

## Problemas - Espectros electrónicos

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} \quad l = 1 \text{ cm}$$

1. Na figura seguinte estão representados os espectros electrónicos dos complexos  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  e  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

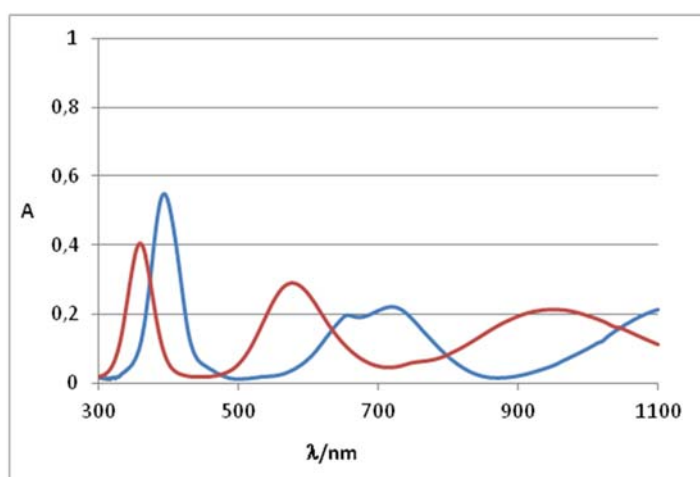
a) Represente o desdobramento e preenchimento dos níveis **d** e indique as configurações electrónicas do estado fundamental e dos estados excitados dos complexos. Indique os termos moleculares correspondentes às transições previstas e o termo do ião livre.

b) Verifique se o número de bandas ( $d \rightarrow d$ ) está de acordo com o previsto e atribua cada espectro ao respectivo complexo, justificando.

c) Calcule os coeficientes de extinção molar ( $\epsilon$ ) e o valor de  $\Delta_{\text{oct}}$ .

d) Calcule a energia de estabilização de cada um dos complexos, com base nos valores de  $\Delta_{\text{oct}}$ .

e) O valor de  $\Delta_{\text{oct}}$  esperado para o complexo  $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$  deverá ser superior ou inferior ao observado nos complexos anteriores? (bipy = 2,2-bipiridina).

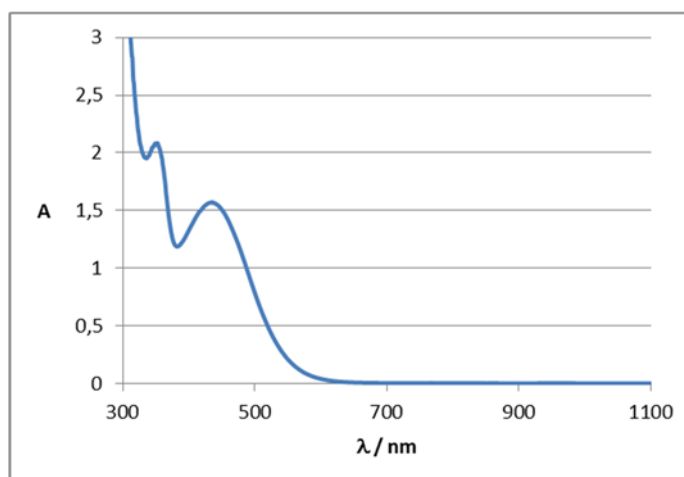


A (0,0553 mol/L)	
$\lambda / \text{nm}$	Abs.
946	0,2122
577	0,2898
359	0,4036

B (0,109 mol/L)	
$\lambda / \text{nm}$	Abs.
720	0,2198
656	0,1956
394	0,5471

2. O espectro do complexo  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  em solução aquosa ( $8,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) é apresentado na figura seguinte. Calcule os coeficientes de extinção molar ( $\epsilon$ ), preveja o número de transições  $d \rightarrow d$  possíveis e conclua sobre a origem das bandas observadas. Tem dados para calcular  $\Delta_{\text{oct}}$ ?

$\lambda / \text{nm}$	Abs.
436	1,6416
350	1,9894



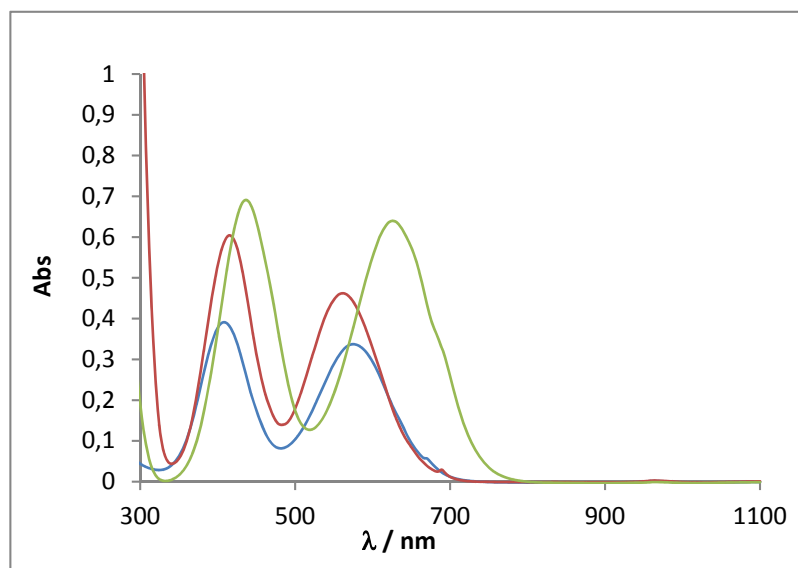
3. Os espectros dos complexos de Cr(III)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  (0,0375 mol/L),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  (0,0112 mol/L) e  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (0,0241 mol/L) são apresentados na figura seguinte.

Calcule os coeficientes de extinção molar ( $\epsilon$ ) e  $\Delta_{\text{oct}}$ . Justifique a ordem dos valores de  $\Delta_{\text{oct}}$  obtidos e calcule a energia de estabilização de cada um dos complexos, com base nos valores de  $\Delta_{\text{oct}}$ .

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	
$\lambda / \text{nm}$	Abs
561,5	0,4623
415,5	0,6045

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$	
$\lambda / \text{nm}$	Abs
625,5	0,6399
436,5	0,691

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	
$\lambda / \text{nm}$	Abs
573,5	0,3373
408	0,3912



4. Calcule a variação da energia de estabilização (EECL) que acompanha a oxidação do  $\text{V}^{2+}$  e do  $\text{Cr}^{2+}$  em solução aquosa, usando os valores de  $\Delta_{\text{oct}}$  dos complexos envolvidos nos dois processos. Justifique os valores obtidos.

composto	$\Delta_{\text{oct}} / \text{cm}^{-1}$
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	12 400
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17 850
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	14 100
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17 400