IQG-475 - MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS EM QUÍMICA INORGÂNICA
ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA
Prof. Roberto Faria
Lista de Exercícios

última atualização: 13/07/2024

Parte 1
Termos Espectroscópicos segundo o acoplamento *LS* e Espectroscopia Atômica.

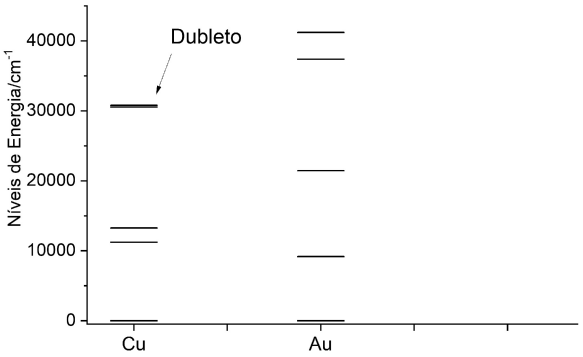
1- Considere o espectro de emissão do hidrogênio e o modelo de acoplamento *LS* (Russel-Saunders): **a)** construa um diagrama das energias possíveis para o átomo de hidrogênio e rotule todos os estados com os seus respectivos termos espectroscópicos; **b)** Indique neste diagrama as transições que correspondem à série de Lyman; **c)** Construa um outro diagrama igual ao do item (a) e indique neste diagrama as transições correspondentes à primeira linha da série de Balmer, que na verdade se apresenta como uma linha quádrupla (656,2709699; 656,2724827; 656,2771534; 656,285175 nm).

2- No espectro de emissão do lítio neutro observam-se séries de linhas, conforme indicado a seguir (são mostradas apenas as duas primeiras linhas das séries, exceto para a série *fundamental*):
série *sharp* (linhas duplas): (4971,665; 4971,748), (8126,232; 8126,453)
série *principal* (linhas duplas): (3232,633; 3232,643), (6707,775; 6707,926)
série *diffuse* (linhas triplas): (4602,831; 4602,898; 4602,902), (6103,542; 6103,654; 6103,667)
série *fundamental* (linhas triplas): (1870,301; 1870,311; 1870,314)
Explique como é possível haver duas séries de dubletos e duas de tripleto usando a linguagem dos termos espectroscópicos segundo o acoplamento LS para o átomo de Li que tem a configuração $1s^2\ 2s^1$ no estado fundamental. (Ajuda: considere apenas o elétron mais externo, como num átomo hidrogenóide, mas lembre que pelo fato do átomo ter mais elétrons que o H, os níveis dos orbitais s, p, d, f, etc. não são mais degenerados).

3- Supondo que o $_{21}Sc^+$ possa ter uma das seguintes configurações eletrônicas, $4s^2\ 3p^6$, $4s^1\ 3p^6\ 3d^1$ ou $4s^0\ 3p^6\ 3d^2$, determine os termos espectroscópicos segundo o acoplamento *LS* para estas configurações. Sabendo que os quatro primeiros termos espectroscópicos determinados experimentalmente, em ordem crescente de energia, são $^3D_{1,2,3} < {}^1D_2 < {}^3F_{2,3,4} < {}^1D_2$, determine qual é a configuração eletrônica do Sc^+, $4s^2\ 3p^6$, $4s^1\ 3p^6\ 3d^1$ ou $4s^0\ 3p^6\ 3d^2$, justificando.

4- Considerando que o $_{21}Sc$ pode ter uma das seguintes configurações eletrônicas, $4s^24p^1$, $4s^23d^1$, $4s^13d^2$ ou $4s^03d^3$, com base no acoplamento *LS*, indique qual é a configuração eletrônica deste elemento, sabendo que o termo de menor energia é um dubleto, justificando.

5- Em princípio, os elementos $_{29}Cu$ e $_{79}Au$ podem ter uma das seguintes configurações eletrônicas, $ns^2(n-1)d^9$, $ns^1(n-1)d^{10}$, ou $ns^0(n-1)d^{10}np^1$. Considerando os cinco primeiros níveis de energia de cada um desses elementos, conforme indicado no diagrama abaixo, qual deve ser a configuração eletrônica de cada um desses elementos, com base no acoplamento *LS*, justificando?



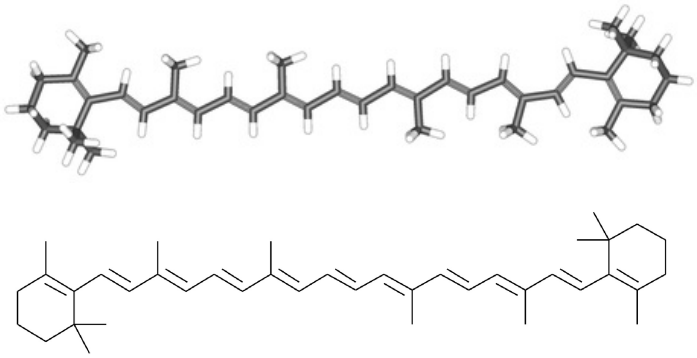
6- Mostre que para a simetria octaédrica, o conjunto dos orbitais σ dos ligantes produz uma representação redutível que contém as representações irredutíveis A_{1g}, E_g e T_{1u}.

7- Mostre que para a simetria octaédrica, o conjunto dos orbitais π dos ligantes produz uma representação redutível que contém as representações irredutíveis T_{1u}, T_{2u}, T_{1g} e T_{2g}.

Parte 2

Conceitos gerais sobre espectroscopia eletrônica e instrumentação

1- Considerando o modelo da partícula em uma caixa unidimensional, com potencial zero no seu interior, calcule o comprimento de onda, em nanômetros, para a primeira transição eletrônica do β-caroteno, que dá a cor vermelho ou alaranjada de alguns alimentos como a cenoura. (Resposta: 1190 nm)



2- Explique as principais diferenças entre os espectrofotômetros de varredura e de banco de diodos (*diode array*). Indique as principais vantagens e desvantagens de cada um desses equipamentos.

3- Calcule a porcentagem de luz que chega no detector de um espectrofotômetro no caso de uma banda de absorção possuir absorvância igual a: a) 0,01; 0,1; b) 1; b) 2; c) 3.

4- Calcule a concentração molar da solução de uma substância para que seja medida uma absorvância igual a 0,1 para o caso do coeficiente de absorção molar da banda, ε, ter os seguintes valores: a) $\varepsilon = 0{,}1\ mol^{-1}\ L\ cm^{-1}$; b) $\varepsilon = 1\ mol^{-1}\ L\ cm^{-1}$; c) $\varepsilon = 10\ mol^{-1}\ L\ cm^{-1}$; d) $\varepsilon = 100\ mol^{-1}\ L\ cm^{-1}$; e) $\varepsilon = 1.000\ mol^{-1}\ L\ cm^{-1}$; f) $\varepsilon = 10.000\ mol^{-1}\ L\ cm^{-1}$. Considere um caminho óptico de 10 mm.

Parte 3

1- O complexo $[Ni(CN)_4]^{2-}$ é diamagnético mas o $[NiCl_4]^{2-}$ é paramagnético com dois elétrons desemparelhados. Da mesma forma, o $[Fe(CN)_6]^{3-}$ tem somente um elétron desemparelhado mas o $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ tem cinco elétrons desemparelhados. Explique essas observações experimentais usando a teoria do campo cristalino.

2- Os complexos diamagnéticos de Co(III), tais como $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{3+}$ e $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ são amarelo-alaranjados. Por outro lado, os complexos paramagnéticos $[CoF_6]^{3-}$ e $[Co(H_2O)_3F_3]$ são azuis. Explique, qualitativamente, essa diferença de cor.

3- Embora a maioria dos compostos de coordenação de metais de transição sejam fortemente coloridos, alguns não o são. Para cada um dos casos a seguir, explique a falta de cor intensa: a) $[Cu(NH_3)_4]^{+}$ é incolor (ao contrário do $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ que é azul intenso); b) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, octaédrico, é rosa pálido (ao contrário do $[CoCl_4]^{2-}$, tetraédrico, que é azul intenso); c) $[Au(CN)_4]^{-}$,quadrático plano, e $[Co(CN)_6]^{3-}$, octaédrico, formam cristais incolores quando combinados com cátions também incolores; d) Ambos os complexos de Mn^{2+} com água e cloreto, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, octaédrico, e $[MnCl_4]^{2-}$, tetraédrico, são rosa claro (diferente do que ocorre com os complexos correspondentes de Co^{2+}, para os quais o $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ é rosa claro mas o $[CoCl_4]^{2-}$ é azul intenso).

4- As soluções de sulfato de cobre em água possuem uma coloração azul devido à presença do íon complexo $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$, octaédrico. Ao se adicionar solução aquosa de NH_3, a coloração azul fica mais intensa. Considerando que os complexos formados por substituição do ligante água por NH_3, $[Cu(NH_3)_x(OH_2)_{6-x}]$, também são octaédricos, explique o aumento da intensidade da coloração azul.

5- Considerando um composto de coordenação octaédrico, mostre que os termos para uma condição de campo forte em um diagrama de correlação para a configuração d^2 na qual ambos os elétrons encontram-se nos orbitais e_g, podem ser ($^3A_{1g}$, ^1E_g e $^1A_{2g}$) ou ($^1A_{1g}$, ^1E_g e $^3A_{2g}$). Como pode-se justificar que os termos corretos são ($^1A_{1g}$, ^1E_g e $^3A_{2g}$) e dentre esses, qual é o termo de menor energia (justifique)?

6- Considere o diagrama de correlação para um composto de coordenação octaédrico de um metal d^3. Mostre que os termos, para uma condição de campo forte, na qual todos os três elétrons encontram-se no orbital t_{2g}, só podem ser $^2T_{1g}$, $^2T_{2g}$, ^2E_g e $^4A_{2g}$ e indique o termo mais estável, justificando.

7- Utilizando um diagrama de Tanabe-Sugano, discuta quais são as transições eletrônicas permitidas pela regra da multiplicidade de spin num composto de coordenação octaédrico d^4 sendo os ligantes a) F^-; b) CN^-.

8- Explique porque no caso de um composto de coordenação d^2 octaédrico espera-se uma intensidade mais baixa para a transição permitida por spin $^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ do que para as outras transições também permitidas por spin.

9- Sabendo que o espectro de absorção do $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ apresenta 3 bandas centradas em 8.500, 15.400 e 26.000 cm^{-1}, supondo serem todas transições *d-d*, calcule Δo, B' e β e compare com os valores calculados a partir de tabelas.

10- Sabendo que o espectro de absorção, na região do UV-vis, do $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ apresenta 3 bandas centradas em 770 nm (12.987 cm^{-1}), 573 nm (17.452 cm^{-1}) e 357 nm (28.011 cm^{-1}), empregando as fórmulas de campo forte, atribua as transições de cada banda, estimando Δo e B', supondo que todas são transições d-d, mas tenha atenção que nem todas são permitidas. (Resposta em Gushikem, Y. *Quim. Nova 28*(1):153-156 (2005))

11- Utilizando as fórmulas para campo forte, determine Δo, B' e β a partir dos valores dos máximos das bandas (cm^{-1}) e compare com os valores calculados a partir de tabelas, para os seguintes complexos octaédricos.

	$[Cr(CN)_6]^{3-}$	$[Cr(en)_3]^{3+}$	$[Cr(ox)_3]^{3-}$	$[CrF_6]^{3-}$
ν_1	26455	21800	17500	14900
ν_2	32258,1	28500	23900	22700
ν_3	37878,8	-	-	34400

Cuidado! Se o valor de B' for absurdo, considere a possibilidade de que alguma das bandas não é d-d e sim de transferência de carga.

12- Utilizando as fórmulas para campo forte, determine Δo, B' e β a partir dos valores dos máximos das bandas (cm^{-1}) e compare com os valores calculados a partir de tabelas, para os seguintes complexos octaédricos.

	$[Co(en)_3]^{3+}$
ν_1	21550
ν_2	29600

Note que a carga elevada do Co^{3+} torna o complexo de campo forte.

13- Observe os espectros de absorção dos íons $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ e $[MnBr_4]^{2-}$ que podem ser encontrados em diferentes livros e artigos. Note as escalas utilizadas para os coeficientes de absorção molar de cada composto. a) Explique porque as bandas do íon hexa-aqua têm ε muito menores do que as bandas do íon tetrabrometo (tetraédrico); b) Explique porque as bandas do íon tetrabrometo, embora mais intensas que as do íon hexa-aqua, ainda são bandas de baixa intensidade; c) Utilizando um diagrama de Tanabe-Sugano, indique qual transição eletrônica é responsável por cada uma das bandas observadas no espectro do íon hexa-aqua; d) Explique a razão pela qual algumas das bandas observadas no espectro do $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ são largas e outras finas. [Consulte o diagrama de Tanabe-Sugano d^5 e o diagrama de correlação d^5 octaédrico e tetraédrico]

14- Monte três diagramas de orbitais moleculares completos para simetria octaédrica, sendo um para o caso de campo fraco (ligantes π doadores), outro para o caso de campo forte (ligantes π receptores) e um outro para o caso de ligantes que não possam participar do sistema π. Forneça o máximo de detalhes nos seus diagramas, indicando as representações irredutíveis dos orbitais *s*, *p* e *d* do metal isolado, dos ligantes e dos orbitais moleculares formados. Indique também a

diferença de energia correspondente ao Δ_o. Identifique as transições eletrônicas *d-d* e as transições responsáveis pelas bandas de transferência de carga nos três diagramas.
Considerando o diagrama para o caso de ligantes de campo fraco (ligantes π doadores), explique:
a) porque as bandas de transferência de carga são, geralmente, mais largas do que as bandas de transições *d-d*;
b) porque a banda de transferência de carga de maior energia (ν_2) é geralmente mais larga do que a banda de transferência de carga de menor energia (ν_1) para os casos de ligante π doador e também para o caso de ligante sem sistema π.
c) sabendo que as frequências indicadas abaixo são de bandas de transferência de carga, explique porque ν_1 e ν_2 diminuem de frequência quando os ligantes são, sucessivamente, Cl^-, Br^- e I^-.

	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}
$[OsCl_6]^{2-}$	24.000 - 30.000	47.000
$[OsBr_6]^{2-}$	17.000- 25.000	35.000 - 41.000
$[OsI_6]^{2-}$	11.500 - 18.500	27.000 - 35.000

15- Considere o íon permanganato, MnO_4^-, tetraédrico. a) Sabendo que os orbitais σ dos ligantes pertencem às simetrias A_1 e T_2 e os orbitais π dos ligantes às simetrias E, T_1 e T_2, construa o diagrama de orbitais moleculares para este íon, incluindo os orbitais moleculares σ e π; b) Justifique porque a sua cor violeta intensa não pode ser atribuída a transições *d-d*; c) Indique quais devem ser as transições responsáveis pela sua cor; d) Sendo o máximo de suas bandas de absorção em 18.500, 32.200 e 44.400 cm^{-1}, calcule o valor de Δ_t.

16- Os íons isoeletrônicos, tetraédricos, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-} e MnO_4^- possuem bandas de transferência de carga intensas. Os comprimentos de onda dessas bandas aumentam nessa sequência, sendo o MnO_4^- o que tem bandas de maior comprimento de onda. Explique essa seqüência com base num diagrama de orbitais moleculares para esses íons, sabendo que os orbitais σ dos ligantes pertencem às simetrias A_1 e T_2 e os orbitais π dos ligantes às simetrias E, T_1 e T_2.

17- O sulfeto de cádmio, CdS, possui uma cor amarelo intensa e uma estrutura em que os íons metálicos estão em um ambiente tetraédrico produzido pelos íons sulfeto. a) Sabendo que os orbitais σ dos ligantes pertencem às simetrias A_1 e T_2 e os orbitais π dos ligantes às simetrias E, T_1 e T_2, construa o diagrama dos orbitais moleculares para esse composto, incluindo os orbitais moleculares σ e π; b) Indique neste diagrama as transições eletrônicas responsáveis pela sua cor amarelo intensa.