



Ciências
ULisboa

QUÍMICA INORGÂNICA COMPLEMENTAR
2018/2019

1º exame (1ª parte) – 15 de Janeiro de 2019

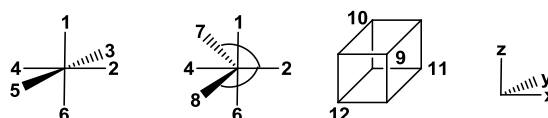
	I		II	
a	2,5		0,4	
b	1,0		2,7	
c	1,0		0,4	
d	2,0		---	
T	6,5		3,5	

Duração: **1,5 horas**. Leia todo o enunciado antes de começar a responder.

Justifique as respostas. Responda apenas nos espaços assinalados.

I

a) Usando o Método de Sobreposição Angular, calcule a energia de activação para a reacção de substituição de uma molécula de água no complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Indique qual o mecanismo mais provável e se o complexo se deve comportar como inerte ou lábil. Justifique as aproximações feitas e apresente os cálculos.



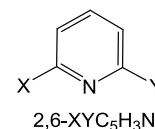
Posição do ligando	Orbital atómica do elemento central				
	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}
1 σ	1	0	0	0	0
π	0	0	1	1	0
2 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	1	0	1
3 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	0	1	1
4 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	1	0	1
5 σ	1/4	3/4	0	0	0
π	0	0	0	1	1
6 σ	1	0	0	0	0
π	0	0	1	1	0
7 σ	1/4	3/16	0	0	9/16
π	0	3/4	1/4	3/4	1/4
8 σ	1/4	3/16	0	0	9/16
π	0	3/4	1/4	3/4	1/4
9 σ	0	0	1/3	1/3	1/3
π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
10 σ	0	0	1/3	1/3	1/3
π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
11 σ	0	0	1/3	1/3	1/3
π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
12 σ	0	0	1/3	1/3	1/3
π	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9

b) Os valores de k_{obs} ($M^{-1}s^{-1}$) para a substituição de água por outros ligandos (Y) no complexo $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ são os indicados na tabela:

Y	SO_4^{2-}	CH_3COO^-	NCS^-	F^-	H_2O	NH_3	py
$k \times 10^4 s^{-1}$	1,5	3	0,6	0,8	3,0	3	3

Interprete os valores e proponha o mecanismo. Justifique.

c) Os valores de k (s^{-1}) para a substituição de cloreto por água nos complexos $cis-[Pt(2,6-XYC_5H_3N)(PEt_3)_2Cl]^+$ são 8×10^{-2} ($X=Y=H$), 2×10^{-4} ($X=H, Y=Me$) e 18×10^{-6} ($X=Y=Me$). Interprete os valores com base no mecanismo proposto. Justifique.



Nº _____ Nome _____

d) A velocidade da reacção de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ com $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é $25 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para $\text{M} = \text{V}$ e $1,4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para $\text{M} = \text{Cr}$. Proponha um mecanismo reaccional que explique estes resultados. Caracterize electronicamente os reagentes e indique quais os produtos formados.

II

a) Determine os termos que descrevem o estado fundamental do ião $\text{Ni}(\text{II})$ livre e no complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

b) O complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ apresenta as duas bandas d-d de absorção de maior energia a 28200 e 17500 cm^{-1} e o complexo $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ a 24000 e 13000 cm^{-1} . Calcule Δ_{oct} e B (em cm^{-1}) usando o diagrama de Tanabe-Sugano apropriado (fim do enunciado) e assinale no diagrama as transições consideradas para o cálculo. Justifique. Determine o comprimento de onda das terceiras bandas no visível para os dois complexos.

c) Com base no valor de Δ_{oct} calcule e_{σ} para os complexos e indique se o valor obtido será uma boa aproximação. Ordene por ordem relativa de força de ligandos o NH_3 e o DMSO. O resultado é o que esperaria?

