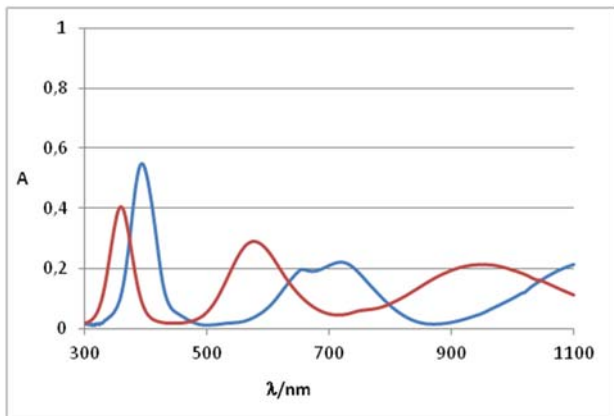


Espectros electrónicos

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

1. Na figura seguinte estão representados os espectros electrónicos dos complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Verifique se o número de bandas (d→d) está de acordo com o previsto e atribua cada espectro ao respectivo complexo, justificando. Calcule os coeficientes de extinção molar (ϵ) e Δ_{oct} . Calcule a energia de estabilização de cada um dos complexos, com base nos valores de Δ_{oct} .

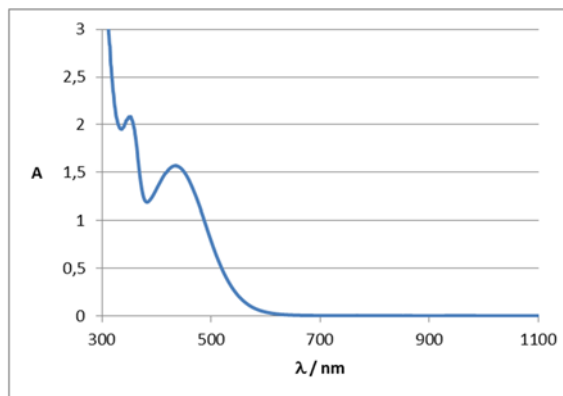


A (0,0553 mol/L)	
λ / nm	Abs.
946	0,2122
577	0,2898
359	0,4036

B (0,109 mol/L)	
λ / 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 (ϵ), preveja o número de transições d→d possíveis e conclua sobre a origem das bandas observadas. Tem dados para calcular Δ_{oct} ?

λ / nm	Abs.
436	1,6416
350	1,9894

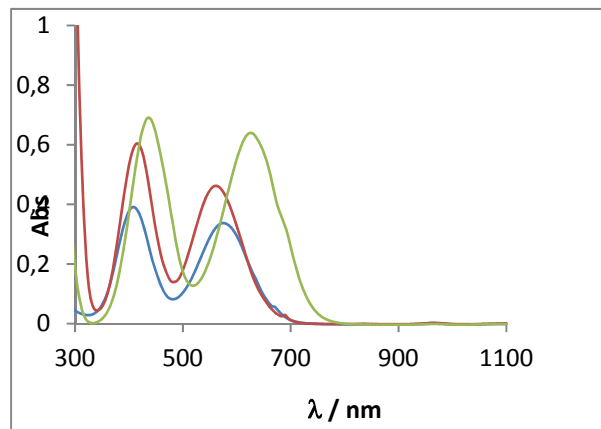


3. Os espectros dos complexos de Cr(III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (0,0375 mol/L), $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (0,0112 mol/L) e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (0,0241 mol/L) são apresentados na figura seguinte. Calcule os coeficientes de extinção molar (ϵ) e Δ_{oct} . Justifique a ordem dos valores de Δ_{oct} obtidos e calcule a energia de estabilização de cada um dos complexos, com base nos valores de Δ_{oct} .

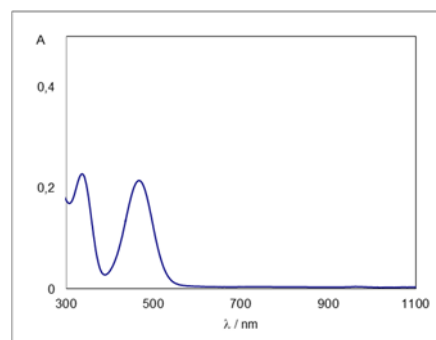
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	
λ / nm	Abs
573,5	0,3373
408	0,3912

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

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



4. a) Usando o diagrama de Tanabe-Sugano apropriado, calcule Δ_{oct} e B (em cm^{-1}) para o complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, sabendo que apresenta três transições electrónicas: a 395 e 725 nm e outra com menor energia, não observada na gama de comprimentos de onda estudada. Faça uma estimativa do comprimento de onda da banda de menor energia.
- b) Represente o desdobramento e preenchimento dos níveis d e indique as configurações electrónicas do estado fundamental e dos estados excitados do complexo. Indique os termos moleculares correspondentes às três transições.
- c) Determine o termo que descreve o estado fundamental para o Ni(II) neste complexo.
5. a) Usando o diagrama de Tanabe-Sugano apropriado (em anexo), calcule B e Δ_{oct} para o complexo $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, sabendo que apresenta duas bandas de absorção no visível, a 17668 e 23753 cm^{-1} e uma terceira na zona de ultravioleta.
- b) Indique os termos moleculares correspondentes às três transições e determine o termo que caracteriza o estado fundamental do ião central livre.
- c) O valor de Δ_{oct} esperado para o complexo $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ deverá ser maior ou menor? Porquê?
6. a) O complexo $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ tem duas bandas de absorção a 580 e 390 nm e uma terceira a maior energia. Utilizando o diagrama de Tanabe-Sugano apropriado, calcule os valores de Δ_{oct} e B (em cm^{-1}).
- b) Represente o desdobramento dos níveis d e a distribuição electrónica do estado fundamental e dos estados excitados do complexo, indicando os termos moleculares correspondentes às três transições.
7. a) Determine os termos que descrevem o estado fundamental do ião V(III) livre e do complexo $[\text{VF}_6]^{3-}$.
- b) No espectro electrónico do complexo $[\text{VF}_6]^{3-}$ observam-se duas bandas de absorção, no visível, a 14800 e 23500 cm^{-1} , e uma terceira no UV. Calcule Δ_{oct} e B (em cm^{-1}) usando o diagrama de Tanabe-Sugano apropriado.
- c) Indique os termos moleculares que descrevem os estados excitados correspondentes às duas transições observadas.
8. a) Determine os termos que descrevem o estado fundamental do ião Co(III) livre e do complexo $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.
- b) No espectro electrónico do complexo $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ observam-se duas bandas de absorção, a 466 e 336 nm. Calcule Δ_{oct} e B (em cm^{-1}) usando o diagrama de Tanabe-Sugano apropriado. Indique os termos moleculares que descrevem os estados excitados correspondentes às duas transições observadas.



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