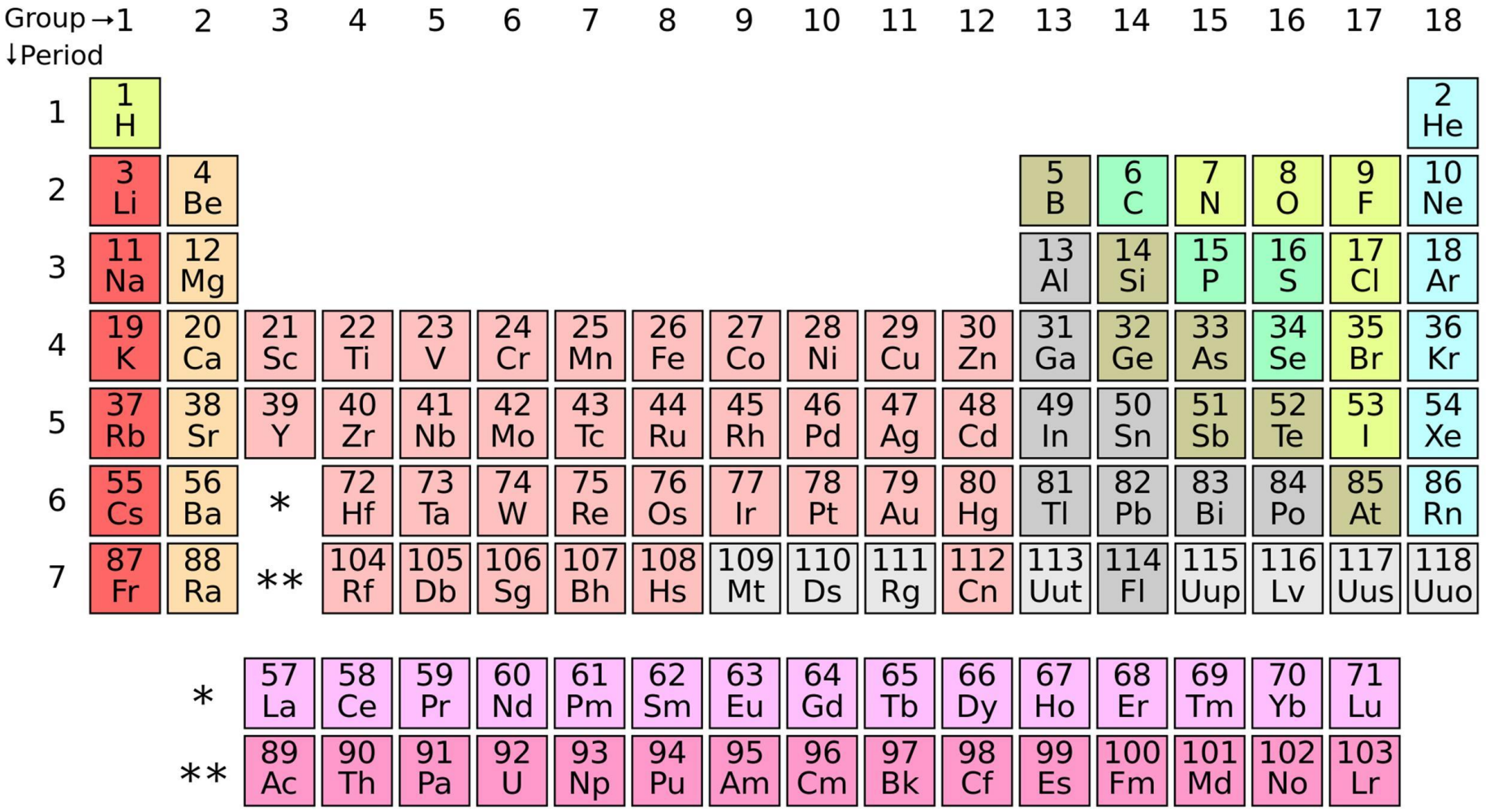
TABELA PERIÓDICA É PARA USAR.....



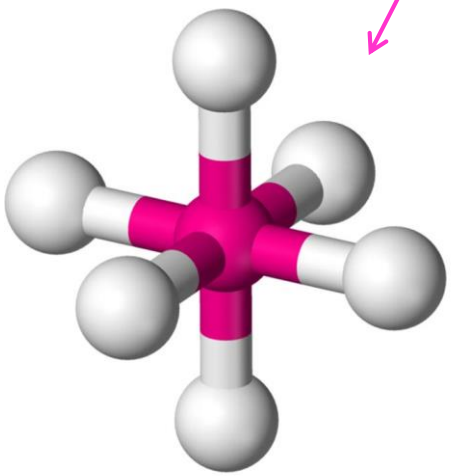
Porque um cátion metálico que possui elétrons em orbitais d, assume uma estrutura com "substituintes“ em um número definido?

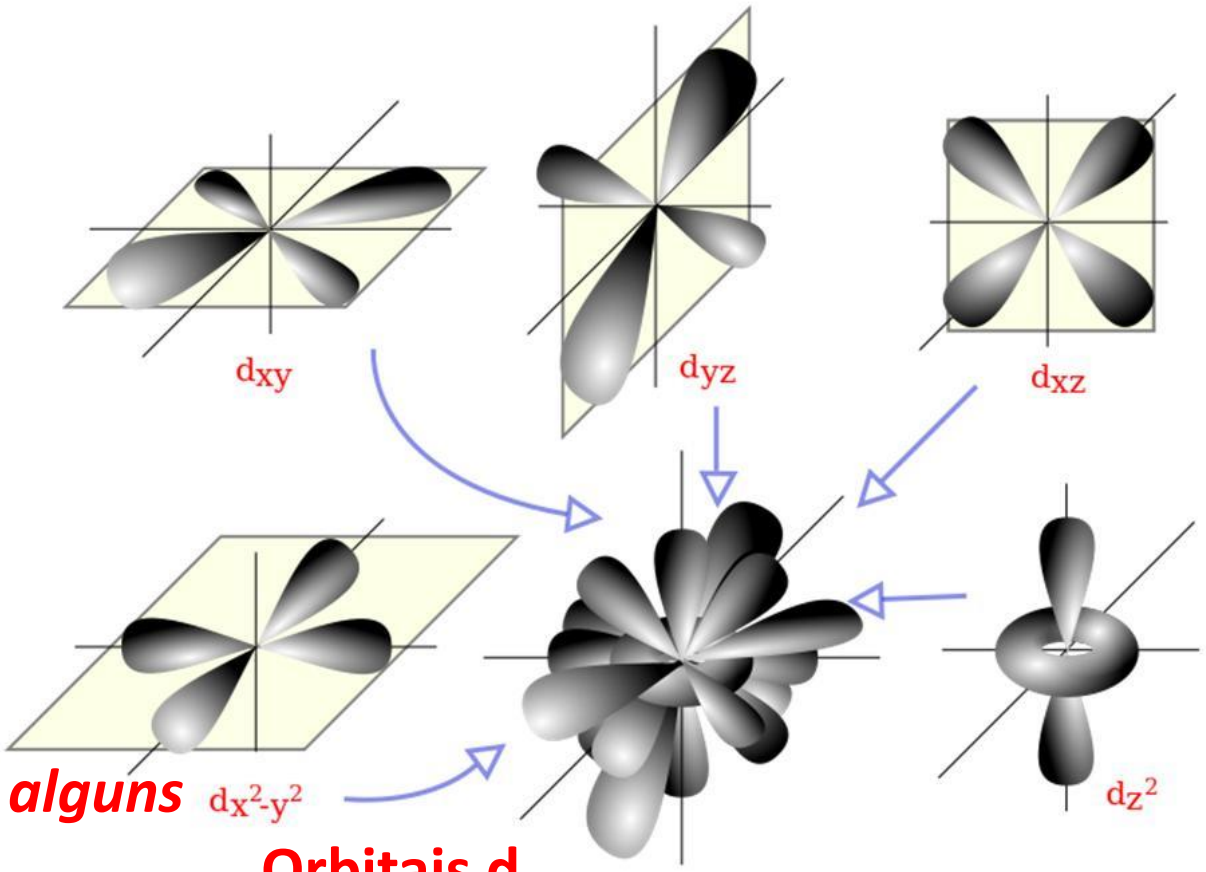
1) **Por atração eletrostática**, o cátion irá atrair doadores de elétrons **(bases de Lewis)**

2) A aproximação da base de Lewis e do cátion pode gerar situações onde exista maior ou menor repulsão elétron-elétron >> Isso gera mais de uma possibilidade para os níveis de energia dos 5 orbitais d

Teoria do campo cristalino

Complexos octaédricos (6 ligantes em um mesmo íon metálico)
Seis ligantes são atraídos pelo cátion em posições alinhadas com as pontas de um <u>octaedro</u> **(esta configuração proporciona a menor repulsão elétron-elétron entre os 6 ligantes)**





Complexos octaédricos

Há orbitais diretamente alinhados com alguns ligantes?

Orbitais d

Teoria do campo cristalino

1) Uma base de Lewis pode induzir a separação dos níveis de energia dos orbitais "d" em um cátion metálico, onde:

a) os orbitais do cátion alinhados com os orbitais da base sofrerão maior repulsão elétron-elétron e aparecem com maior energia

b) o inverso corresponde a orbitais de menor energia

Ex.:

o complexo **$[Co(NH_3)_6]^{2+}$** é **amarelo,**

enquanto o $[Co(NH_3)_5I]^{+1}$ é avermelhado

Lembre: A cor reflete uma transição eletrônica na região do espectro visível

Absorção e cores complementares

absorvida

Transmitida (*aquela que a gente vê em uma solução*)

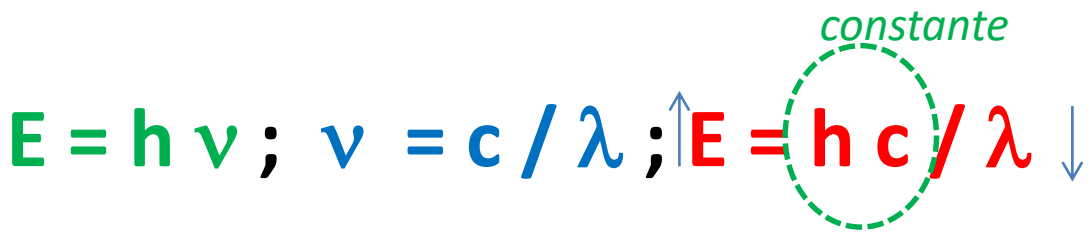
Colour of light *absorbed*	Approximate wavelength ranges / nm	Corresponding wavenumbers (approximate values) / cm^{-1}	Colour of light *transmitted*, i.e. complementary colour of the absorbed light
Red	700–620	14 300–16 100	Green
Orange	620–580	16 100–17 200	Blue
Yellow	580–560	17 200–17 900	Violet
Green	560–490	17 900–20 400	Red
Blue	490–430	20 400–23 250	Orange
Violet	430–380	23 250–26 300	Yellow

† When an electronic spectrum exhibits more than one absorption in the visible region, the simplicity of the colour wheel does not hold.

Table 20.2a The visible part of the electromagnetic spectrum.

Ondas eletromagnéticas podem ser descritas por uma das 3 propriedades físicas: frequência (ν); comprimento de onda (λ), ou energia (E)

O comprimento de onda é inversamente proporcional à frequência.
A energia da onda é diretamente proporcional à sua frequência ou inversamente proporcional ao comprimento de onda, como segue:



Onde:
- c = 299.792.458 m/s é a velocidade da luz no vácuo
- h = $6.62606896(33)\times10^{-34}$ J s = $4.13566733(10)\times10^{-15}$ eV é a constante de Planck

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ *menor comprimento de onda >>* ***maior*** *diferença de Energia*

$[Co(NH_3)_5I]^{1+}$ *maior comprimento de onda >>* ***menor*** *diferença de Energia*

1. Qual é a distribuição de elétrons do Cobalto?
2. Qual é a carga do íon Co nestes complexos?
3. Como seria a distribuição dos elétrons d?

O metal Co (Cobalto)

Co	>>	27elétrons
$1s^2$		
$2s^2$	$2p^6$	
$3s^2$	$3p^6$	$3d^7$
$4s^2$	$4p^0$	

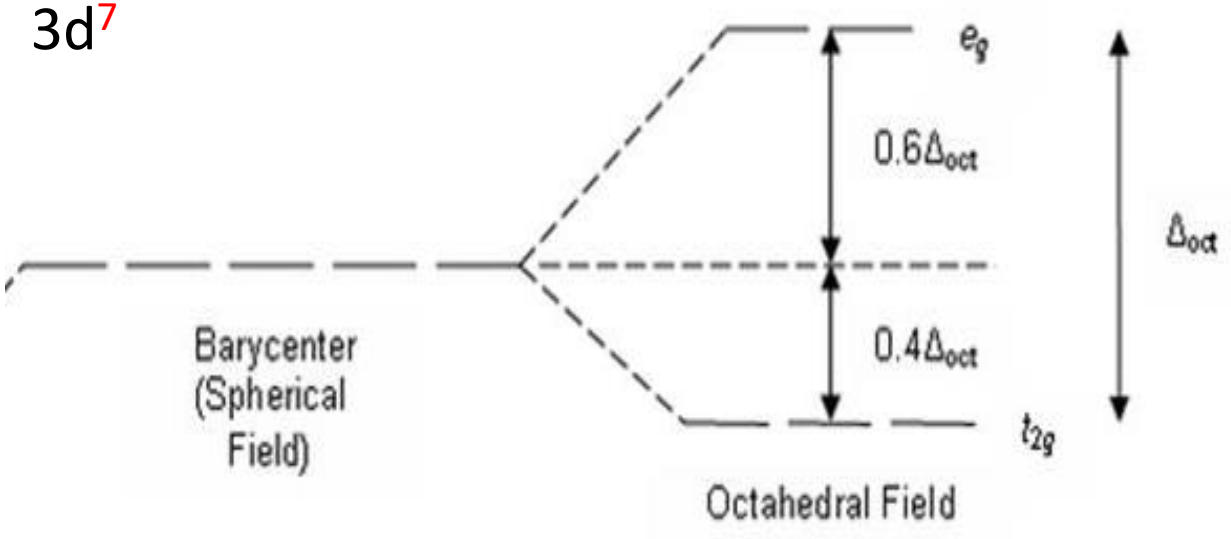
Se a carga é 2+ no complexo **$[Co(NH_3)_6]^{2+}$**, o cátion envolvido deve ser Co^{2+}. Portanto a configuração eletrônica do Co^{2+} corresponde a d^7

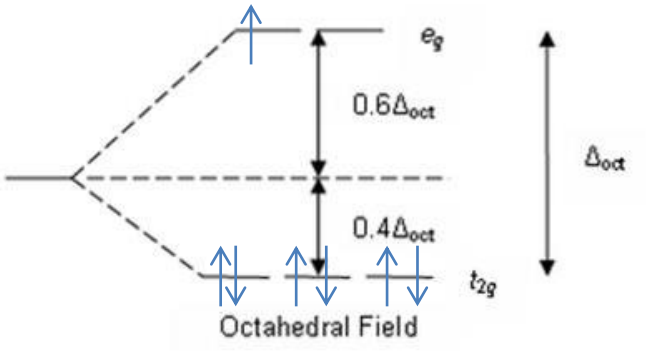
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ (6 ligantes) >> octaédrico

O íon Co^{2+}

Co	>>	27elétrons
$1s^2$		
$2s^2$	$2p^6$	
$3s^2$	$3p^6$	$3d^7$
$4s^0$	$4p^0$	

Qual seria a situação mais estável para distribuir os 7 elétrons d??





Distribuição dos elétrons nos orbitais d (7 elétrons para distribuir)

Note que veremos mais à frente porque os elétrons são emparelhados nos orbitais de menor energia

PORTANTO: Maior amplitude para o valor de Δ_0 é esperado no complexo com NH_3 >> deve apresentar a transição de maior energia e menor λ

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

20.20

Pensando com o exemplo

absorvida

Transmitida (*aquela que a gente vê em uma solução*)

Colour of light *absorbed*	Approximate wavelength ranges / nm	Corresponding wavenumbers (approximate values) / cm^{-1}	Colour of light *transmitted*, i.e. complementary colour of the absorbed light
Red	700–620	14 300–16 100	Green
Orange	620–580	16 100–17 200	Blue
Yellow	580–560	17 200–17 900	Violet
Green	560–490	17 900–20 400	Red
Blue	490–430	20 400–23 250	Orange
Violet	430–380	23 250–26 300	Yellow

† When an electronic spectrum exhibits more than one absorption in the visible region, the simplicity of the colour wheel does not hold.

$Co(NH_3)_6$ é amarelo >>>> λ aprox de absorção 380-490 nm ↑ E

$Co(NH3)_5I$ é avermelhado >>> λ aprox de absorção 490-570 nm ↓ E

Table 20.2a The visible part of the electromagnetic spectrum.

Pensando com o exemplo >> QUAL é O MAIS ESTÁVEL???

absorvida

Transmitida (*aquela que a gente vê em uma solução*)

Colour of light *absorbed*	Approximate wavelength ranges / nm	Corresponding wavenumbers (approximate values) / cm^{-1}	Colour of light *transmitted*, i.e. complementary colour of the absorbed light
Red	700–620	14 300–16 100	Green
Orange	620–580	16 100–17 200	Blue
Yellow	580–560	17 200–17 900	Violet
Green	560–490	17 900–20 400	Red
Blue	490–430	20 400–23 250	Orange
Violet	430–380	23 250–26 300	Yellow

† When an electronic spectrum exhibits more than one absorption in the visible region, the simplicity of the colour wheel does not hold.

$Co(NH_3)_6$ é amarelo >>>> λ aprox de absorção 430-490 nm ↑ E

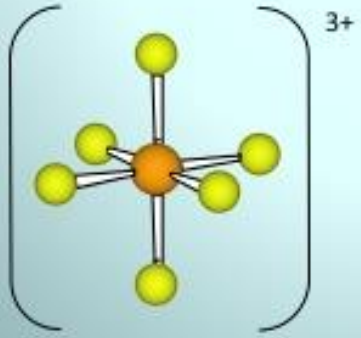
$Co(NH3)_5I$ é avermelhado >>> λ aprox de absorção 490-560 nm ↓ E

Table 20.2a The visible part of the electromagnetic spectrum.

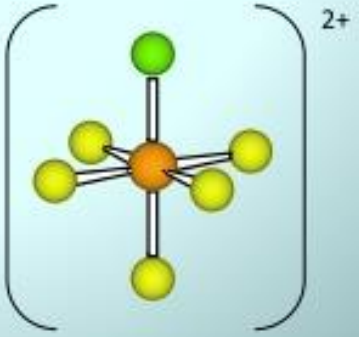
Efeito da magnitude de Δ na cor dos complexos

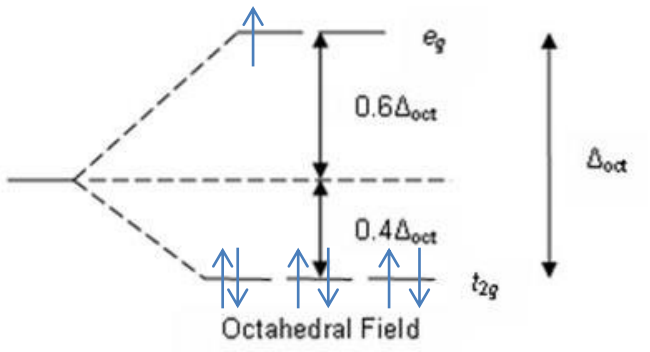
2Para um dado íon metálico, a cor depende do ligante

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$



$[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$





$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$\Delta_{octaédrico}$ valor depende da "força" do ligante

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$

$[Co(NH3)_5I]^{1+}$ **qual ligante induz a maior amplitude de estabilização??**

Essa abordagem gerou a "Série espectroquímica"

$I^- < Br^- < S^{-2} < SCN^- < Cl^- < NO_2^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{-2} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < py < NH_3 < en < bipy < phen < NO^{-2} < PPh_3 < CN^- < CO$

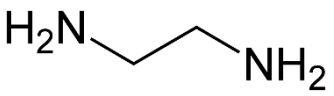
Força do campo ligante

PORTANTO: Maior amplitude para o valor de Δ_0 é esperado no complexo com NH_3 >> deve apresentar a transição de maior energia e menor λ

Exercício (*usando a série espectroquímica*)

Dos dois complexos:

a) $[CoF_6]^{3-}$ e
b) $[Co(\text{etilenodiamina})_3]^{3+}$,



etilenodiamina

um é amarelo e o outro é azul.

Identifique o complexo pela cor e justifique sua escolha.