

IQG-475 - MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS EM QUÍMICA INORGÂNICA  
ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Prof. Roberto Faria  
Lista de Exercícios

última atualização: 06/12/2023

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).

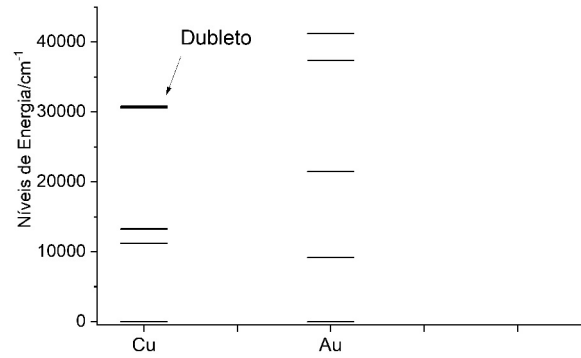
2- No espectro de emissão do lítio neutro observam-se séries de linhas, conforme indicado a seguir (são mostradas apenas as duas primeiras linhas das séries, exceto para a série *fundamental*):  
série *sharp* (linhas duplas): (4971,665; 4971,748), (8126,232; 8126,453)  
série *principal* (linhas duplas): (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  ${}_{21}\text{Sc}^+$  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  $\text{Sc}^+$ ,  $4s^2 3p^6$ ,  $4s^1 3p^6 3d^1$  ou  $4s^0 3p^6 3d^2$ , justificando.

4- Considerando que o  ${}_{21}\text{Sc}$  pode ter uma das seguintes configurações eletrônicas,  $4s^2 4p^1$ ,  $4s^2 3d^1$ ,  $4s^1 3d^2$  ou  $4s^0 3d^3$ , 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  ${}_{29}\text{Cu}$  e  ${}_{79}\text{Au}$  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?



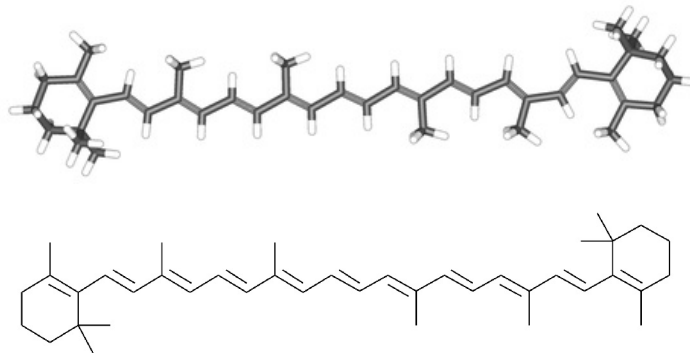
6- Mostre que para a simetria octaédrica, o conjunto dos orbitais  $\sigma$  dos ligantes produz uma representação redutível que contém as representações irredutíveis  $A_{1g}$ ,  $E_g$  e  $T_{1u}$ .

7- Mostre que para a simetria octaédrica, o conjunto dos orbitais  $\pi$  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  $\beta$ -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,  $\epsilon$ , ter os seguintes valores: a)  $\epsilon = 0,1 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ; b)  $\epsilon = 1 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ; c)  $\epsilon = 10 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ; d)  $\epsilon = 100 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ; e)  $\epsilon = 1.000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ; f)  $\epsilon = 10.000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ . Considere um caminho óptico de 10 mm.

### Parte 3

1- O complexo  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  é diamagnético mas o  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  é paramagnético com dois elétrons desemparelhados. Da mesma forma, o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  tem somente um elétron desemparelhado mas o  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  tem cinco elétrons desemparelhados. Explique essas observações experimentais usando a teoria do campo cristalino.

2- Os complexos diamagnéticos de Co(III), tais como  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  e  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  são amarelo-alaranjados. Por outro lado, os complexos paramagnéticos  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  e  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$  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)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$  é incolor (ao contrário do  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  que é azul intenso); b)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , octaédrico, é rosa pálido (ao contrário do  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , tetraédrico, que é azul intenso); c)  $[\text{Au}(\text{CN})_4]$ , quadrático plano, e  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , octaédrico, formam cristais incolores quando combinados com cátions também incolores; d) Ambos os complexos de  $\text{Mn}^{2+}$  com água e cloreto,  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , octaédrico, e  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ , tetraédrico, são rosa claro (diferente do que ocorre com os complexos correspondentes de  $\text{Co}^{2+}$ , para os quais o  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  é rosa claro mas o  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  é azul intenso).

4- As soluções de sulfato de cobre em água possuem uma coloração azul devido à presença do íon complexo  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , octaédrico. Ao se adicionar solução aquosa de  $\text{NH}_3$ , a coloração azul fica mais intensa. Considerando que os complexos formados por substituição do ligante água por  $\text{NH}_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{OH}_2)_{6-x}]$ , 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  $(^3A_{1g}, ^1E_g \text{ e } ^1A_{2g})$  ou  $(^1A_{1g}, ^1E_g \text{ e } ^3A_{2g})$ . Como pode-se justificar que os termos corretos são  $(^1A_{1g}, ^1E_g \text{ e } ^3A_{2g})$  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)  $\text{F}^-$ ; b)  $\text{CN}^-$ .

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  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  apresenta 3 bandas centradas em 8.500, 13.800 e 25.300  $\text{cm}^{-1}$ , supondo serem todas transições  $d-d$ , calcule  $\Delta_o$ ,  $B'$  e  $\beta$  e compare com os valores calculados a partir de tabelas.

10- Sabendo que o espectro de absorção, na região do UV-vis, do  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  apresenta 3 bandas centradas em 12.897, 14.286 e 24.038  $\text{cm}^{-1}$ , empregando as fórmulas de campo forte, atribua as transições de cada banda, estimando  $\Delta_o$  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  $\Delta_o$ ,  $B'$  e  $\beta$  a partir dos valores dos máximos das bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) e compare com os valores calculados a partir de tabelas, para os seguintes complexos octaédricos.

|         | $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ | $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ | $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ | $[\text{CrF}_6]^{3-}$ |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| $\nu_1$ | 26455                           | 21800                           | 17500                           | 14900                 |
| $\nu_2$ | 32258,1                         | 28500                           | 23900                           | 22700                 |
| $\nu_3$ | 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  $\Delta_o$ ,  $B'$  e  $\beta$  a partir dos valores dos máximos das bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) e compare com os valores calculados a partir de tabelas, para os seguintes complexos octaédricos.

|         | $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ |
|---------|---------------------------------|
| $\nu_1$ | 21550                           |
| $\nu_2$ | 29600                           |

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

13- Observe os espectros de absorção dos íons  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  e  $[\text{MnBr}_4]^{2-}$  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  $\epsilon$  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  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  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  $\pi$  doadores), outro para o caso de campo forte (ligantes  $\pi$  receptores) e um outro para o caso de ligantes que não possam participar do sistema  $\pi$ . Forneça o máximo de detalhes nos seus diagramas, indicando as representações irreduzíveis dos orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$  do metal isolado, dos ligantes e dos orbitais moleculares formados. Indique também a diferença de energia correspondente ao  $\Delta_o$ . 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  $\pi$  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 ( $\nu_2$ ) é geralmente mais larga do que a banda de transferência de carga de menor energia ( $\nu_1$ ) para os casos de ligante  $\pi$  doador e também para o caso de ligante sem sistema  $\pi$ .

c) sabendo que as frequências indicadas abaixo são de bandas de transferência de carga, explique porque  $\nu_1$  e  $\nu_2$  diminuem de frequência quando os ligantes são, sucessivamente,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ .

|                        | $\nu_1 / \text{cm}^{-1}$ | $\nu_2 / \text{cm}^{-1}$ |
|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ | 24.000 - 30.000          | 47.000                   |
| $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ | 17.000 - 25.000          | 35.000 - 41.000          |
| $[\text{OsI}_6]^{2-}$  | 11.500 - 18.500          | 27.000 - 35.000          |

15- Considere o íon permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ , tetraédrico. a) Sabendo que os orbitais  $\sigma$  dos ligantes pertencem às simetrias  $A_1$  e  $T_2$  e os orbitais  $\pi$  dos ligantes às simetrias  $E$ ,  $T_1$  e  $T_2$ , construa o diagrama de orbitais moleculares para este íon, incluindo os orbitais moleculares  $\sigma$  e  $\pi$ ; 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  $\text{cm}^{-1}$ , calcule o valor de  $\Delta_t$ .

16- Os íons isoeletrônicos, tetraédricos,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{MnO}_4^-$  possuem bandas de transferência de carga intensas. Os comprimentos de onda dessas bandas aumentam nessa sequência, sendo o  $\text{MnO}_4^-$  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  $\sigma$  dos ligantes pertencem às simetrias  $A_1$  e  $T_2$  e os orbitais  $\pi$  dos ligantes às simetrias  $E$ ,  $T_1$  e  $T_2$ .

17- O sulfeto de cádmio,  $\text{CdS}$ , 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  $\sigma$  dos ligantes pertencem às simetrias  $A_1$  e  $T_2$  e os orbitais  $\pi$  dos ligantes às simetrias  $E$ ,  $T_1$  e  $T_2$ , construa o diagrama dos orbitais moleculares para esse composto, incluindo os orbitais moleculares  $\sigma$  e  $\pi$ ; b) Indique neste diagrama as transições eletrônicas responsáveis pela sua cor amarelo intensa.