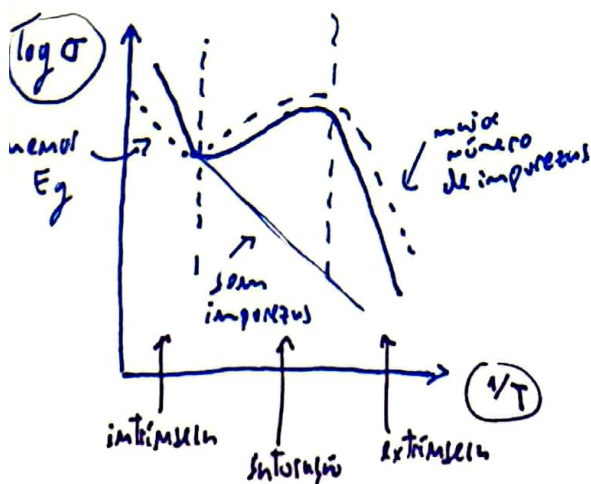
NOTA: $\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)}$

Em zona intrínseca

Zona Extrínseca: antes e durante a ionização
das impurezas. $+T \Rightarrow$ início da ionização $\Rightarrow$ + portadores
 $\Rightarrow$ + condutividade

Zona saturação: impurezas ionizadas
 $n =$ portadores constante ($+T \Rightarrow$ - condutividade)

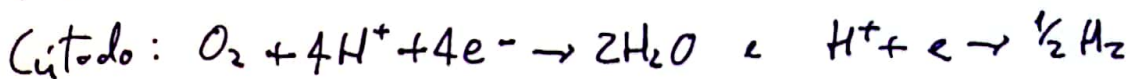
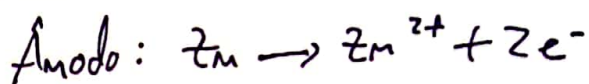
Zona intrínseca: promoção de e⁻ de BV a BC
 $+T \Rightarrow$ + portadores $\Rightarrow$ + condutividade



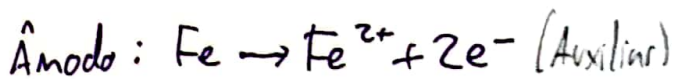
Proteção catódica: O prego a proteger, em ferro, foi ligado a um metal de potencial padrão de redução muito inferior, zinco mergulhado no mesmo eletrólito. Assim, o ferro passou a ser o cátodo e o zinco o ânodo (eletrodo de sacrifício)

Proteção por potencial imposto: Com um gerador externo (pilha) impusemos um potencial positivo a um prego e negativo a outro mergulhamos no mesmo eletrólito. O potencial a que se encontra o prego ligado ao pólo negativo da pilha impede a sua oxidação (torna-se o cátodo) e o eletrodo positivo fornece elétrons, oxidando-se, sendo o ânodo.

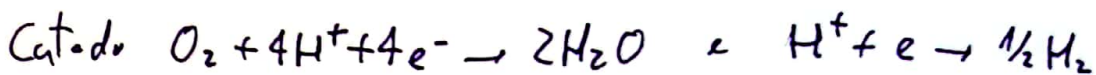
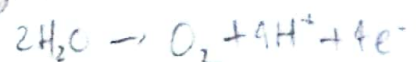
Proteção catódica:



Proteção por potencial imposto:



se for grát. te

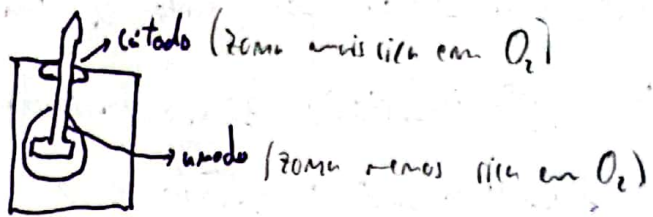


zona Deformada: Os átomos de zonas de um metal deformado a frio ou situados nos limites de grão cristalino estão mais fracamente ligados pelo que a sua energia interna é maior que a dos átomos numa zona não deformada. Assim, os átomos terão maior tendência a sair para a solução do que os situados em zonas não deformadas.

$\Delta U' > \Delta U \Rightarrow \Delta G' > \Delta G$

$\Delta G = -nFE$

Arejamento diferencial:



Diferenças em teor de O_2

↓
condiz à corrosão do
menos arejado

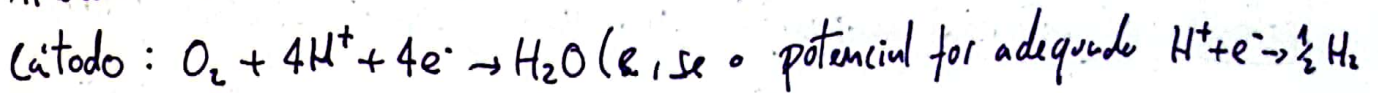
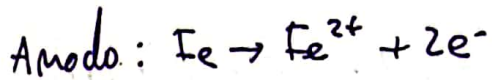


Tabela Periódica dos Elementos

- (1) Cubica de corpo centrado Cubica de faces centradas Hexagonal
- (2) Romboidal Tetragonal Ortorrômbica Monoclínica
- (3) Fortemente ácido Ácido Anfotérico Alcalino Fortemente básico
- (4) A pressão de 0,1 MPa e a temperatura de 298,15 K. Nos elementos no estado líquido ou gasoso o valor apresentado é referente ao estado sólido, no ponto de fusão.
- (5) A pressão de 0,1 MPa com exceção do He (2,63 MPa) e do As (3,60 MPa).
- (6) A pressão de 0,1 MPa. O valor indicado para o As é o do seu ponto de sublimação.
- (7) A pressão de 0,1 MPa.
- (8) Valores indicados para 1 mol de átomos a pressão de 0,1 MPa e a temperatura de 298,15 K.
- (9) A pressão de 0,1 MPa. Sólidos e líquidos em g cm⁻³ e a temperatura de 293,15 K, gases em kg m⁻³ e a temperatura de 273,15 K.

Diagrama de propriedades físicas e químicas para o Ferro (Fe):

- Energia de 2ª ionização: 1560,8 kJ mol⁻¹
- Raio covalente: 125 pm
- Raio iónico: 64 pm
- Estrutura cristalina: α Fe
- Propriedades ácido-base: ácido base
- Volume molar: 7,09 cm³ mol⁻¹
- Capacidade térmica molar: 25,1 J mol⁻¹ K⁻¹
- Condutividade térmica: 80 W m⁻¹ K⁻¹
- Ponto de ebulição: 3545 K
- Ponto de fusão: 1808 K

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Hidrogénio	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg
1.00794	4.002602	6.941	9.012182	10.811	12.0107	14.00643	15.999	18.998403	20.179766	22.98976928	24.304
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
26.9815385	28.0858	30.973761998	32.06	35.453	39.948	39.0983	40.078	44.955912	47.88	50.9415	51.9961
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
54.938044	55.845	58.933194	58.6934	63.546	65.38	69.723	72.630	74.9216	78.96	79.904	83.80
25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
85.4678	87.62	88.90584	91.224	92.90638	95.94	98.90625	101.07	102.9055	106.42	107.8682	112.414
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
87.62	88.90584	91.224	92.90638	95.94	98.90625	101.07	102.9055	106.42	107.8682	112.414	114.818
49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
137.327	138.90547	140.127	140.90765	142.90915	144.91268	146.9151	147.8771	148.91756	150.919619	151.92149	153.92221
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
223	226	227	232.0377	231.03688	238.02891	237.048173	244.06422	243.061389	247.07137	247.07137	251.079589
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
223	226	227	232.0377	231.03688	238.02891	237.048173	244.06422	243.061389	247.07137	247.07137	251.079589

Diferencia de electromotricidade	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2
Potenciação de carácter súbito	0,5	1	4	9	16	25	36	49	64	81	100	121	144	169	196	225	256

[illegible]Porto
Editora