Química Inorgânica II

Sofia Nikolaou

DQ - FFCLRP

Teoria de Campo Cristalino

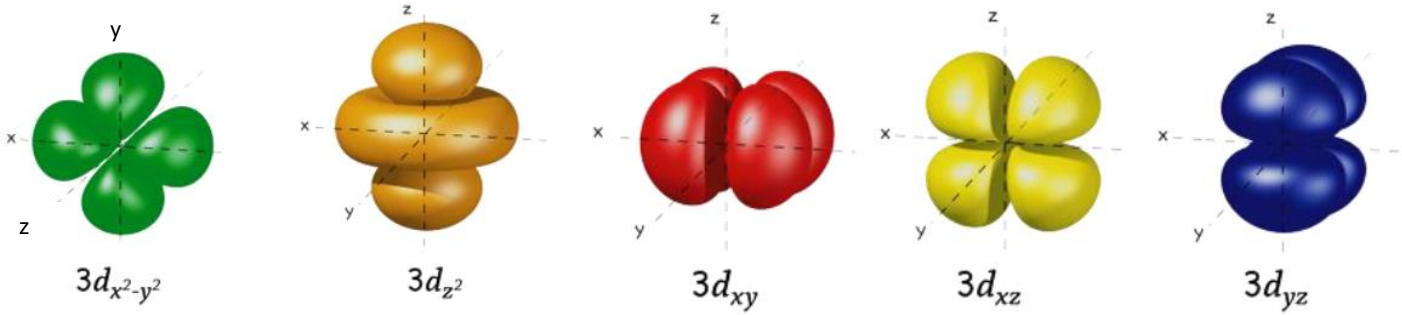
Teoria de Campo Cristalino

1929 – Hans Bethe e Van Vleck

- Teoria que se baseia na interação dos elétrons do metal central e nos elétrons dos ligantes. Não leva em conta efeitos de ATRAÇÃO metal – ligante. INCOMPLETA!!!!! (*Não considera interação coulômbica entre cargas opostas – atração? – Não leva em conta a covalência?)
- Teoria que leva em conta forças eletrostáticas de repulsão eletrônica
- Descreve a energia dos elétrons do metal central sob o efeito do campo REPULSIVO provocado pelo ligante.
- Considera o ligante como uma carga pontual

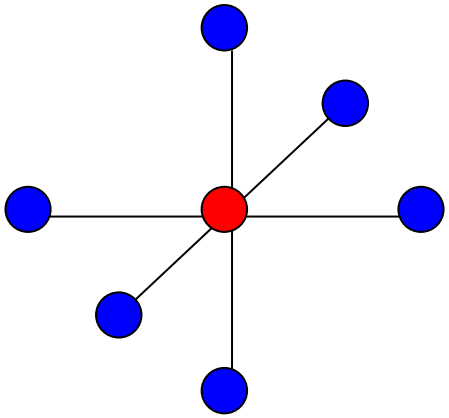
$$H = \underbrace{-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Sigma\nabla_i^2}_{E_c} \underbrace{- \frac{\Sigma Z_n e^2}{r_{n-e}}}_{E_p} + \underbrace{\frac{\Sigma e^2}{r_{ij}}}_{E_{rep}(B)} + \underbrace{\frac{\Sigma q e^2}{r_{iL}}}_{V_{CL}(Dq)}$$

Teoria de Campo Cristalino



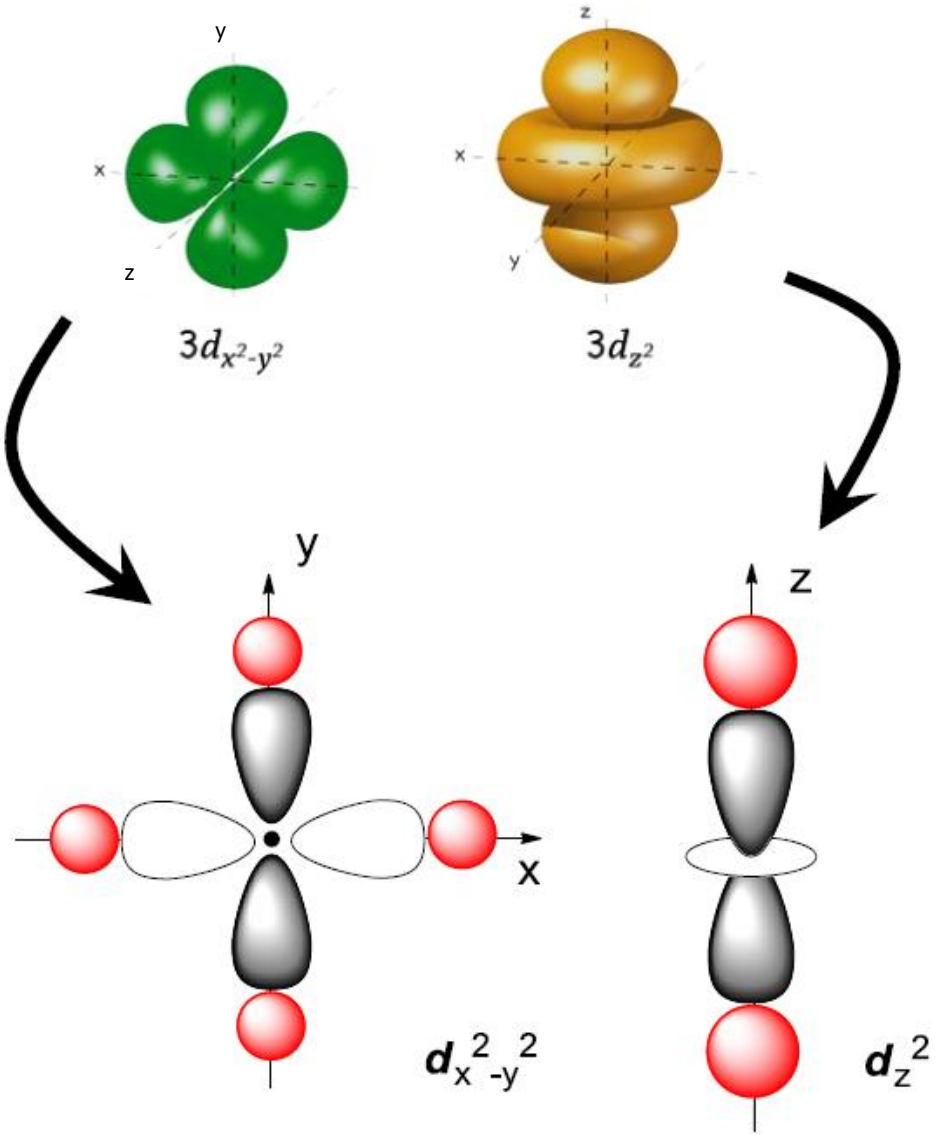
Metal

Ligantes

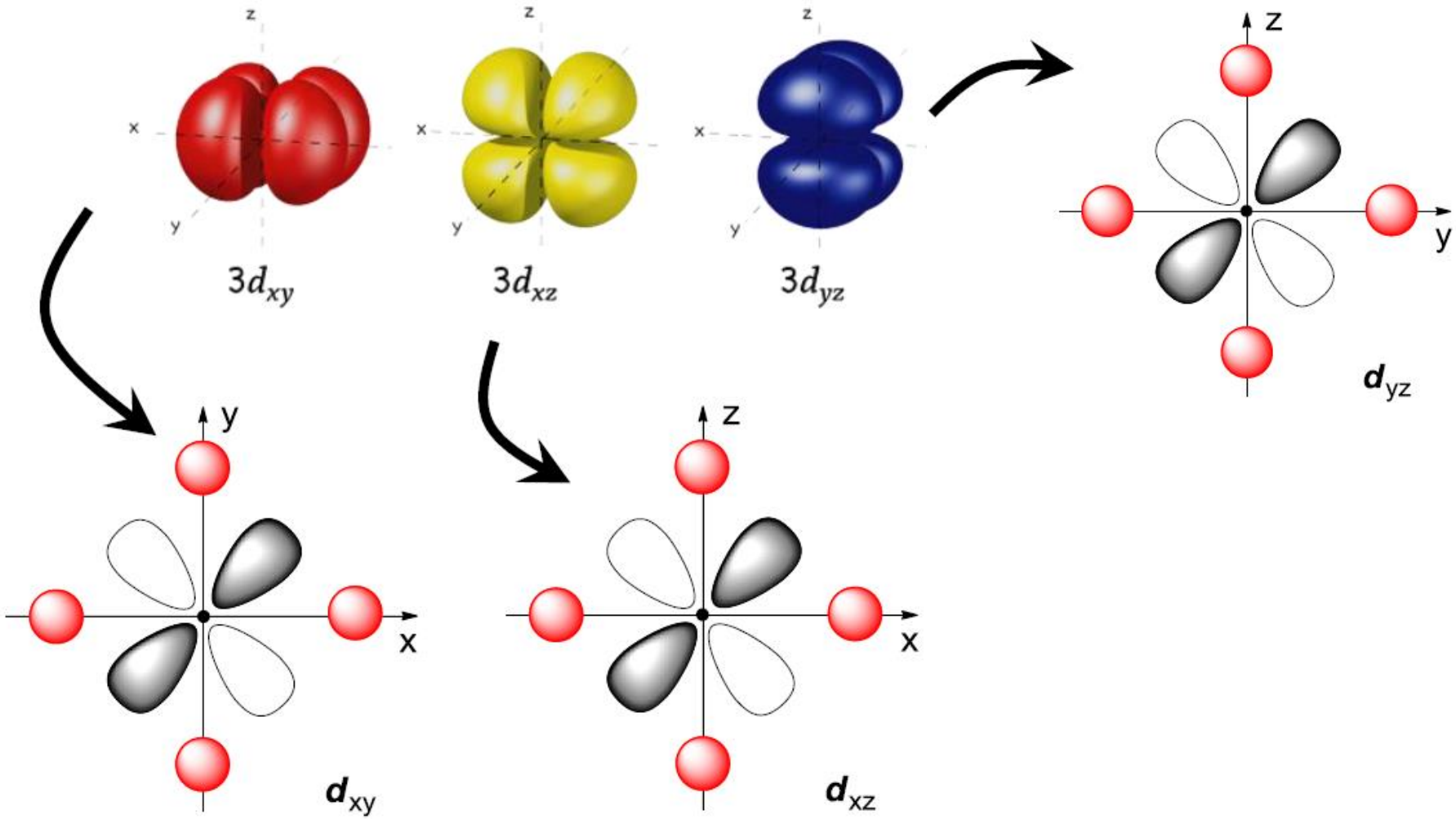


- Complexo de geometria octaédrica
- Os e^- d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ sentem mais a repulsão dos ligantes, por isso tem sua ENERGIA AUMENTADA (QUEBRA DA DEGENERECÊNCIA DOS ORBITAIS d)

Teoria de Campo Cristalino



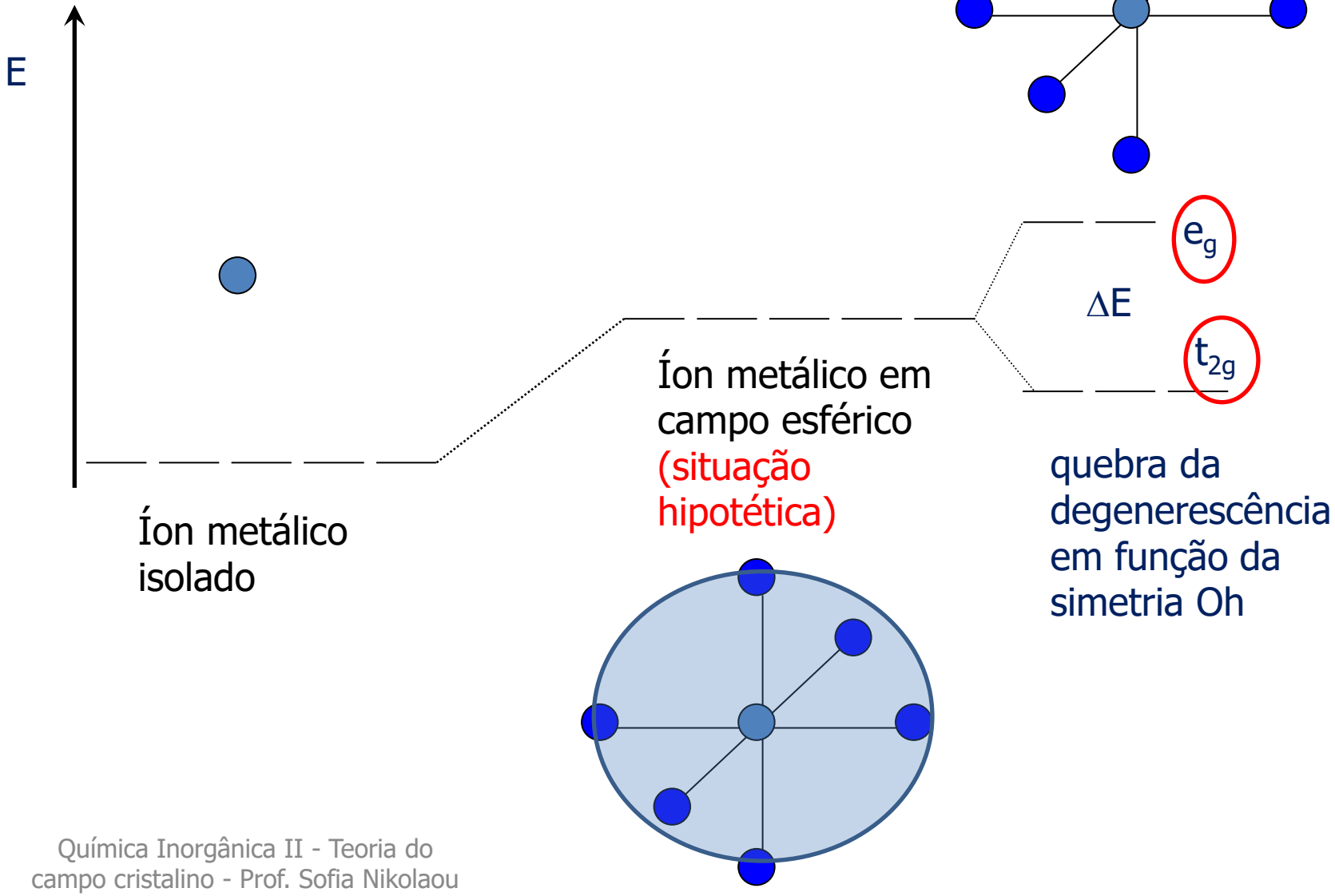
Teoria de Campo Cristalino



Teoria de Campo Cristalino

Metal

Ligantes

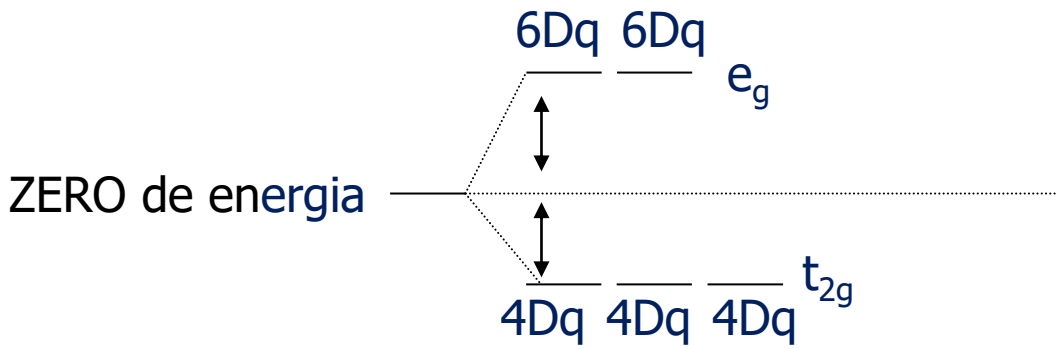


Teoria de Campo Cristalino

$\Delta E = 10Dq$ ou Δ_o

10 Dq: parâmetro de DESDOBRAMENTO DE CAMPO CRISTALINO

REGRA DO BARICENTRO:



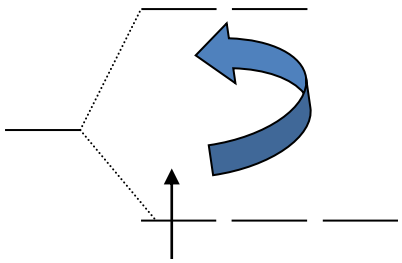
Mesma energia dividida igualmente de modo que a somatória (quando da distribuição dos elétrons) dê zero no meio.

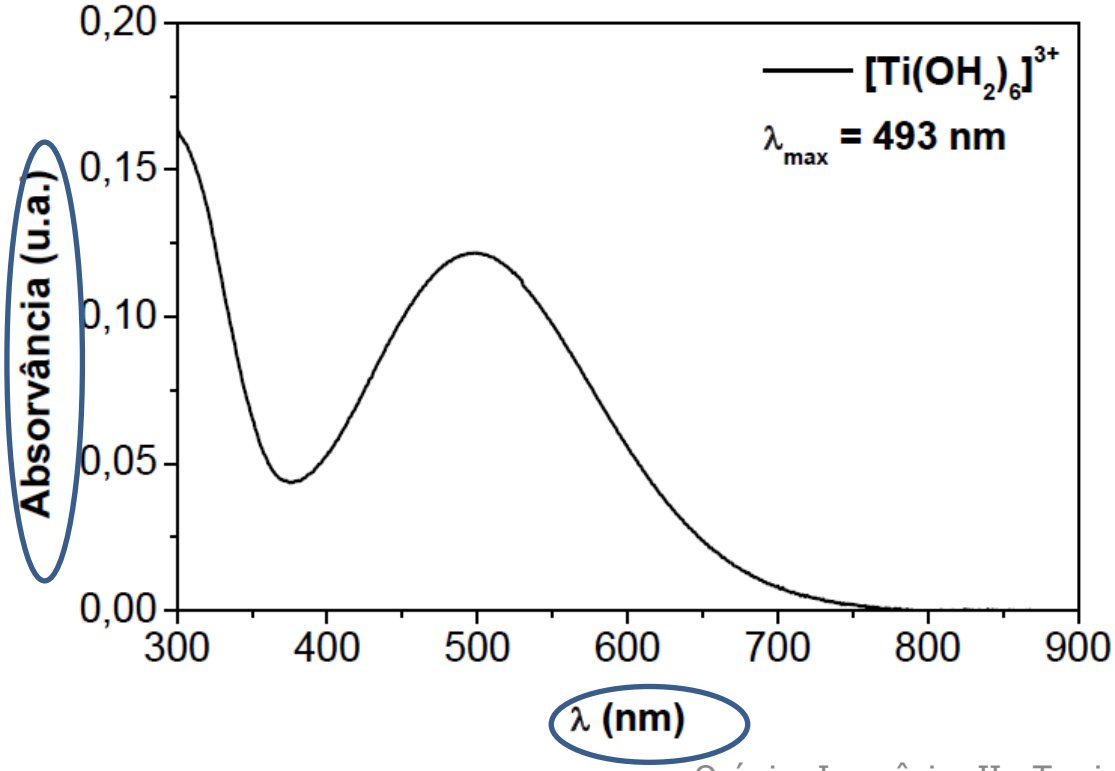
Teoria de Campo Cristalino

Implicação da regra do baricentro: permite obter o valor do parâmetro Dq experimentalmente. Exemplo:

Espectro do complexo $[Ti(OH)_6]^{3+}$ (d^1)

ZERO de energia



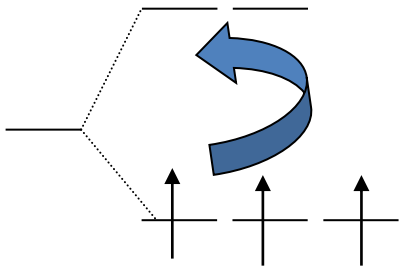


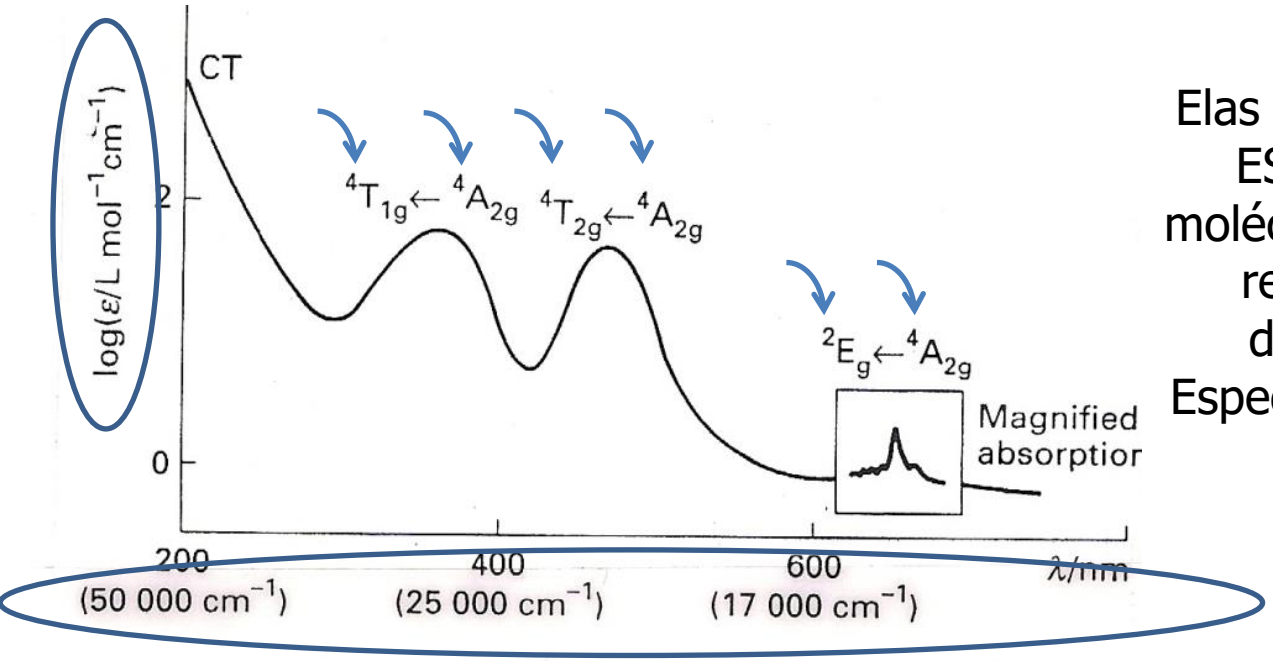
1 transição cujo valor de energia vale 10Dq

Teoria de Campo Cristalino

Espectro do complexo $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ (d^3)

ZERO de energia





Várias transições!!! Por que todas elas não tem a mesma energia?

Elas refletem transições entre ESTADOS de energia da molécula, dados por efeitos de repulsão intereletrônica descritos pelos Termos Espectroscópicos moleculares.

Teoria de Campo Cristalino

LEMBRAR: Dq é um parâmetro de REPULSÃO. Depende tanto das características do *ligante* quanto do *metal*.

OU SEJA: nos diz QUANTO os níveis d vão desdobrar sob o efeito de determinados ligantes em simetria octaédrica. Experimentalmente esse desdobramento se reflete no espectro eletrônico e na COR dos compostos de transição.

PORTANTO: transições d-d contribuem para a COR dos complexo de coordenação.

Teoria de Campo Cristalino

EXPERIMENTALMENTE:

• FIXA O METAL E VARIA O LIGANTE

Ex. $[Co(X)(NH_3)_5]^{n+}$, onde X = haletos

Cor varia de roxo → pink → amarelo

↑ E da transição ↑ 10Dq

Observação geral válida para uma extensa série de ligantes coordenados a vários metais.

Resultado da análise empírica, que levou em consideração resultados experimentais (espectros) e características dos metais

SÉRIE ESPECTROQUÍMICA

CAMPO FRACO

$I^- < Br- < S^{2-} < SCN^- < Cl- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 < en < bpy < phen < NO_2^- < PPH_3 < CN^- < CO.$

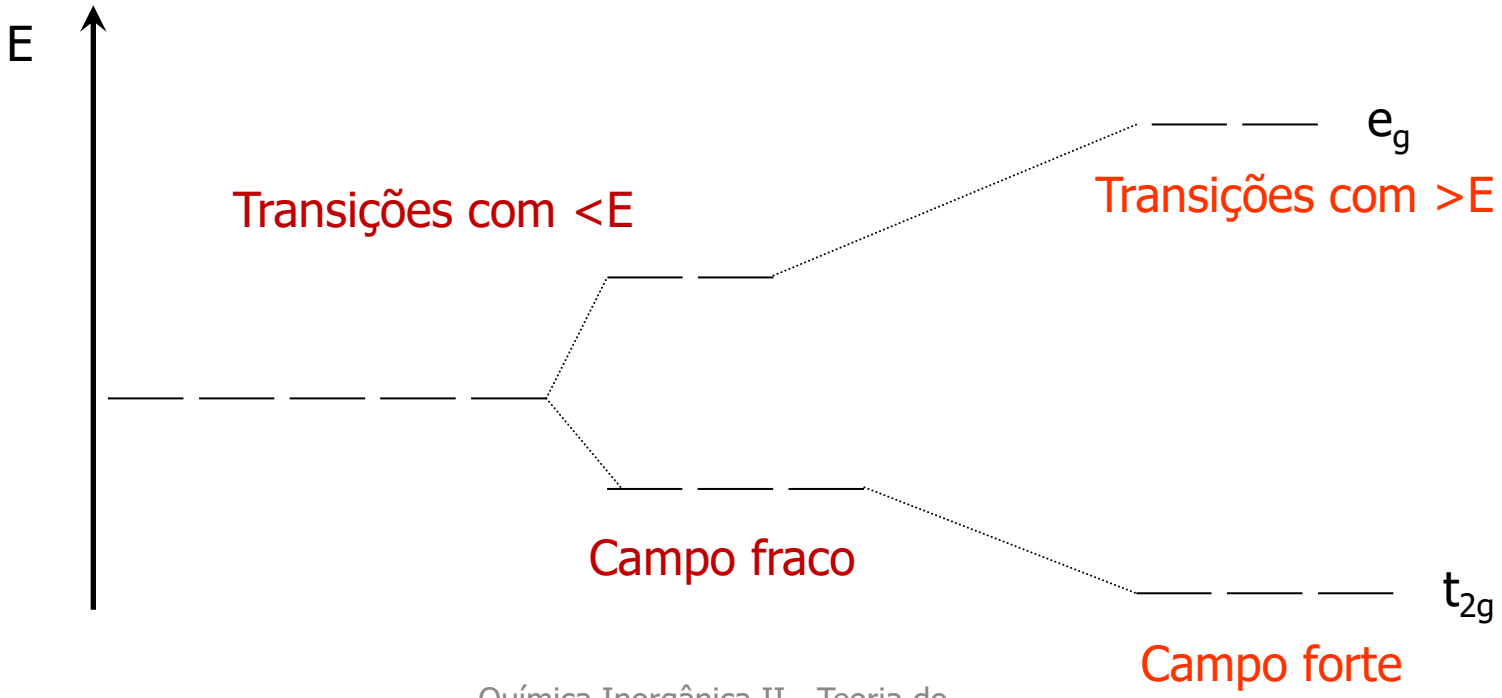
CAMPO FORTE

$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$

Racionalizando a série espectroquímica.....

LIGANTES: campo fraco e campo forte

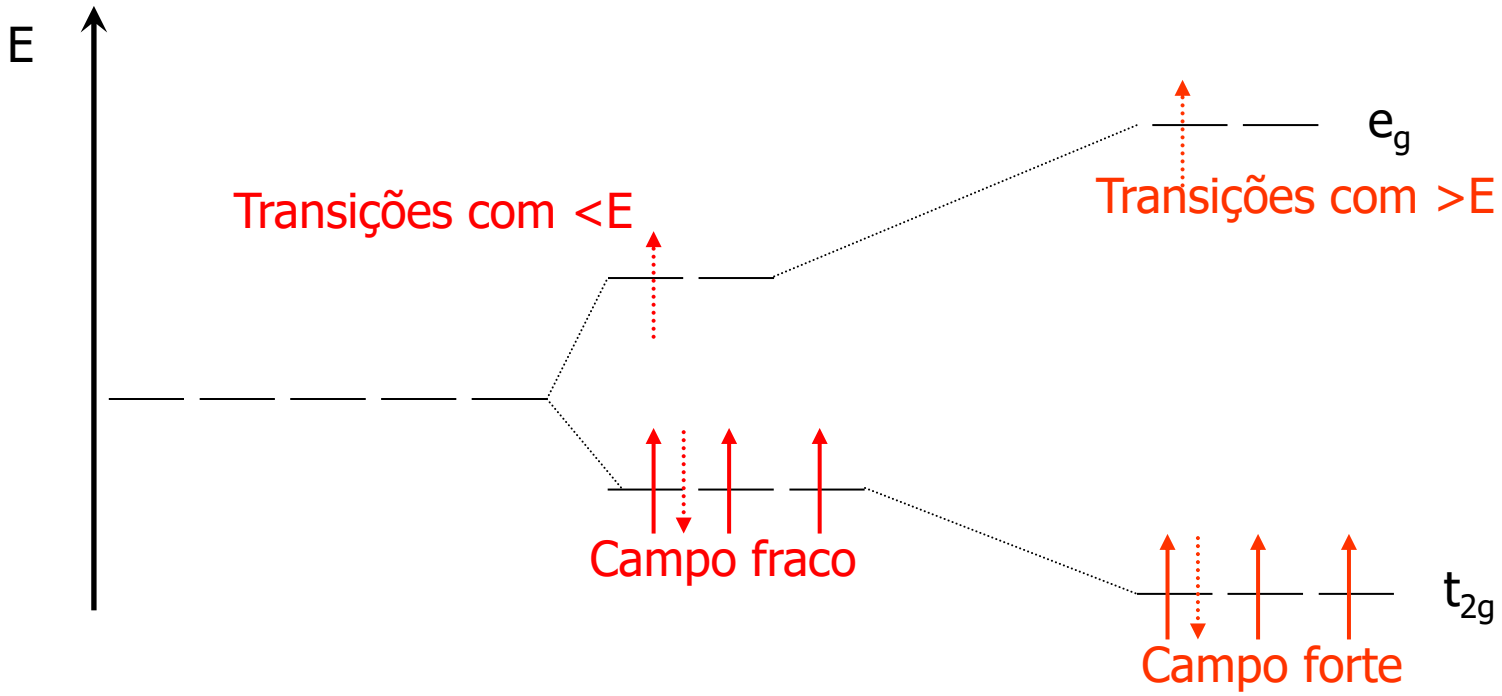
METAIS: spin alto e spin baixo



d^1

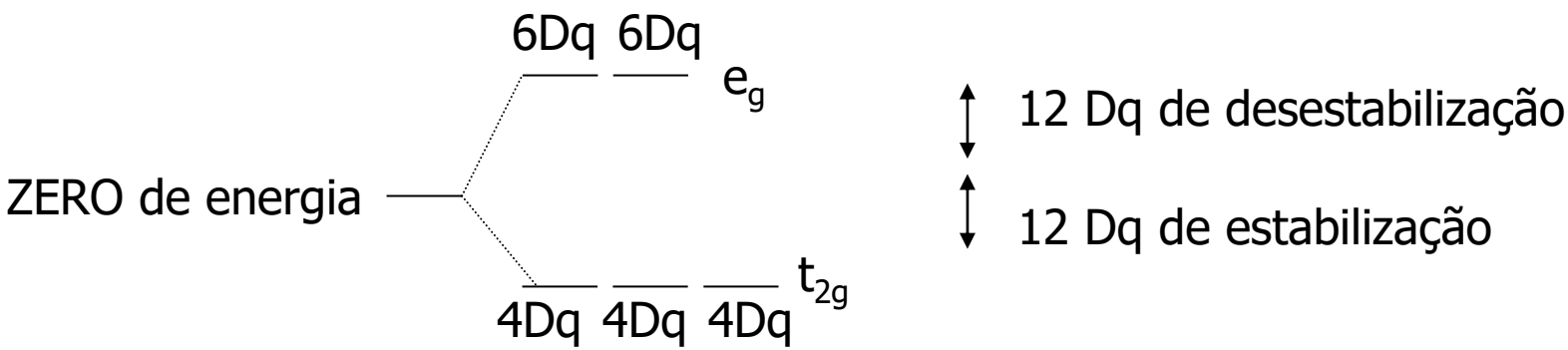
d^2 E d^4?

d^3



O que é mais vantajoso para o sistema em termos energéticos?

ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DE CAMPO CRISTALINO - EECC



d^0 : EECL = 0

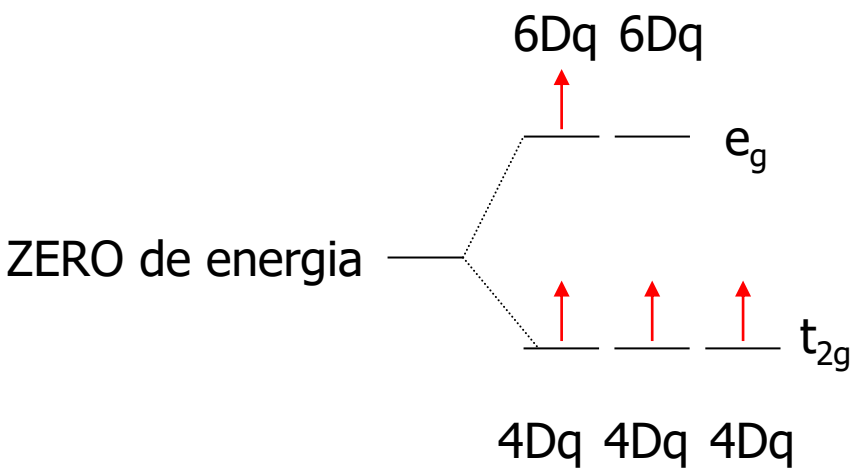
d^1 : EECL = 4Dq

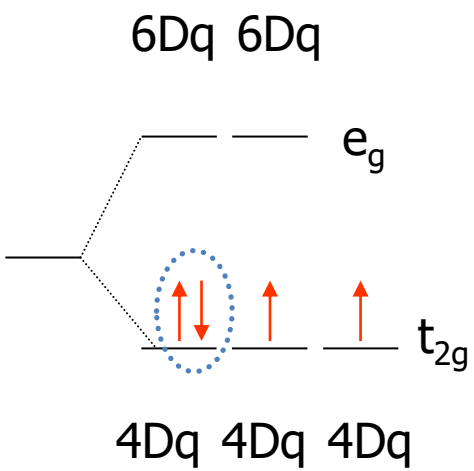
d^2 : EECL = 8Dq

d^3 : EECL = 12Dq

d^4 : ??????

ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DE CAMPO CRISTALINO - EECC





$EECC_{campo\ fraco} = |-12Dq + 6Dq| = 6Dq$

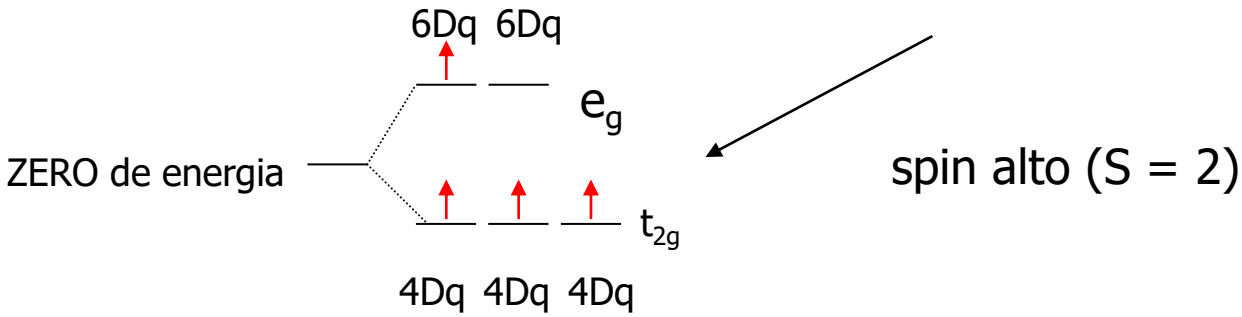
P = energia de emparelhamento (de repulsão!)

quem é maior?

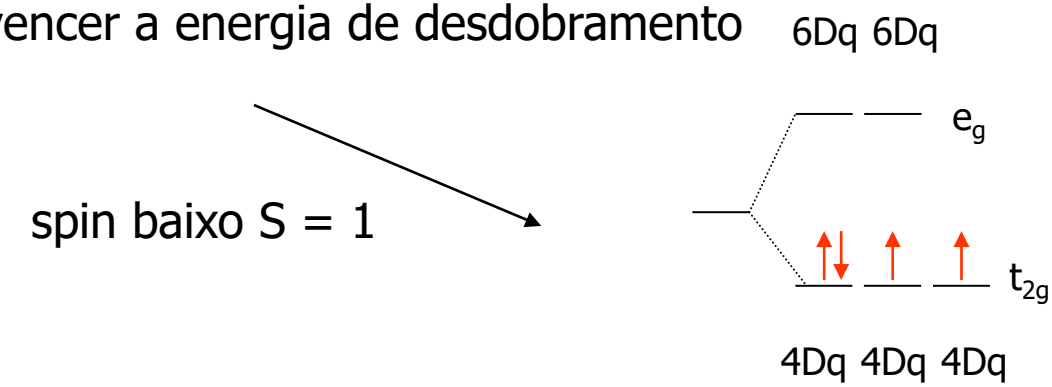
$EECC_{campo\ forte} = |-16Dq + P|$

ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DE CAMPO CRISTALINO - EECC

• Se 10Dq < P → CAMPO FRACO: ocupar os orbitais de maior energia é mais vantajoso, pois minimiza a energia de repulsão P.

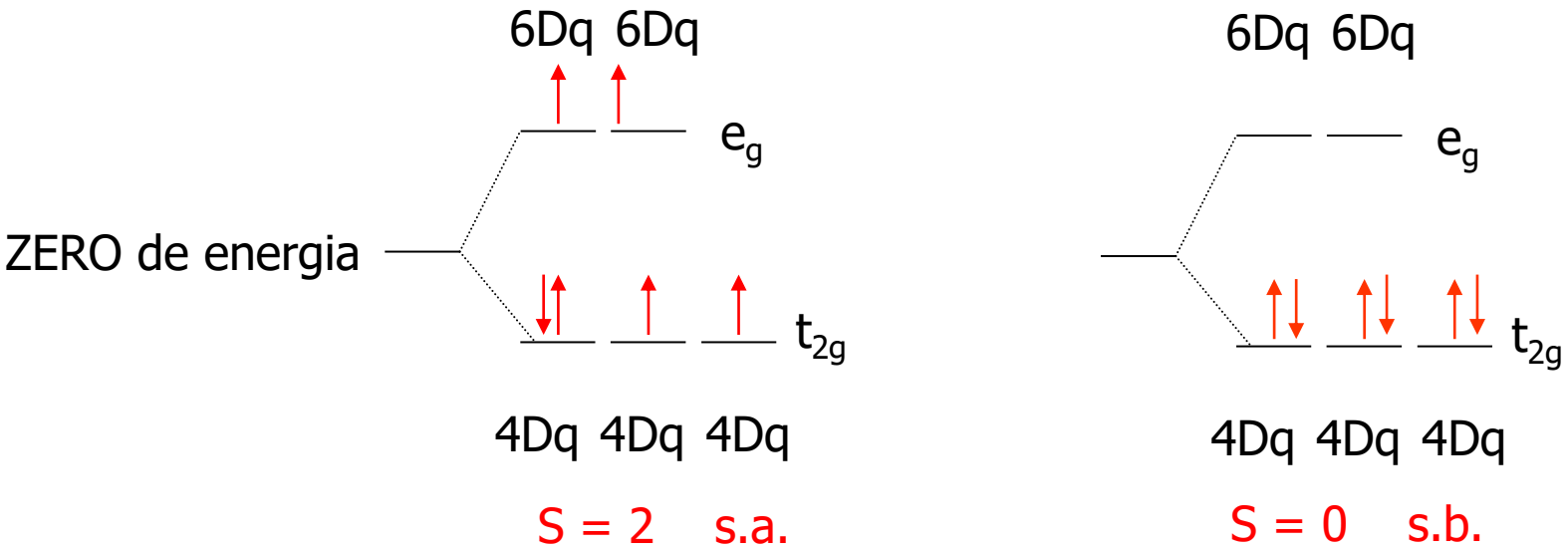


• Se 10Dq > P → CAMPO FORTE: ocupar os orbitais de menor energia é mais vantajoso do que vencer a energia de desdobramento



ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DE CAMPO CRISTALINO - EECC

Equilíbrio de spin: quando 10Dq ~ P, o sistema pode existir nos dois estados. Ex. Fe^{2+} (d^6)



Resumindo:

Dq reflete a força do ligante:

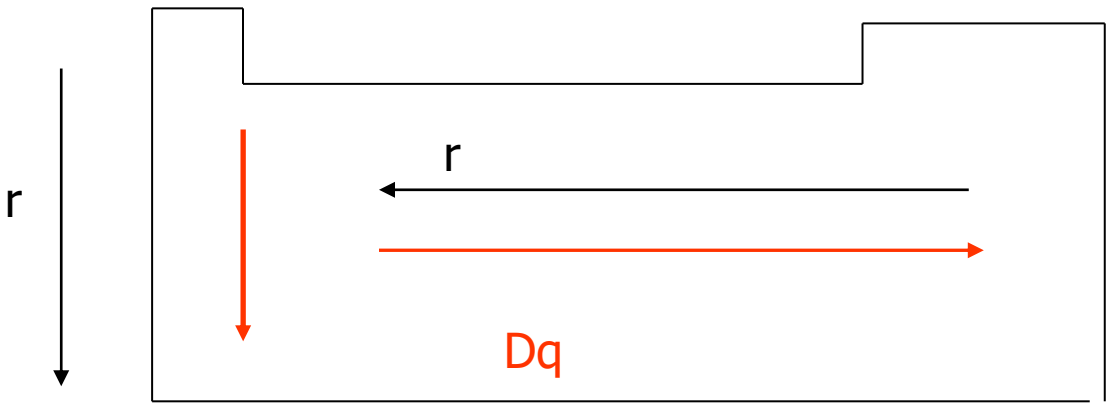
• ligantes de campo forte "fornecem" Dq altos (desdobram mais os orbitais e_g e t_{2g} do centro metálico); favorecem situações de spin baixo

• ligantes de campo fraco "fornecem" Dq baixos (desdobram menos os orbitais e_g e t_{2g} do centro metálico); favorecem situações de spin alto

Teoria de Campo Cristalino

EXPERIMENTALMENTE:

- FIXA O LIGANTE E VARIA O METAL



$Dq = q_l \cdot e^2(\mathbf{r})^4 / \mathbf{a}^5$

r: raio do metal

a: distância de ligação metal - ligante

Como Dq varia com as características dos metais?

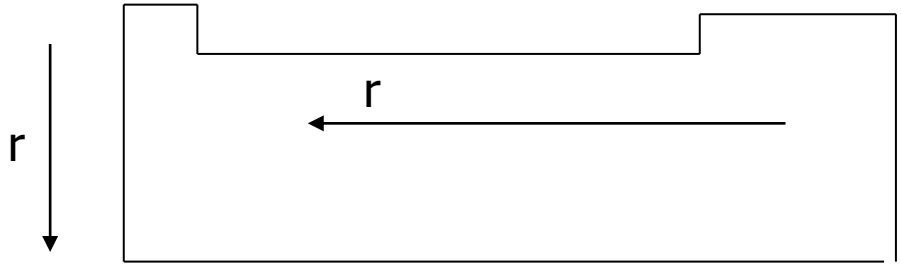
↑ NOX (contração do raio): ↑ Dq

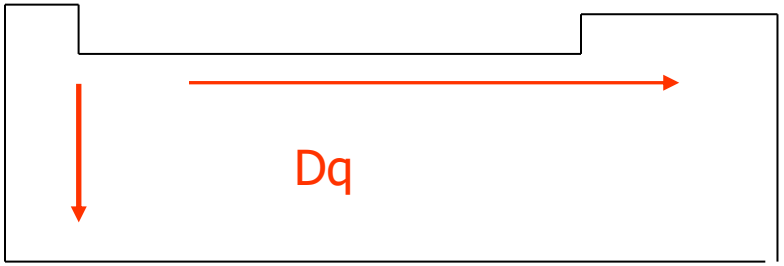
↑ Dq no mesmo período (mesmo número quântico *n*, mas > Zef)

Nos grupos (famílias): ↑ Dq ↑ r (diferentes números *n*)

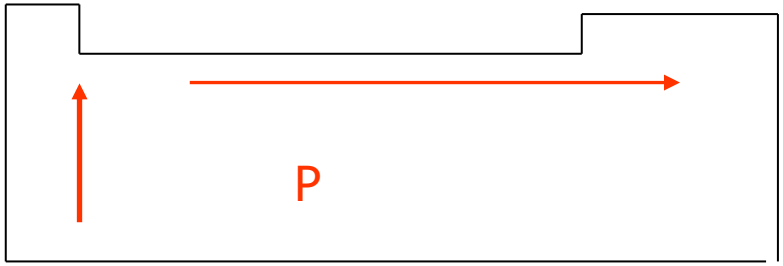
r cresce mais rápido que **a**

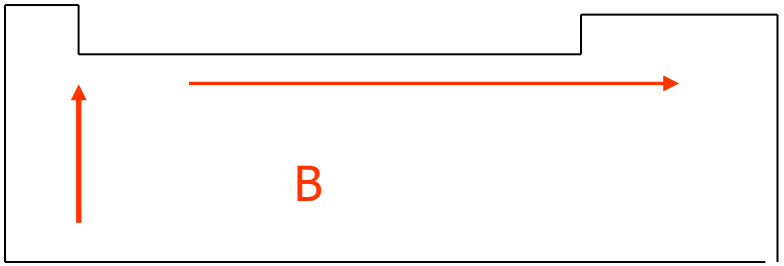
Como os parâmetros Dq e P variam na tabela periódica? (lembrando que é possível obter experimentalmente os valores de Dq)

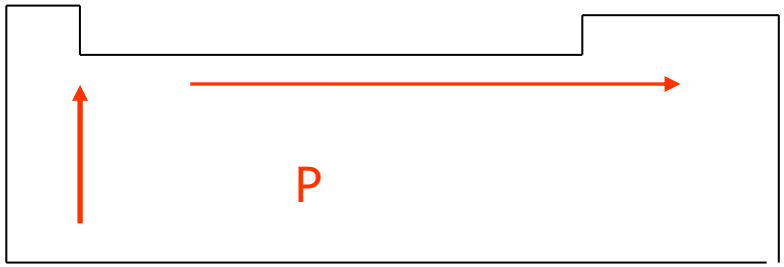


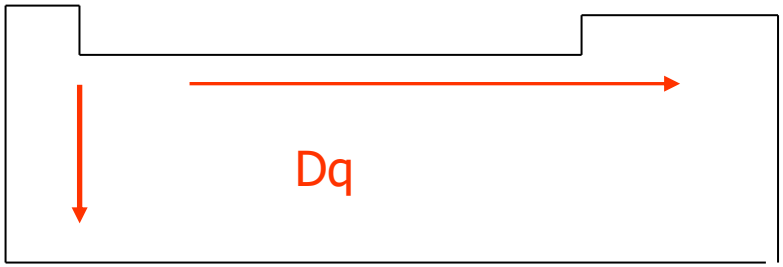


P ~B (Racah) pois são parâmetros de repulsão intereletrônica









Em função do comportamento períodico dos parâmetros P e Dq, a partir do 4 período Dq >>>P, portanto SEMPRE vai favorecer distribuição de spin baixo, não importando a força do ligante!

Portanto:

$3d^{1\ a\ 10}$: equilíbrio de spin; spin alto ou spin baixo depende da força do campo do ligante

4d em diante: sempre spin baixo (emparelhar vale mais a pena do que vencer a energia de desdobramento de campo cristalino)

LIÇÃO DE CASA.....

Calcular a EECC para todas as configurações:

configuração	Campo fraco	Campo forte
$3d^0$		
$3d^1$		
$3d^2$		
$3d^3$		
$3d^4$		
$3d^5$		
$3d^6$		
$3d^7$		
$3d^8$		
$3d^9$		
$3d^{10}$		