

Estudo dirigido 6 - Resolução

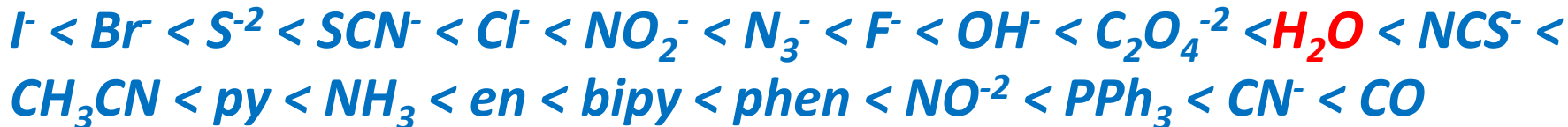
Quando a força do campo ligante é grande o suficiente para que ocorra emparelhamento preferencial de elétrons?

Requer confirmação experimental (paramagnetismo), mas, na série espectroquímica, a posição da água costuma ser o limite para campo fraco

>> Aproximação usual: à direita da água >>> CAMPO FORTE

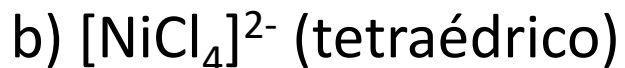
à esquerda da água >>> CAMPO FRACO

série espectroquímica

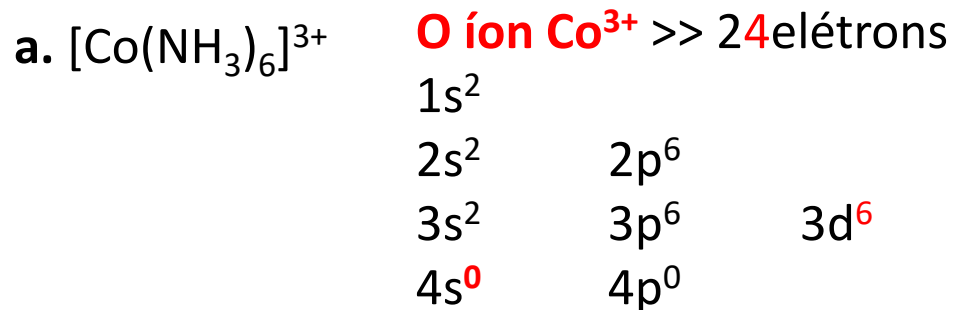


Força do campo ligante

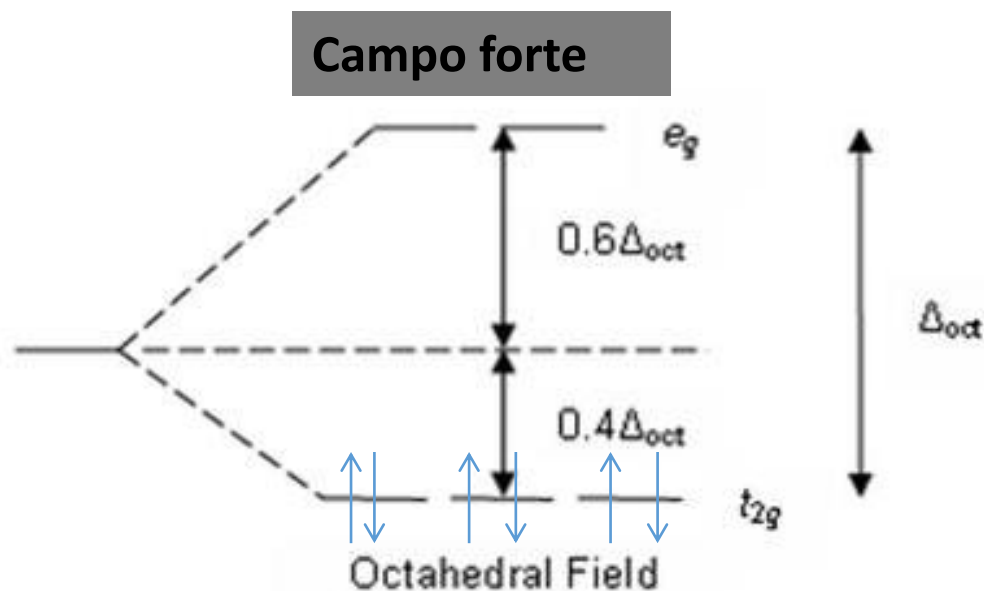
Complexos



Preveja a distribuição mais provável dos elétrons d dos complexos indicados ao lado



Em função do enunciado >> NH_3 >> **campo forte (maior do que o da água)**; portanto, os elétrons devem ocupar (emparelhados) todos os orbitais de menor energia, gerando um complexo diamagnético, pois há exatamente 6 elétrons “d” neste complexo



b. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (tetraédrico)

Note que o complexo é formado somente com 4 ligantes (é tetraédrico)

O íon Ni^{2+} >> 26 elétrons

$1s^2$

$2s^2$

$2p^6$

$3s^2$

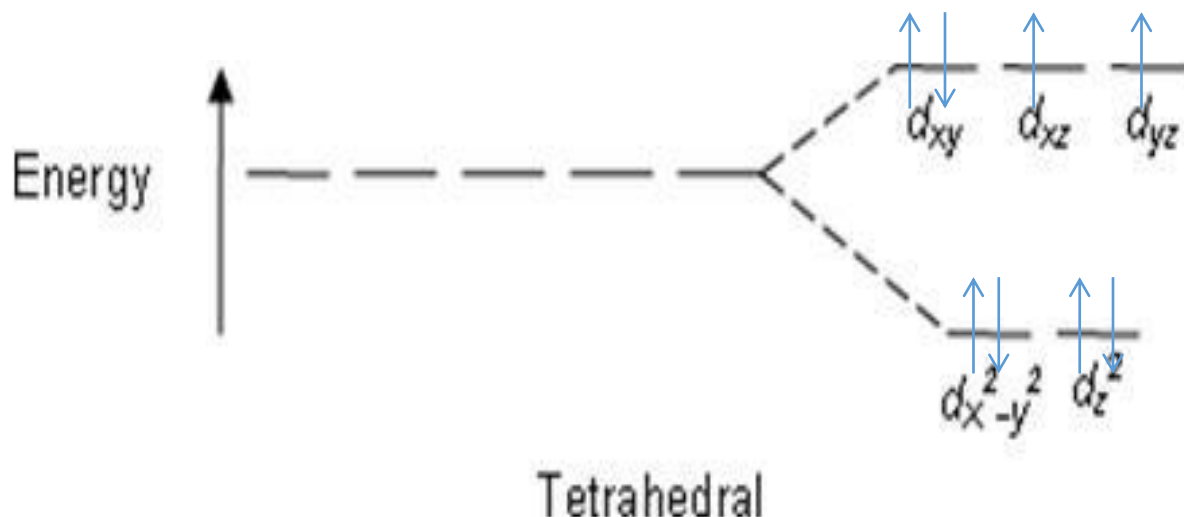
$3p^6$

$3d^8$

$4s^0$

$4p^0$

*Note também que íons metálicos com muitos elétrons “d” (entre 8 e 10 elétrons), normalmente ganham pouca estabilização do campo cristalino, pois, necessariamente, alguns elétrons terão que ocupar orbitais “d” degenerados de maior energia >> típica situação onde se formam **complexos tetraédricos***



c. $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$

O íon Fe^{3+} >> 23 elétrons

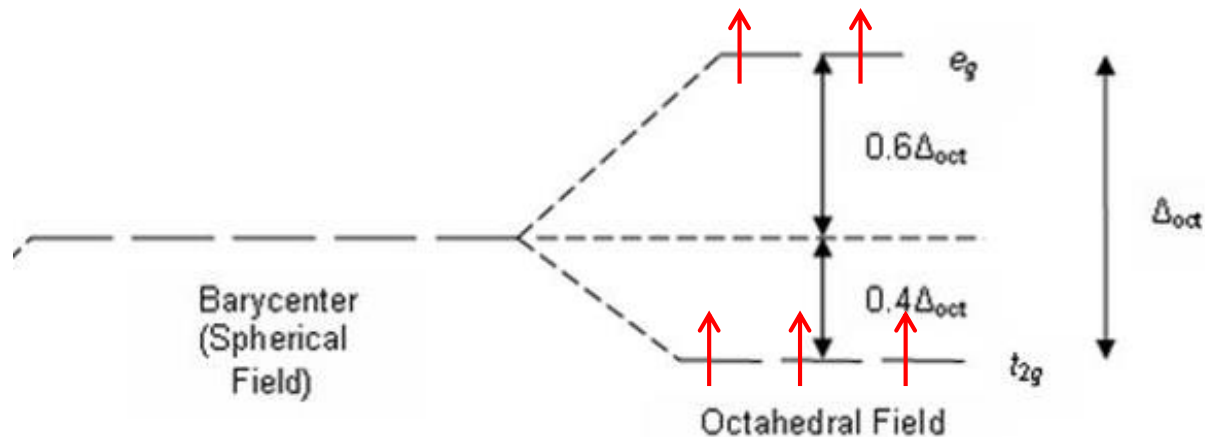
$1s^2$

$2s^2$ $2p^6$

$3s^2$ $3p^6$

$4s^0$ $4p^0$

$3d^5$



Note que a **dúvida** se o complexo é formado com **todos elétrons desemparelhados ou não é pertinente**, pois a água está exatamente entre os limites relativos de ligantes com campo forte ou campo fraco.

A observação experimental por espectroscopia (electron paramagnetic resonance - EPR) ou electron spin resonance - ESR) (Veja como é em

https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_paramagnetic_resonance) indica que, neste caso, a água atua como ligante de campo fraco e os elétrons ficam todos desemparelhados. Ou seja, nenhuma estabilização devido a presença do campo cristalino

A contraposição com ligantes de campo forte ou fraco está, exatamente, no item “d” indicado a seguir

d. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

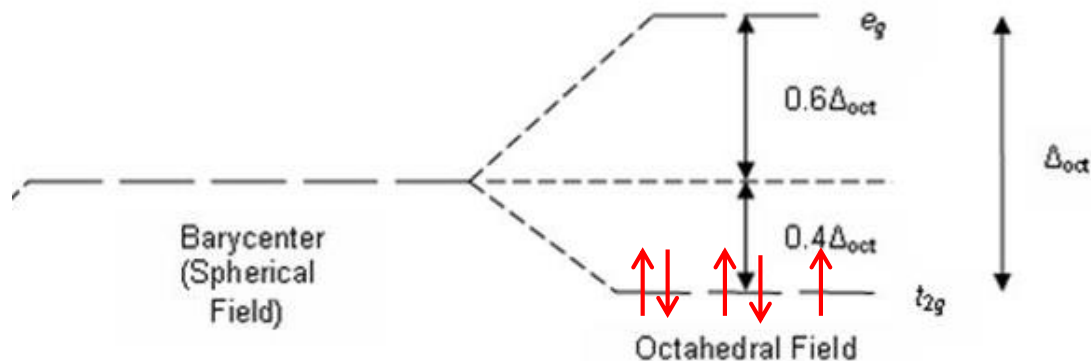
O íon Fe^{3+} >> 23 elétrons

$1s^2$

$2s^2$ $2p^6$

$3s^2$ $3p^6$ $3d^5$

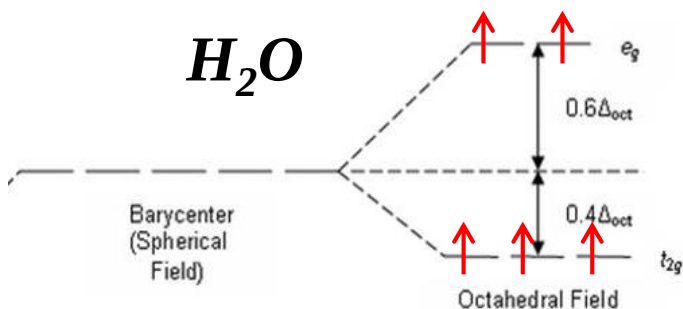
$4s^0$ $4p^0$



Note que $(\text{CN})^-$ é um ligante de campo forte, forçando o emparelhamento dos elétrons “d”, devido a indução de um Δ_{oct} substancialmente maior do que o induzido pela água. Nesta situação há maior estabilização devido a presença do campo cristalino

Comparativo entre H_2O e $(\text{CN})^-$ como ligantes do íon Fe^{3+}

H_2O



$(\text{CN})^-$

