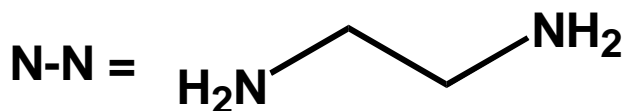
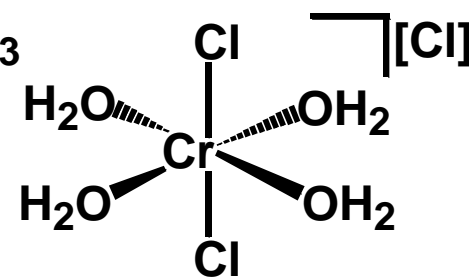
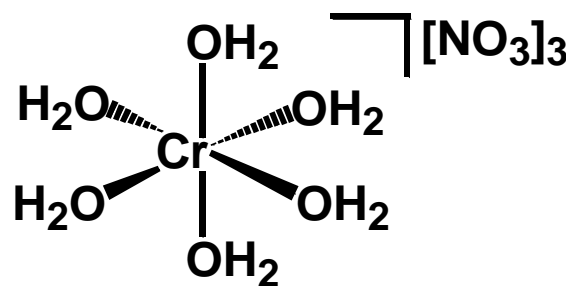
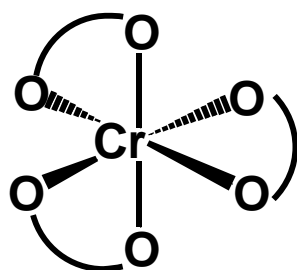
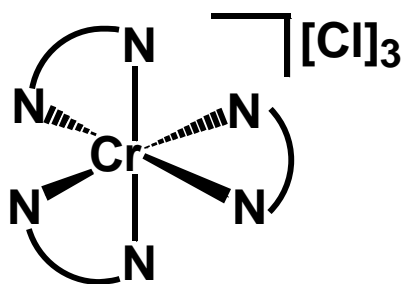


ESPERIENZA 4

Determinazione del Δ_o di una serie di complessi di Cr^{3+}
e verifica della serie spettrochimica

I complessi studiati:



Analisi spettroscopica

La legge di Lambert e Beer: $A = \varepsilon b c$

Preparare una soluzione per ogni complesso tale per cui $A \leq 1$,
tenendo presente che ε è compreso tra **10 e 100 cm⁻¹ M⁻¹**.

Gli ioni **d³** danno **3 bande di assorbimento**:



Nel Visibile



Nell'U. V.

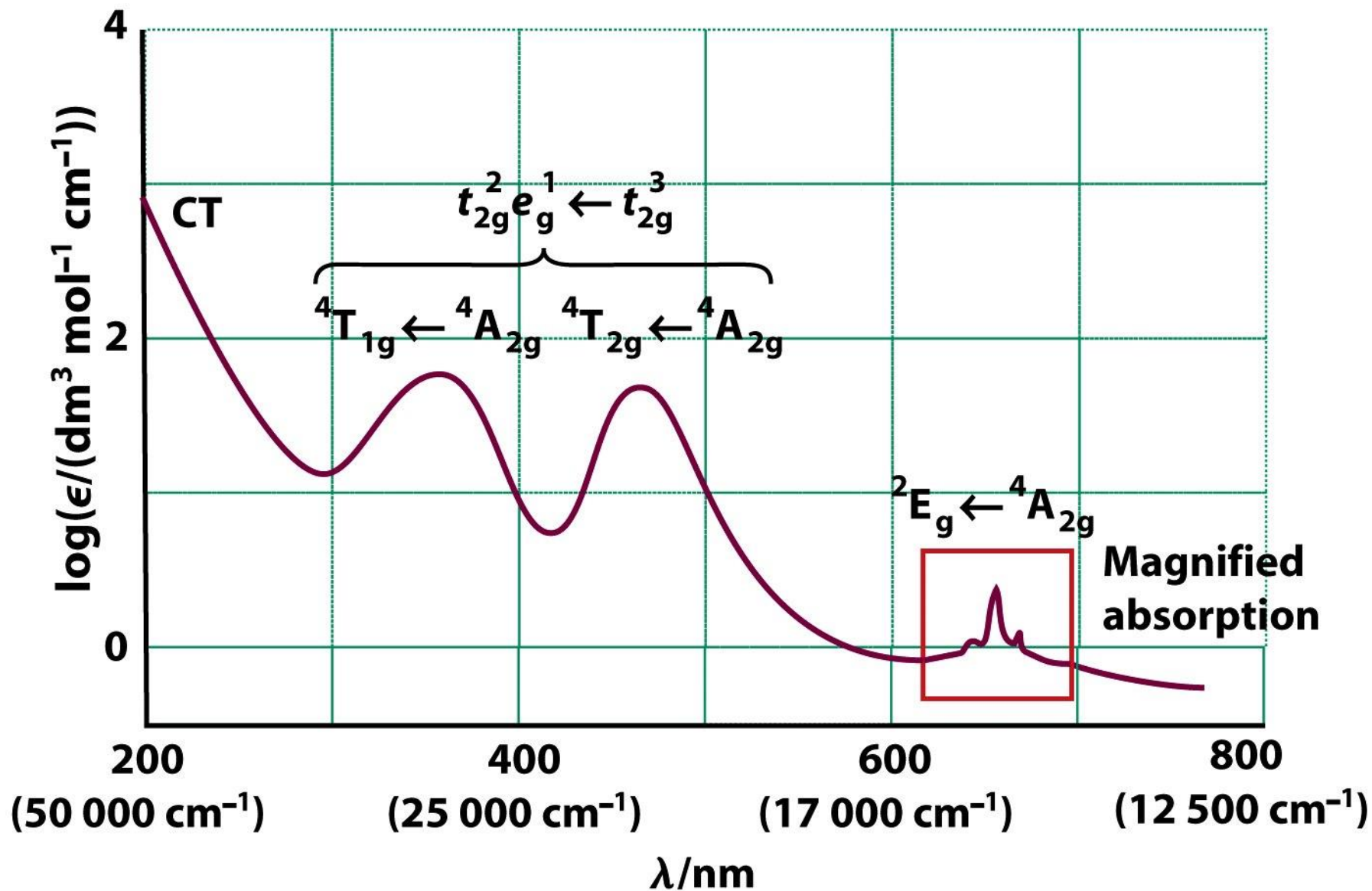


Figure 19-19
 Shriver & Atkins *Inorganic Chemistry, Fourth Edition*
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Analisi spettroscopica

Metodo 1:

Si considera solo la banda, nel **Visibile**, a più bassa energia



Relazioni utili:

$$\Delta E = h \nu = h c / \lambda$$

$$\Delta E = \frac{(6.623 \cdot 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})}{\lambda \text{ m}} \times (6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = \Delta o \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 0.01196 \text{ k J mol}^{-1} \implies \Delta o \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Analisi spettroscopica

Metodo 2:

Si considerano entrambe le bande nel **Visibile**



Si utilizza il diagramma di **Tanabe - Sugano**

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = n \quad \lambda_1 \text{ e } \lambda_2 \text{ si esprimono in cm}^{-1}$$

Con il righello si cerca sul diagramma l'ascissa corrispondente ad **n**, che è il valore di $\Delta o/B$.

Sull'ordinata si legge il valore di **E/B** corrispondente alla banda a minore energia λ_1 : es. **m**.

Conosco **E (cm⁻¹)**, è il valore sperimentale di λ_1 , per cui posso ricavare **B = E/m**.


$$\Delta o / B = n \implies n B = \Delta o \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

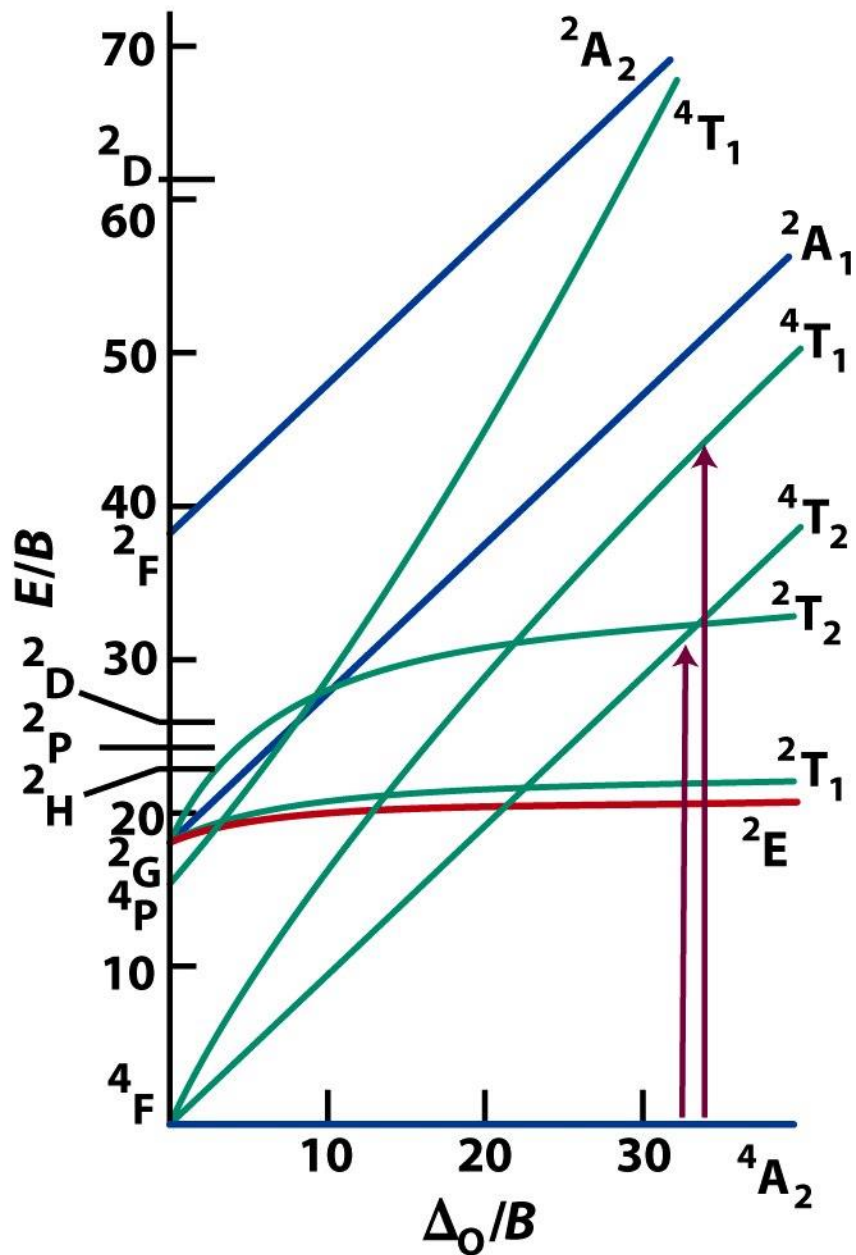


Figure 19-27

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Analisi spettroscopica

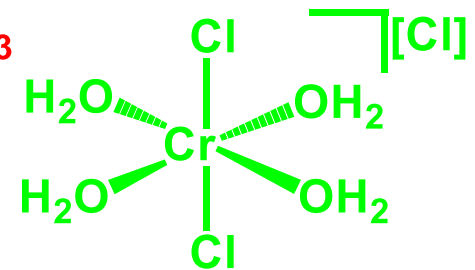
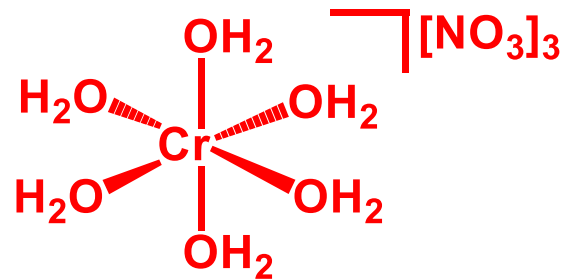
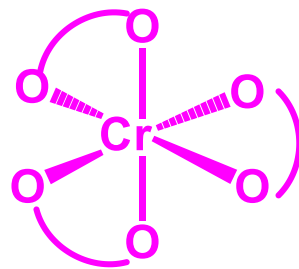
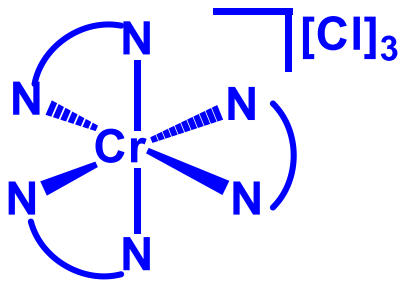
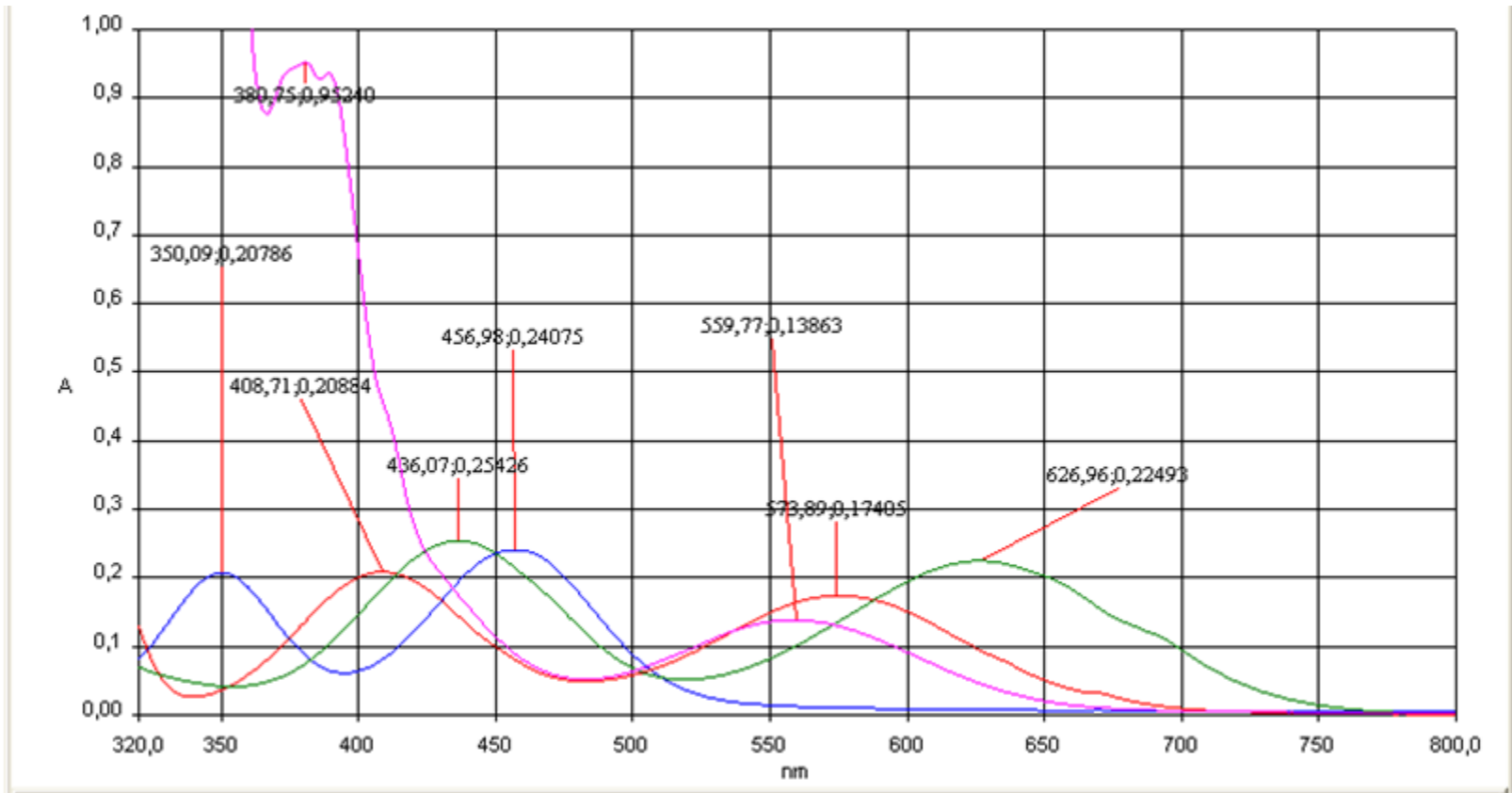
Tabella 1

Complesso	MM (g/mol)	V _{sol} (mL)	M (mol/L)
-----------	------------	-----------------------	-----------

Tabella 2

Complesso	λ_1 (cm ⁻¹)	A _{λ_1}	ϵ_{λ_1} (cm ⁻¹ M ⁻¹)	λ_2 (cm ⁻¹)	A _{λ_2}	ϵ_{λ_2} (cm ⁻¹ M ⁻¹)
[Cr(H ₂ O) ₆][NO ₃] ₃	17421.60	0.412	13.42	24509.80	0.496	16.16
[Cr(H ₂ O) ₄ Cl ₂][Cl]	17182.13	0.414	13.57	24154.59	0.526	17.25
[Cr(acac) ₃]	17937.22	0.133	66.50	26281.21	0.912	456.00
[Cr(en) ₃][Cl] ₃	21881.84	0.407	52.93	28571.43	0.361	46.94

Spettri UV-Visibile



$\text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{acac} < \text{en}$

Analisi spettroscopica

Tabella 3

Complesso	Δo (k J mol ⁻¹)	Δo (cm ⁻¹)	Δo (cm ⁻¹) _{TS}
[Cr(H ₂ O) ₆][NO ₃] ₃	208.451	17421.60	
[Cr(H ₂ O) ₄ Cl ₂][Cl]	205.586	17182.13	
[Cr(acac) ₃]	214.621	17937.22	
[Cr(en) ₃][Cl] ₃	261.818	21881.84	

