

# Aula 11

## AULA PRÁTICA: DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DO CAMPO CRISTALINO

### META

Colocar em ordem decrescente de 10 Dq (força do campo) os ligantes  
L = H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, etilenodiamina (EN), edta e Br-;  
Estudar os fatores que levam a mudanças no número de coordenação  
do íon Co<sup>2+</sup> no complexo [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>;

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
Saber colocar em ordem decrescente de 10 Dq (força do campo) os ligantes  
L = H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, etilenodiamina (en), EDTA e Br-;  
Saber quais são os fatores que levam a mudanças no número de coordenação do íon Co<sup>2+</sup>  
no complexo [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>;  
Correlacionar os conteúdos teóricos vistos nas aulas anteriores com a prática;

### PRÉ-REQUISITOS

Conhecimentos básicos sobre compostos de coordenação;  
Noções básicas de operações e procedimentos em laboratório de química;  
Teoria do campo cristalino e teoria do orbital molecular;  
Série espectroquímica;

**Anne Souza**

### INTRODUÇÃO

Nesta aula prática estudaremos as relações entre a cor de um complexo de metal de transição e a energia de estabilização do campo cristalino.

Num complexo, formado por um metal de transição com vários ligantes, os níveis dos orbitais  $d$  não se encontram todos na mesma energia, devido ao efeito que exercem esses ligantes. Portanto, existem alguns níveis com mais energia e outros com menos energia. Quando irradiado com radiação eletromagnética de frequência adequada, esta é absorvida, provocando a transferência de um elétron de um nível de energia mais baixo para um nível de energia mais alto. Dependendo da diferença de energia existente entre os dois níveis, que depende do tipo de complexo, absorverá uma frequência ou outra, e portanto será observado uma cor ou outra.

A cor do complexo depende basicamente da natureza do íon metálico, do número de elétrons nos orbitais  $d$ , da disposição espacial dos ligantes em torno do íon metálico (por exemplo, os isômeros geométricos podem apresentar colorações diferentes) e da natureza dos ligantes.

O surgimento de cores nos complexos de metais do bloco  $d$  acontece frequentemente porque a diferença de energia entre os orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  ( $10 Dq$ ) frequentemente corresponde a energia de fótons da região do visível do espectro eletromagnético. Ou seja, quando  $\lambda$  corresponder a um comprimento de onda de luz visível (entre 700 nm e 400 nm), o íon absorverá luz e apresentará uma cor. Por exemplo, quando uma substância absorver a parte vermelha da luz branca, a substância apresentará uma cor ciano (verde + azul).

As energias dessas transições eletrônicas não são iguais, ou seja, os valores de  $10 Dq$  variam em função de diversos fatores associados à natureza e a outros fatores relacionados às ligações entre o átomo central e os ligantes. Este fato, além de ser um dos determinantes para geração de cores ou tonalidades, tem possibilitado o desenvolvimento de técnicas analíticas com variadas aplicações práticas.

Dessas técnicas, uma das mais difundidas é a espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível, que nesta aula será usada na determinação do valor de  $10 Dq$ .

A separação dos dois conjuntos de orbitais de energias diferentes nos complexos é chamada de parâmetro do desdobramento do campo cristalino ( $10 Dq$  ou  $\Delta$ ). Existe uma série de fatores que influenciam no valor de  $10 Dq$ . A energia correspondente a este parâmetro (a energia de estabilização do campo cristalino, EECC) varia de composto para composto. É provável que você tenha percebido que a natureza do ligante e a geometria do campo cristalino influem sobre a energia desse parâmetro. Mas além destes fatores, o número de oxidação do átomo central e o número quântico principal ( $n$ ) do orbital  $d$  do nível de valência desse átomo também afetam o valor de  $10 Dq$ .

Para desenvolvimento desta aula serão necessários alguns materiais, reagentes, vidrarias e similares. Antes de iniciar a prática separe todos os materiais que serão utilizados. Procure estudar previamente a prática.

Materiais:

Tubos de ensaio; Pinça de metal; Bico de Bunsen; Pipetas graduadas de 5 mL; Bécheres de 50 mL; Agitador magnético; Placas de agitação; Espectrofotômetro; Cubetas de vidro; Termômetro; Vasilha de vidro para banho-maria; Vasilha para banho de gelo; Espátulas metálicas; Balança digital.

Reagentes e indicadores:

Água destilada; Solução de  $\text{NH}_3$  concentrada; Etilenodiamina (en);  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  sólido;  $\text{HBr}$  concentrado.; Solução aquosa de  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$  0,2 mol/L;  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$  sólido; Solução de  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$  0,15 mol/L;  $\text{HCl}$  concentrado; Solução de  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$  0,2 mol/L em isopropanol;  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$  sólido; 1-butanol;  $\text{KSCN}$  sólido.

Procedimento I - a origem da cor em um sal de cobre:

- Adicionar aproximadamente 0,5 g de sulfato de cobre a um tubo de ensaio limpo e seco;
- Aquecer cuidadosamente o tubo na chama de um bico de Bunsen; ATENÇÃO: o aquecimento brusco pode provocar a quebra do tubo ou fazer com que o sólido salte do tubo! O aquecimento deve ser lento.
- Anotar qualquer mudança de cor;
- Deixar o tubo esfriar e adicionar algumas gotas de água destilada.

Procedimento II - Classificação de ligantes segundo a força do seu campo (10 Dq nos complexos):

- Adicionar 4 mL de uma solução de nitrato de cobre 0,15 mol/L a 4 béqueres pequenos e numerá-los;
- Ao béquer 2, adicionar 2 mL de etilenodiamina (en) e 12 mL de água destilada;  
Ao béquer 3, adicionar 2 mL de amônia concentrada (usar a capela) e 12 mL de água destilada;
- Ao béquer 4, adicionar 0,1 g de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  e 4 mL de água destilada;
- Agitar vigorosamente as soluções;
- Em um quinto béquer adicionar 5 mL de nitrato de cobre 0,15 mol/L, 10 mL de água destilada e 2,5 mL de  $\text{HBr}$  concentrado (usar a capela para manusear o ácido);
- Agitar vigorosamente as soluções. Observar atentamente as cores das soluções dos cinco béqueres;
- Obter espectros eletrônicos para todas as soluções na região de 400 a 900 nm.

h) Anotar as mudanças observadas com a adição dos ligantes.

### Procedimento III - Observação da mudança de coordenação e da geometria de um complexo de Cobalto (II):

#### Parte A:

- Adicionar 2 mL de solução aquosa de cloreto de cobalto II (0,2 mol/L) a um tubo de ensaio;
- Na capela, adicionar cuidadosamente (gota a gota, sob agitação) HCl concentrado até a solução tornar-se azul;
- Prestar atenção em todas as colorações apresentadas pela solução. Depois que a solução estiver azul, adicionar água destilada (sob a agitação constante) até observar alteração de coloração.

#### Parte B:

- Adicionar 2 mL de solução de cloreto de cobalto II (0,2 mol/L) em isopropanol a 2 tubos de ensaio;
- Anotar a cor do composto;
- Ao primeiro tubo, adicionar água, gota a gota, até que ocorra mudança de cor. Anotar qualquer mudança de cor;
- Ao segundo tubo, adicionar 5 mL de água. Anotar qualquer mudança de cor;
- Aquecer cerca de 200 mL de água em um béquer de 250 mL;
- Mergulhar os dois tubos e esperar a temperatura se aproximar de 80 °C. Verificar se ocorre qualquer mudança de cor;
- Deixar os tubos esfriar até à temperatura ambiente e observar.

#### Parte C:

- Colocar aproximadamente 0,2 g de cloreto de cobalto II hexahidratado em um tubo de ensaio;
- Adicionar 5 mL de 1-butanol e agitar até dissolver a maior parte do sólido;
- Anotar a cor da solução;
- Adicionar 5 mL de água destilada ao tubo e agitar para misturar as fases. Evitar agitar vigorosamente para que não ocorra a formação de uma emulsão;
- Depois que as fases se separarem, anotar as suas colorações;
- Pesquisar a densidade do 1-butanol para determinar o solvente de cada fase;
- Adicionar lentamente 2 mL de HCl concentrado (na capela) ao tubo, de modo que o ácido se dissolva na fase superior. Anotar qualquer mudança de cor;
- Agitar o tubo e, após a separação das fases, observar a coloração.
- Adicionar 0,2 g de KSCN ao tubo, agitar até a completa dissolução do sólido e observar as cores resultantes;

- j) Adicionar mais 0,2 g de KSCN ao tubo e repetir o procedimento anterior;
- k) Aquecer o tubo em um banho-maria e anotar qualquer alteração de cor;
- l) Deixar esfriar, colocar o tubo em um banho de gelo e observar.

## CONCLUSÃO

Nesta aula foi realizado o estudo das relações entre a cor de um complexo e a energia de estabilização do campo cristalino. Como principais procedimentos experimentais adotados nesta aula podemos destacar:

- Avaliação da origem da cor em um sal de cobre;
- Classificação de ligantes segundo a força do seu campo (10 Dq);
- Observação da mudança de coordenação e da geometria de um complexo de cobalto (II).

Assim, espera-se que esta aula tenha contribuído para melhorar a percepção e estimular o conhecimento do aluno em relação a interação da luz visível com os complexos de coordenação, e, desta forma poder compreender os fatores que afetam o valores de 10 Dq, tais como: os efeitos da simetria de campo cristalino, o efeito da natureza do ligante, o efeito da carga do íon central e efeito da identidade do metal.



## RESUMO

O estudo das relações entre a cor de um complexo de metal de transição e a energia de estabilização do campo cristalino é um ponto de grande importância na química dos metais de transição. Os cinco orbitais d de um íon de um metal de transição têm a mesma energia (degenerados). Entretanto, no cristal ou num íon complexo esta degenerescência é quebrada. Por exemplo, para uma simetria octaédrica os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  e  $d_{yz}$  têm a mesma energia, mas os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  têm uma energia maior. Sendo esta diferença simbolizada E, um íon complexo pode absorver radiação eletromagnética de acordo com a relação  $E = h\nu = hc/\lambda$ , onde E é a energia usada para promover um elétron de um orbital d ocupado para um orbital d vazio, com maior energia. Quando  $\lambda$  corresponder a um comprimento de onda de luz visível (entre 700 nm e 400 nm), o íon absorverá luz e apresentará uma cor.

Nesta aula foi realizado o estudo das relações entre a cor de um complexo de metal de transição e a energia de estabilização do campo cristalino. As atividades experimentais foram divididas em vários módulos, os quais apresentaram metodologias que visam estimular no aluno a

habilidade de saber colocar em ordem decrescente de  $10 Dq$  (força do campo) os ligantes  $L = H_2O, NH_3$ , etilenodiamina (en), EDTA e Br<sup>-</sup>; Saber quais são os fatores que levam a mudanças no número de coordenação do íon  $Co^{2+}$  no complexo  $[Co(OH_2)_6]Cl_2$  e correlacionar os conteúdos teóricos vistos nas aulas anteriores com a prática.



### PRÓXIMA AULA

Estabilidade e principais reações nos compostos de coordenação.



### AUTOAVALIAÇÃO

1. Por que os compostos contendo metais de transição são, na sua maioria, coloridos?
2. Qual a distribuição eletrônica do íon  $Cu^{2+}$  e  $Co^{2+}$ . Monte um diagrama do campo cristalino ilustrando como será a distribuição dos elétrons  $d$  quando estes íons são submetidos a um campo ligante octaédrico fraco.
3. Apresente os resultados do procedimento I explicando a origem da cor em um sal de cobre.
4. Apresente os resultados do procedimento II e classifique os ligantes segundo a força do seu campo ( $10 Dq$  nos complexos).
5. Apresente os resultados do procedimento III mostrando qual é a mudança de coordenação e da geometria de um complexo de cobalto (II).

### REFERÊNCIAS

- BASOLO, F.; JOHNSON, R. **Coordination Chemistry**, Editorial Reverté, 1978.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. 4ª. Ed., Porto Alegre: Bookman, 2008.
- VOGEL, A. I. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4a. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- FARIAS, R. F.; OLIVEIRA, O. A.; BEZERRA, C. W. B.; OLIVEIRA, A. B.; AIROLDI, C.; MAIA, E.C.P.; DEMICHELI, C. P.; SALLES, M. R.; GONÇALVES, N. S.; MACHADO, S. P. **Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades**. Campinas: Editora Átomo, 2005.