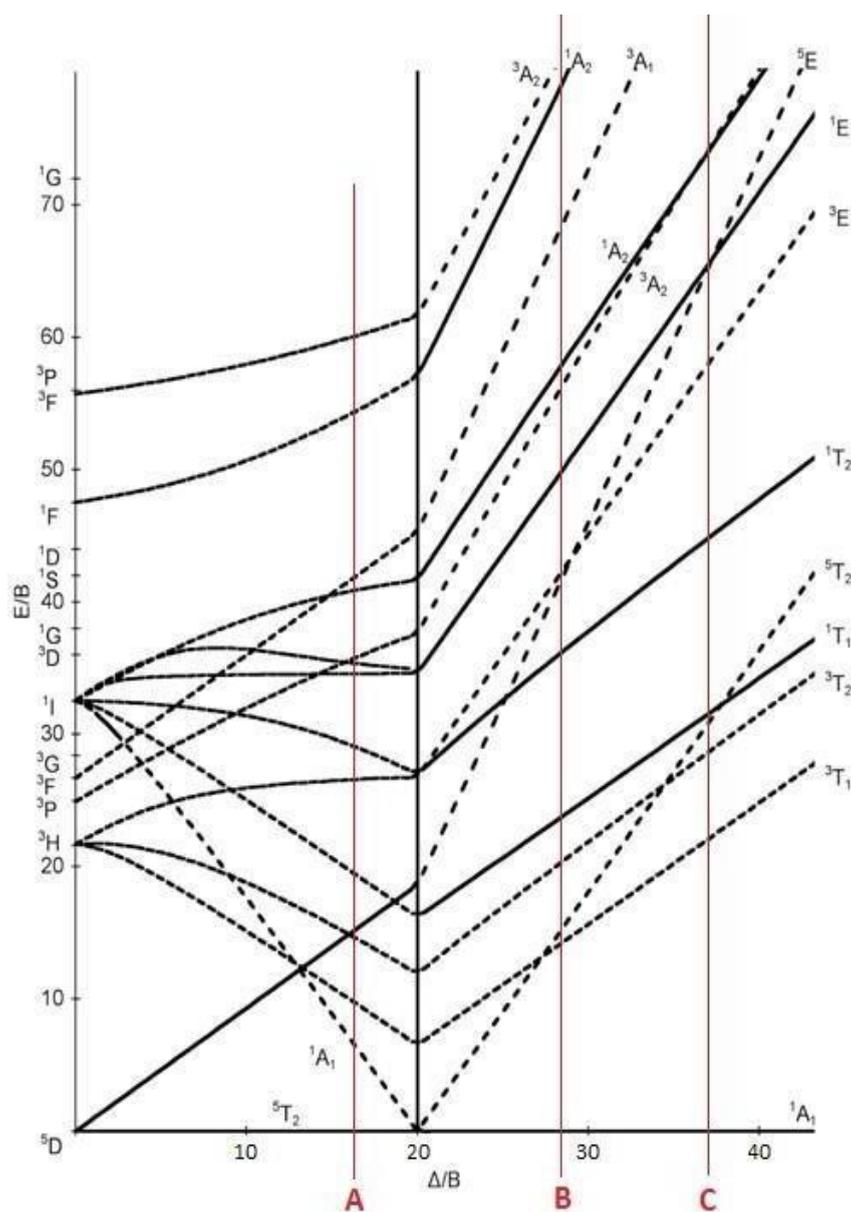


## CONTEÚDOS TRABALHADOS

- Diagrama de Tanabe-Sugano; Transições eletrônicas

## EXERCÍCIOS

1. No laboratório didático de Química Inorgânica Experimental, os alunos sintetizaram o complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  e registraram o espectro eletrônico representado na página seguinte. Na tentativa de atribuir as transições eletrônicas deste complexo, os alunos analisaram o diagrama de Tanabe-Sugano para complexos  $d^6$ , realizaram as marcações em vermelho e obtiveram os seguintes valores, utilizando uma régua:



Reta A:  $\Delta/B = 16,4$

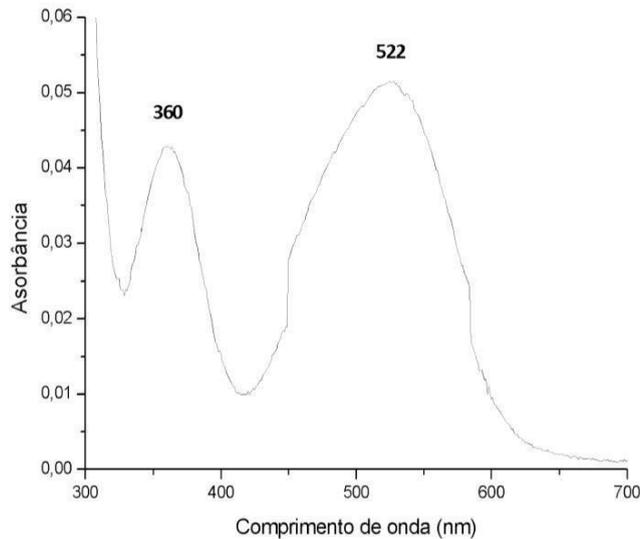
Termo	Distância da base (cm)	E/B
$^1A_1$	2,4	6,7
$^3T_1$	3,5	9,7
$^3T_2$	5,3	14,7
$^5E$	5,4	15,0
$^1T_1$	7,0	19,4

Reta B:  $\Delta/B = 28,5$

Termo	Distância da base (cm)	E/B
$^3T_1$	5,1	14,2
$^5T_2$	5,5	15,3
$^3T_2$	7,4	20,6
$^1T_1$	8,8	24,4
$^1T_2$	12,9	35,6
$^5E$	15,0	41,6
$^3E$	15,1	41,9
$^1E$	17,9	49,7

Reta C:  $\Delta/B = 37,0$

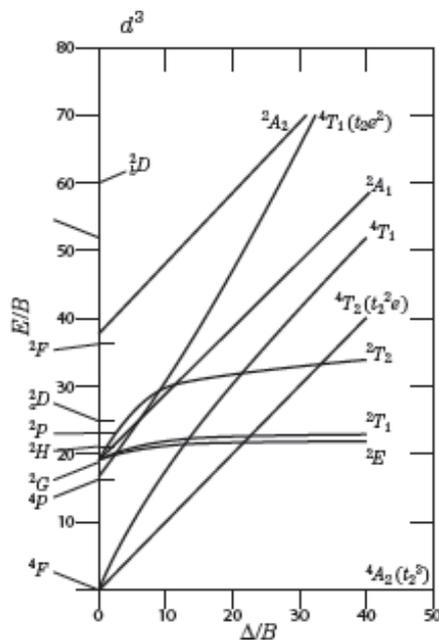
Termo	Distância da base (cm)	E/B
$^3T_1$	8,0	22,2
$^3T_2$	10,3	28,6
$^5T_2$	11,2	31,1
$^1T_1$	11,4	31,7
$^1T_2$	16,1	44,7
$^3E$	21,0	58,3
$^5E$	23,6	65,6
$^1E$	23,6	65,6



Com base nas informações apresentadas, responda:

- Explique porque a escala de absorvância obtida neste espectro é pequena;
- Observe o espectro e explique porque marcar a reta A em vermelho no diagrama não é coerente neste caso;
- Explique porque faria sentido utilizar a reta A para o complexo  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . Quantas bandas no visível seriam observadas neste caso? Relativas à quais transições? (Observe as linhas tracejadas e contínuas no diagrama);
- Identifique qual termo refere-se ao estado fundamental, e quais transições são possíveis para o complexo sintetizado pelos alunos;
- Calcule a energia referente a cada transição observada no espectro, em  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Estime os valores de B e  $10Dq$  ( $\Delta_o$ ) para este complexo, indicando qual reta vermelha é a mais adequada;
- Faça a atribuição das transições observadas no espectro;
- Calcule o parâmetro nefelauxético ( $\beta$ ) para o complexo, sabendo que o valor tabelado do parâmetro de Racah B =  $1065 \text{ cm}^{-1}$  para o íon livre  $\text{Co}^{3+}$ ;
- Explique porque não se observa as demais transições permitidas por spin neste espectro;
- Explique o ligeiro ombro observado no espectro.

2. As bandas de absorção no espectro eletrônico do complexo  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ocorrem em  $29.720 \text{ cm}^{-1}$  e  $22.285 \text{ cm}^{-1}$ . Utilizando o diagrama de Tanabe-Sugano abaixo para íons  $d^3$ , calcule os valores de B e  $10 Dq$  para o complexo.



3. Observe a figura abaixo focando no espectro referente ao Fe (II). As soluções aquosas de íons Fe (II) são levemente esverdeadas, com uma banda de absorção ao redor de  $10.000 \text{ cm}^{-1}$  e absorvidade molar  $1,1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Essa banda é assimétrica e apresenta um desdobramento, sugerindo duas transições separadas de  $2.000 \text{ cm}^{-1}$ . Responda:

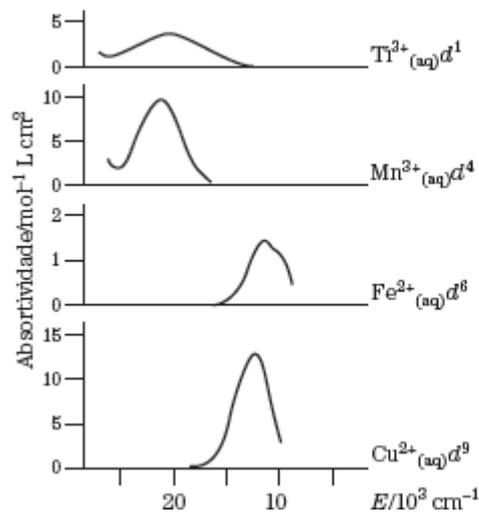


Figura 4.18  
Exemplos de espectros eletrônicos de complexos  $d^1$ ,  $d^4$  e  $d^6$ ,  $d^9$  (spin alto).

- Faça a interpretação do espectro e explique a origem do desdobramento;
- Para que região do espectro se deslocaria essa banda de absorção se os ligantes aquo do complexo fossem substituídos por piridinas? Que termo é utilizado para referir-se a este deslocamento?
- Com o auxílio de um diagrama de Tanabe-Sugano, explique porque as soluções de Fe (III) são incolores.