



LISTA DE EXERCÍCIOS 4

Química Inorgânica II – 2023
Profa. Sofia Nikolaou



CONTEÚDOS TRABALHADOS

- Teoria do campo cristalino: desdobramento de campo cristalino em geometria O_h , parâmetro Dq , série espectroquímica, campo forte e campo fraco, spin alto e spin baixo, distorção tetragonal, efeito Jahn-Teller, espinélios.

EXERCÍCIOS

1. A Teoria do Campo Cristalino (TCC) desenvolvida por Hans Bethe e Van Vleck em 1929 foi de extrema importância interpretação dos espectros e racionalização da reatividade dos complexos de coordenação. Contudo, essa teoria é considerada incompleta por realizar uma aproximação muito simplista dos ligantes. Qual aproximação é essa e por que ela torna a teoria incompleta?

2. A respeito dos metais de transição com configuração eletrônica d^n , responda?

- Calcule a energia de estabilização de campo cristalino (EECC) para cada uma das configurações d^n , em situações de spin alto e spin baixo.
- Quais configurações possuem diferentes valores de EECC para campo forte e para campo fraco?
- Quais configurações possuem maior EECC para ligantes de campo fraco? E para ligantes de campo forte?
- Qual a diferença básica observada na colocação dos elétrons dos complexos do período 3d, quando comparados com os dos períodos 4d e 5d?

3. A respeito do parâmetro Δ_o , responda:

- Qual seu significado?
- Discuta como este parâmetro varia em função do estado de oxidação.
- Discuta como este parâmetro varia em função da localização no período 3d, 4d e 5d na tabela periódica.

4. Considere os complexos $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ambos coordenados à água, um ligante de campo intermediário, e responda o que se pede:

- Quais as configurações eletrônicas que os íons metálicos assumem em cada caso? (considere que a água atua como ligante de campo fraco);
- Por que esse comportamento ocorre?
- Qual classificação é dada ao centro metálico em cada caso, em termos de spin alto ou baixo?
- Qual o comportamento magnético destes complexos?
- Reflita porque no complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a configuração é t_{2g}^6 .

5. Repita os itens a, c e d do exercício anterior considerando comparativamente os complexos $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{4-}$ e $[\text{Re}(\text{CO})_6]^{2+}$.

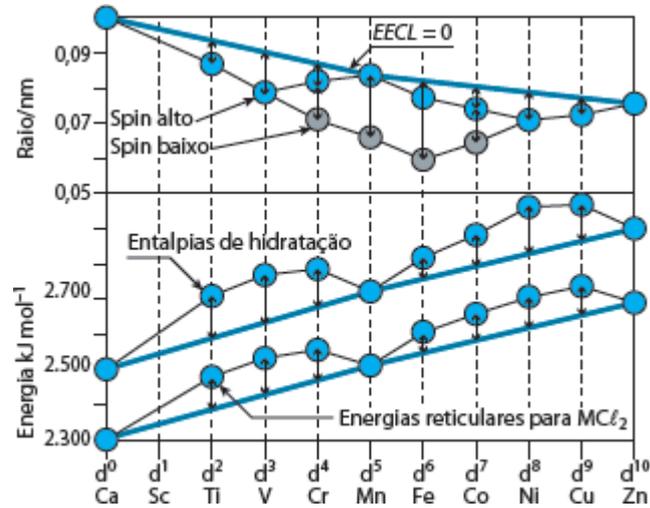
6. Considere os complexos de Ni (II) e Co (II) com os ligantes Br^- , NH_3 e CN^- tipicamente de campo fraco, intermediário e forte, respectivamente, e responda o que se pede:

- Explique porque apenas o complexo de Ni (II) com CN^- é diamagnético, enquanto os demais são paramagnéticos;
- Quais as geometrias esperadas em cada caso?

7. Qual dos seguintes íons octaédricos, em situação de campo fraco, serão afetados pelo efeito Jahn-Teller? Ti^{4+} , V^{4+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{+} . Em que casos a distorção será mais acentuada?

8. Discuta a possível influência do campo cristalino na estabilização da estrutura dos seguintes espinélio: $NiGa_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ e $MgFe_2O_4$.

9. Observe a figura a seguir e responda o que se pede:



a) Identifique quais configurações eletrônicas mais se distanciam da linha de tendência esperada para o raio, entalpia de hidratação e energia reticular.

b) Por que esse comportamento ocorre?