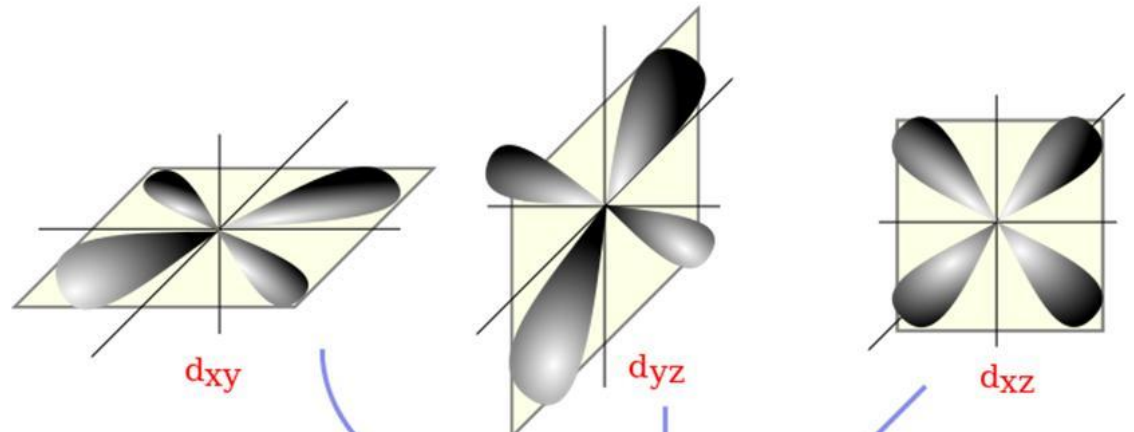
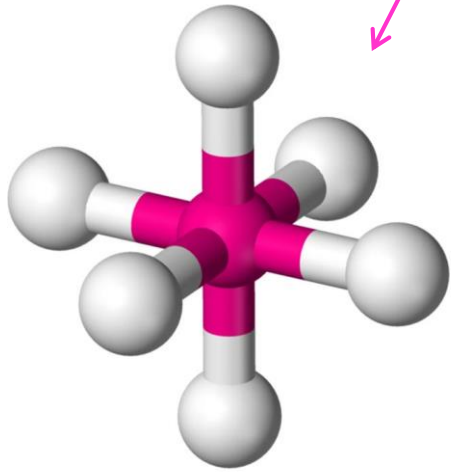


Teoria do campo cristalino

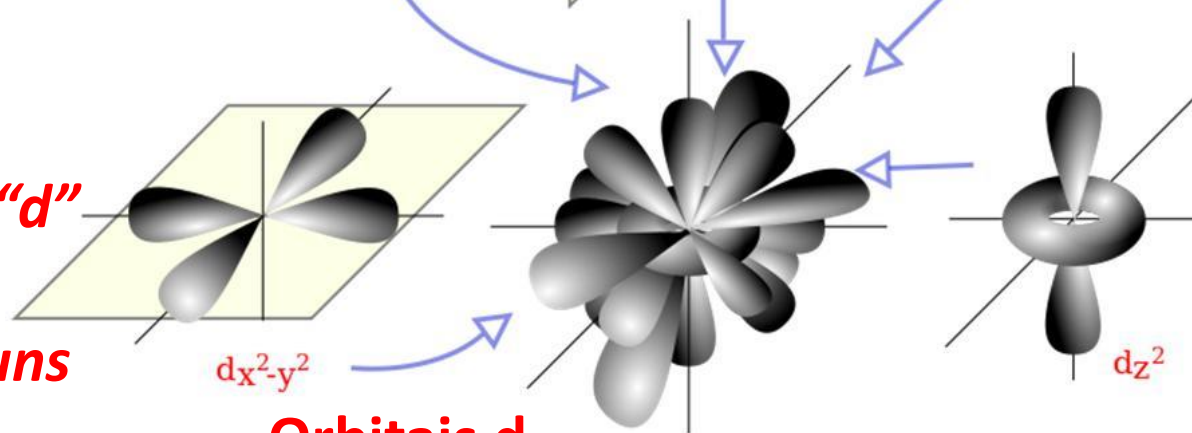
Complexos octaédricos (6 ligantes em um mesmo íon metálico)

Seis ligantes são atraídos pelo cátion em posições alinhadas com as pontas de um octaedro (esta configuração proporciona a menor repulsão elétron-elétron entre os 6 ligantes)



Complexos octaédricos

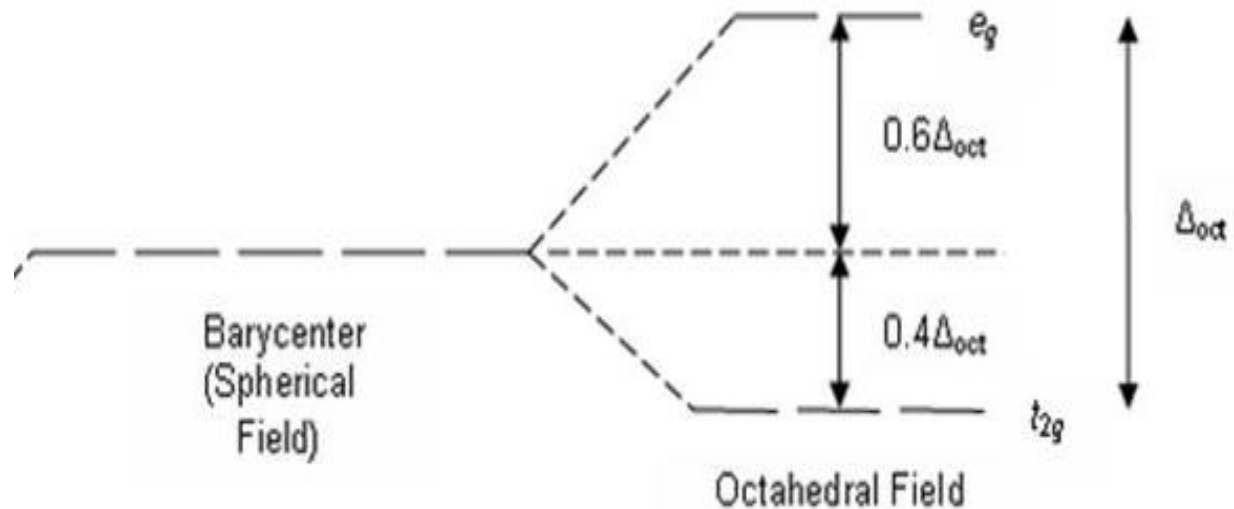
Há alguns orbitais "d" diretamente alinhados com alguns ligantes?



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



Pense com um exemplo

EXEMPLO 16.3

Determinação do desdobramento do campo ligante

O complexo $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ absorve luz de comprimento de onda 510 nm. Qual é o desdobramento do campo ligante do complexo em quilojoule por mol ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)?

PLANEJE Como a energia do fóton é $h\nu$, em que h é a constante de Planck e ν (ni) é a frequência da radiação, ele pode ser absorvido se $h\nu = \Delta_{\text{O}}$. O comprimento de onda, λ (lambda), da luz está relacionado com a frequência por $\lambda = c/\nu$, em que c é a velocidade da luz (Seção 1.2). Assim, o comprimento de onda da luz absorvida e o desdobramento do campo ligante estão relacionados por

$$\Delta_{\text{O}} = \frac{hc}{\lambda}$$

Para descrever o desdobramento do campo ligante como energia molar multiplique essa expressão pela constante de Avogadro:

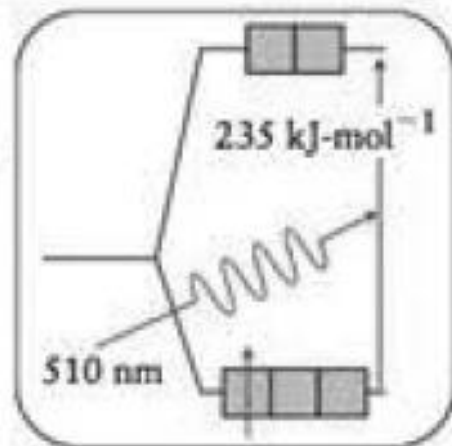
$$\Delta_{\text{O}} = \frac{N_{\text{A}}hc}{\lambda}$$

Pense com um exemplo

RESOLVA Como o comprimento de onda absorvido é 510 nm (correspondente a $5,10 \times 10^{-7}$ m), segue-se que o desdobramento do campo ligante é:

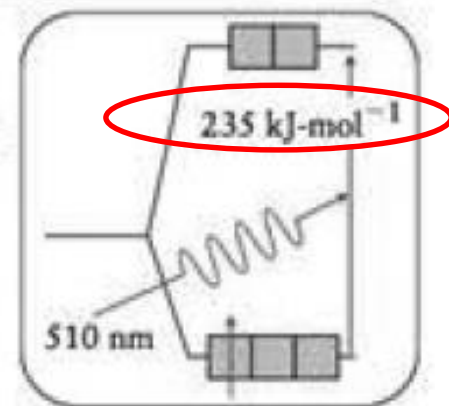
De $\Delta_O = N_A h c / \lambda$,

$$\Delta_O = \frac{(6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{5,10 \times 10^{-7} \text{ m}}$$
$$= 2,35 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 235 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



homolytic cleavage are [radicals](#) and the energy that is required to break the bond homolytically is called the *Bond Dissociation Energy* (BDE) and is a measure of the strength of the bond.

Pense e compare



Representative C-H BDEs in Organic Molecules

R-H	D_{298} , kJ/mol	R-H	D_{298} , kJ/mol
CH ₃ -H	439.3±0.4	H ₂ C=CH-H	463.2±2.9
CH ₃ CH ₂ -H	423.0±1.7	C ₆ H ₅ -H	472.4±2.5
(CH ₃) ₂ CH-H	412.5±1.7	HCCH	557.8±0.3
(CH ₃) ₃ C-H	403.8±1.7		
		H ₂ C=CHCH ₂ -H	371.5±1.7
HC(O)-H	368.6±0.8	C ₆ H ₅ CH ₂ -H	375.3±2.5
CH ₃ C(O)-H	374.0±1.2		

homolytic cleavage are [radicals](#) and the energy that is required to break the bond homolytically is called the *Bond Dissociation Energy* (BDE) and is a measure of the strength of the bond.

Faça você mesmo

Teste 16.7A O complexo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ absorve luz de comprimento de onda 700. nm. Qual é o valor (em quilojoules por mol) do desdobramento do campo ligante?

Teste 16.7B O complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ absorve luz de comprimento de onda 305 nm. Qual é o valor (em quilojoules por mol) do desdobramento do campo ligante?

Ex.:

o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ é amarelo,
enquanto o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{+1}$ 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 <i>absorbed</i>	Approximate wavelength ranges / nm	Corresponding wavenumbers (approximate values) / cm^{-1}	Colour of light <i>transmitted</i> , 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:

$$E = h \nu ; \nu = c / \lambda ; \uparrow E = \overset{\text{constante}}{h c} / \lambda \downarrow$$

Onde:

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

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ menor comprimento de onda >> **maior diferença de Energia**

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{1+}$ 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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, o cátion envolvido deve ser Co^{2+} . Portanto a configuração eletrônica do Co^{2+} corresponde a d^7

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (6 ligantes) \gg octaédrico

O íon Co^{2+}

Co \gg 27elétrons

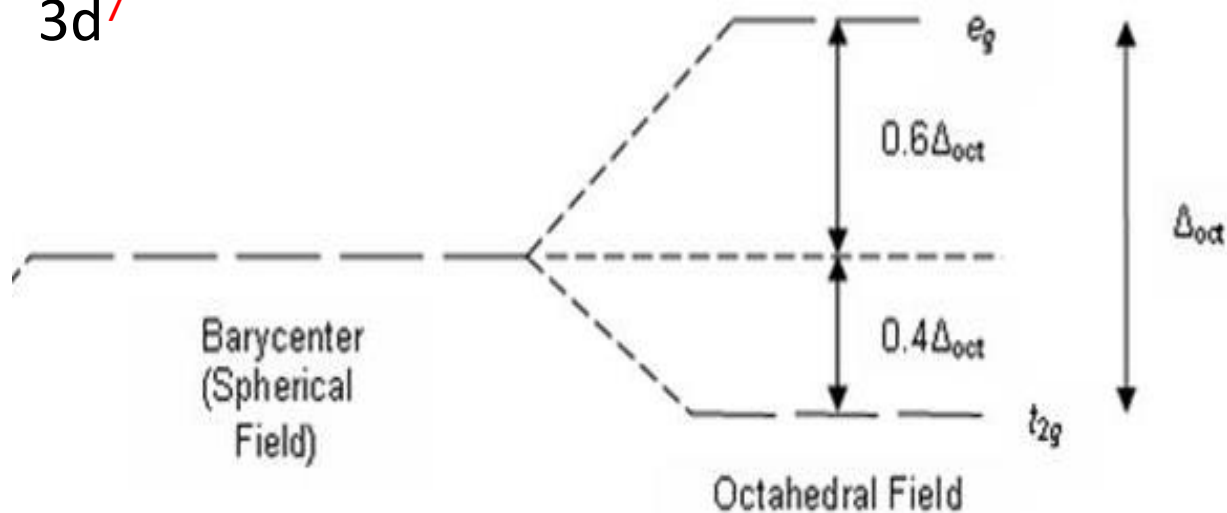
$1s^2$

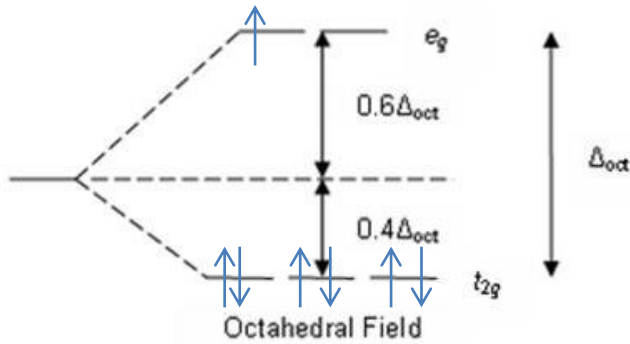
$2s^2$ $2p^6$

$3s^2$ $3p^6$ $3d^7$

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

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

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

Pensando com o exemplo

absorvida

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

Colour of light <i>absorbed</i>	Approximate wavelength ranges / nm	Corresponding wavenumbers (approximate values) / cm^{-1}	Colour of light <i>transmitted</i> , 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 (NH₃)₆ é amarelo >>>> λ aprox de absorção 380-490 nm $\uparrow \Delta E$



Co(NH₃)₅I é avermelhado >>> λ aprox de absorção 490-570 nm $\downarrow \Delta E$

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*)

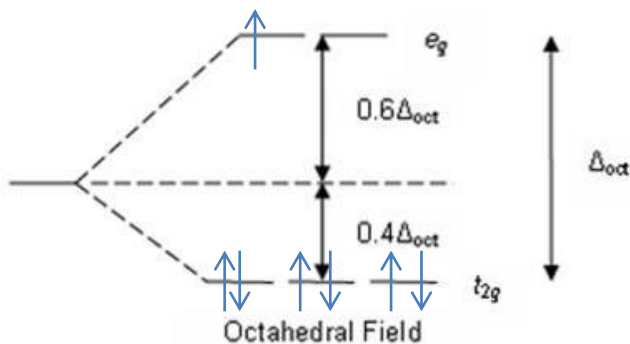
Colour of light <i>absorbed</i>	Approximate wavelength ranges / nm	Corresponding wavenumbers (approximate values) / cm^{-1}	Colour of light <i>transmitted</i> , i.e. complementary colour of the absorbed light
Red	700–620	14 300–16 100	Green
Orange	620–580	16 100–17 200	Blue
Yellow	580–560	17 200–17 900	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 (NH₃)₆ é amarelo >>>> λ aprox de absorção 380-490 nm $\uparrow \Delta E$

Co(NH₃)₅I é avermelhado >>> λ aprox de absorção 490-570 nm $\downarrow \Delta E$

Table 20.2a The visible part of the electromagnetic spectrum.



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

Qual ligante induz a maior amplitude de estabilização??

$\Delta_{\text{octaédrico}}$ valor depende da “força” do ligante

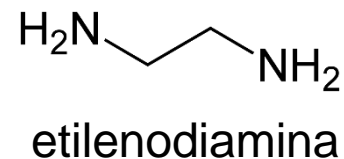
A busca por essa resposta gerou a “Série espectroquímica”

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_2^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < py < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

—————→
Força do campo ligante

Exercício (usando a série espectroquímica)

Dos dois complexos:



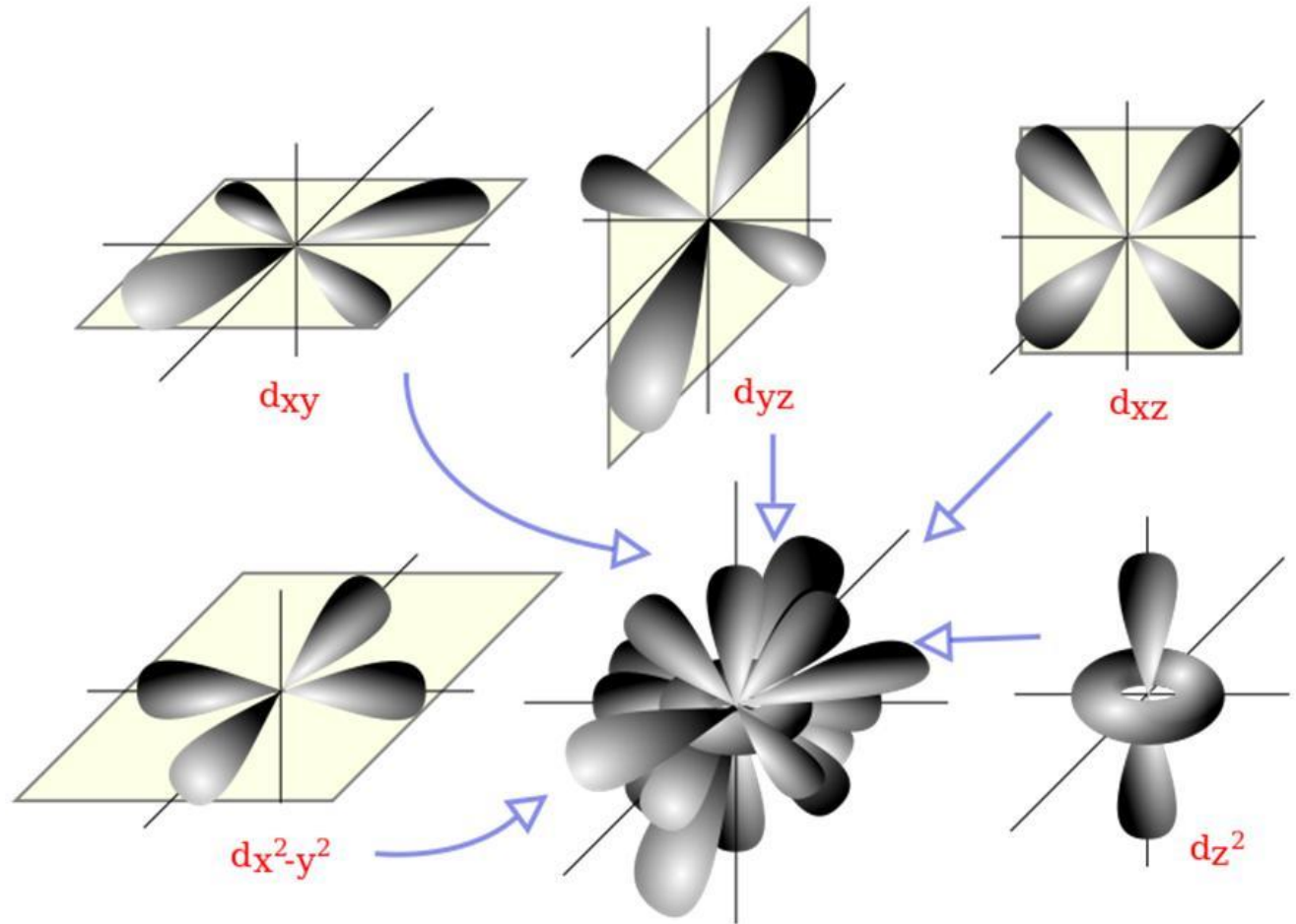
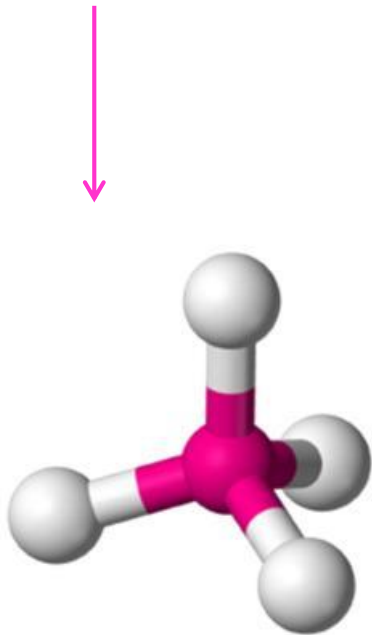
um é amarelo e o outro é azul.

Identifique o complexo pela cor e justifique sua escolha.

Teoria do campo cristalino

Complexos tetraédricos (próxima aula.....)

Quatro ligantes se aproximam do cátion alinhados com as pontas de um **tetraedro**



Orbitais d

Complexos tetraédricos