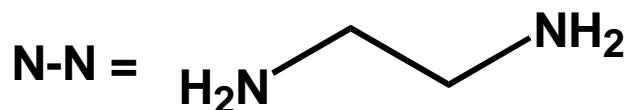
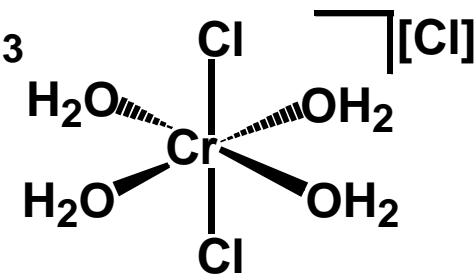
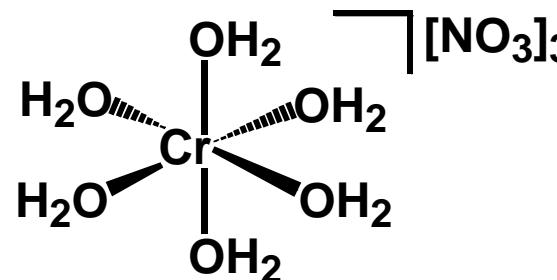
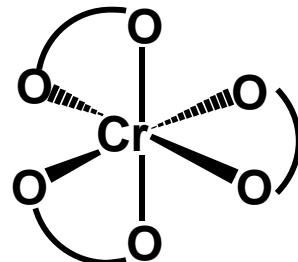
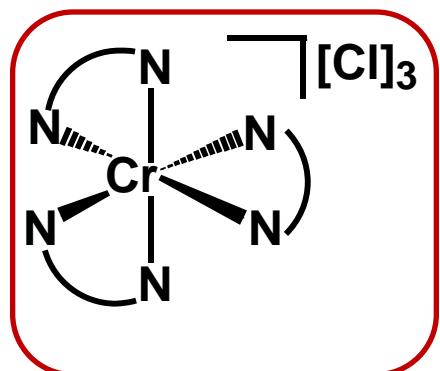


## ESPERIENZA 4

### Determinazione del $\Delta o$ di una serie di complessi di $\text{Cr}^{3+}$ 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  $\varepsilon$  è compreso tra  $10$  e  $100 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ .

Gli ioni  $d^3$  danno 3 bande di assorbimento:



Nel Visibile

Nell'U. V.

**Table 19.9** Intensities of spectroscopic bands in 3d complexes

Band type	$\varepsilon_{\text{max}} / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
Spin-forbidden	< 1
Laporte-forbidden <i>d–d</i>	20–100
Laporte-allowed <i>d–d</i>	ca 250
Symmetry-allowed (e.g. CT)	1000–50 000

Table 19.9

*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

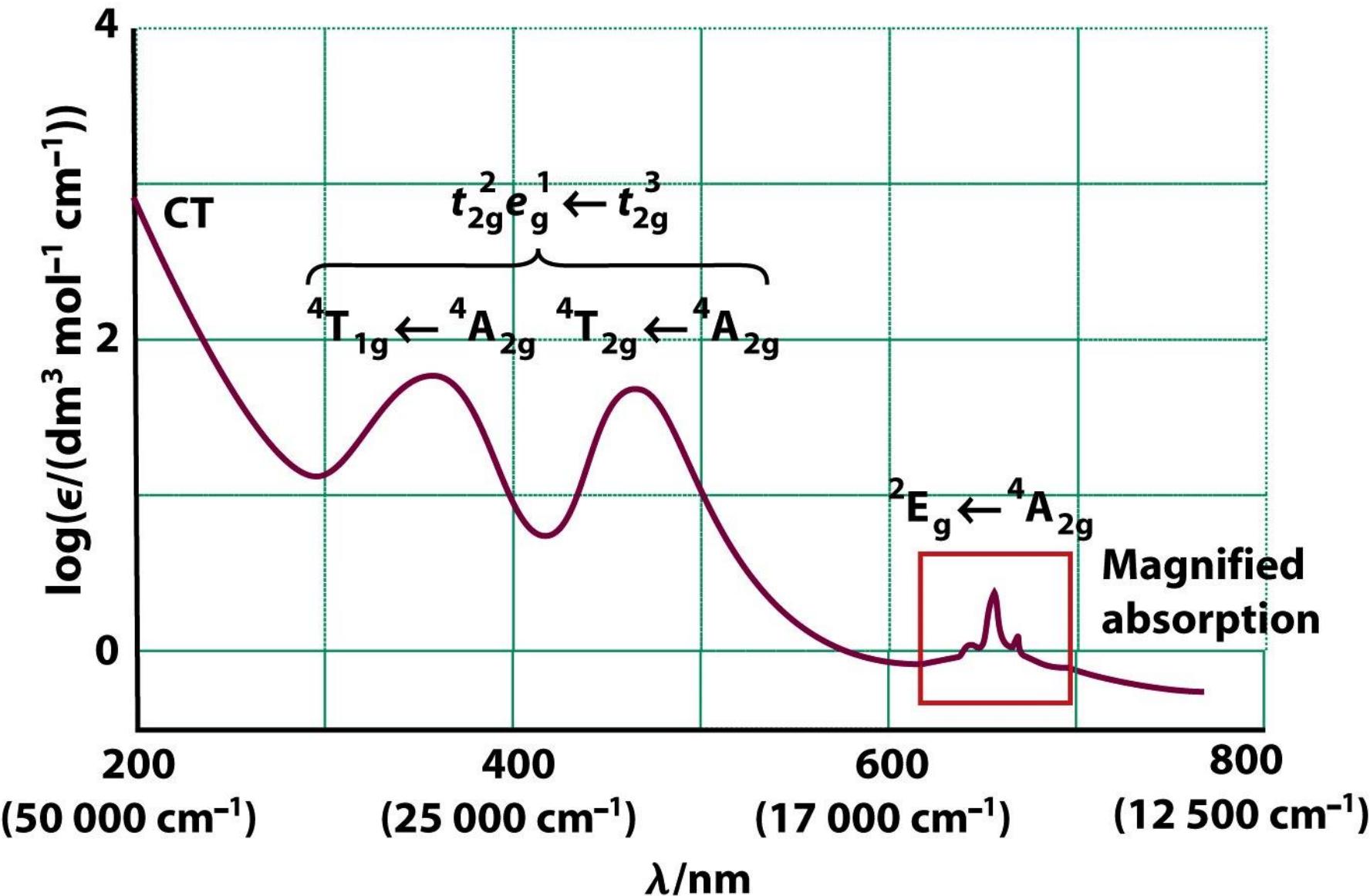


Figure 19-19

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:

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

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

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

# Analisi spettroscopica

## Metodo 2:

Si considerano entrambe le bande nel **Visible**



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

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

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

Sull'ordinata si legge il valore di **E/B** corrispondente alla banda a minore energia  $\lambda_1$ : es. **m**.

Conosco **E (cm<sup>-1</sup>)**, è il valore sperimentale di  $\lambda_1$ , per cui posso ricavare **B = E/m**.

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

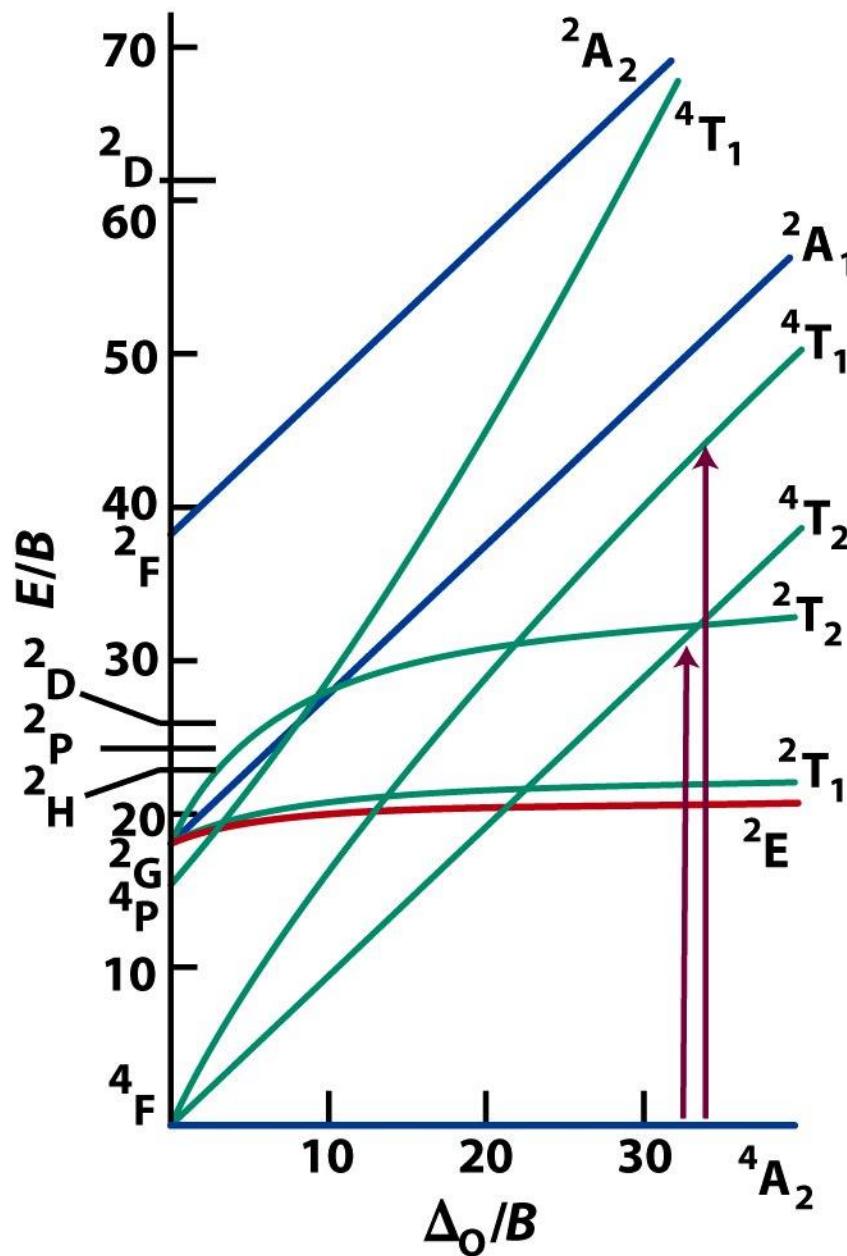
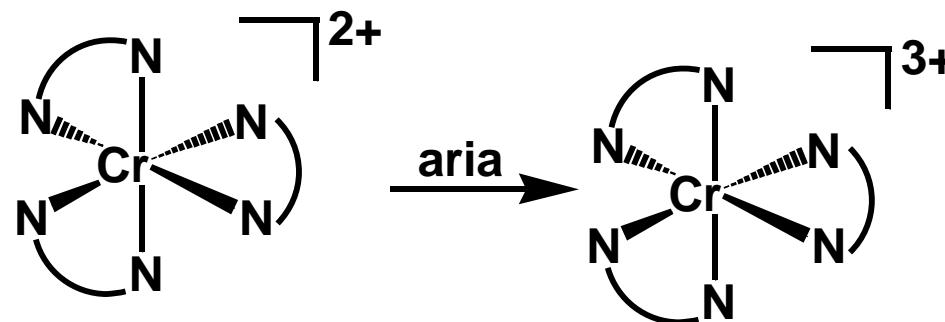
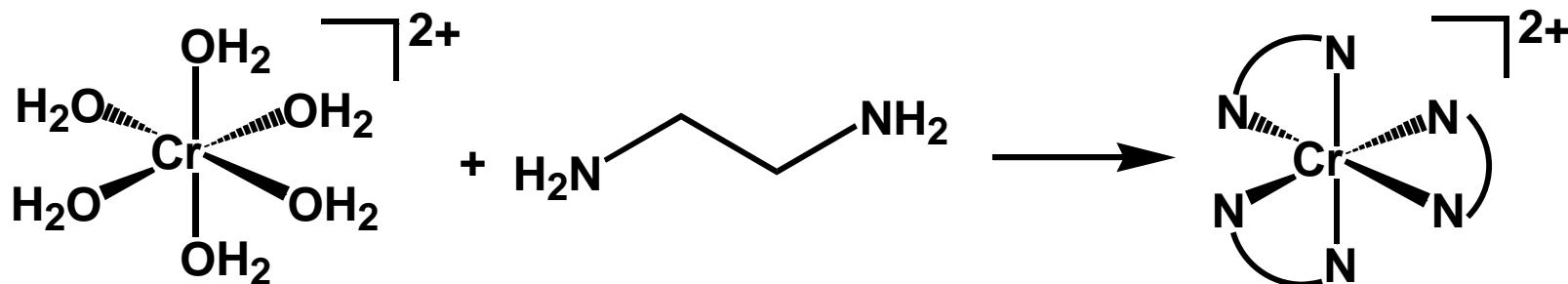
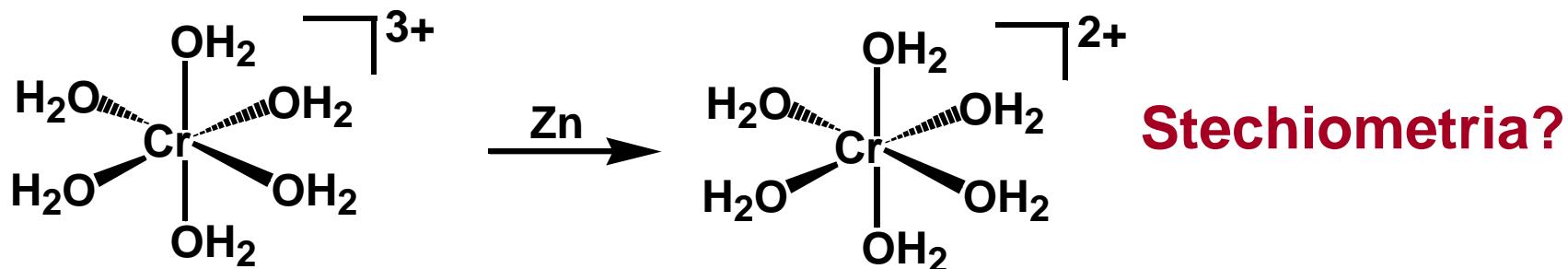
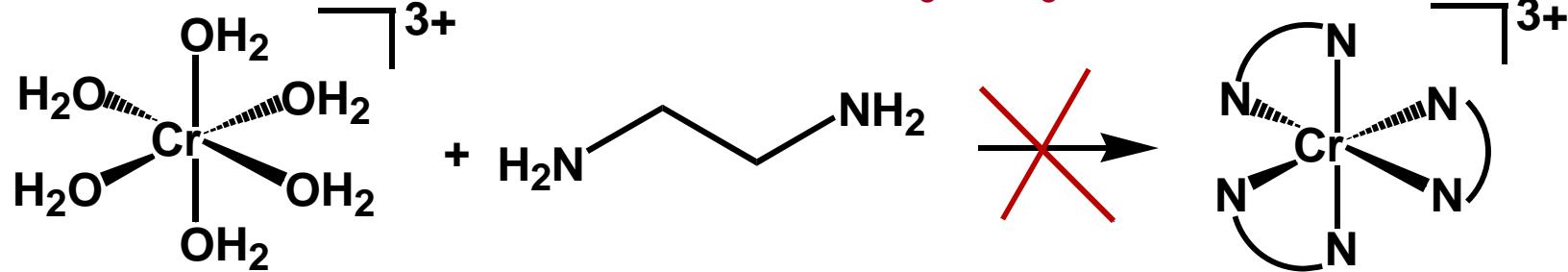


Figure 19-27

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

## Sintesi di $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$



Stichiometria?

## Accorgimenti sperimentali

La sintesi del  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Cl}]_3$  non sempre viene bene, eseguitela con attenzione:

1. Prima di usarlo lo Zn deve essere trattato con HCl 4 M per sciogliere l'eventuale strato di ZnO;
2. Aggiungete 3 o 4 cilindretti di Zn, dopo averli pesati, non esagerate;
3. aggiungete l'en, in un'unica volta, solo quando la reazione è a riflusso, dal collo laterale del pallone;
4. Riscaldate bene a riflusso!

Le soluzioni dei complessi per le misure UV-Visibile vanno fatte in acqua, ad eccezione di quella del  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$  che va fatta in toluene.

Per le misure spettrofotometriche delle soluzioni **acquose** si usano le **celle in plastica**, per quelle della soluzione in toluene si usano le **celle in quarzo**, molto costose.

Le celle vanno toccate solo sul **lato opaco**;

Vanno messe nello spettrofotometro sempre con la **stessa orientazione**.

# Analisi spettroscopica

## Tabella 1

Complesso	MM (g/mol)	$V_{sol}$ (mL)	M (mol/L)

## Tabella 2

Complesso	$\lambda_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$A_{\lambda_1}$	$\varepsilon_{\lambda_1}$ (cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )	$\lambda_2$ (cm <sup>-1</sup> )	$A_{\lambda_2}$	$\varepsilon_{\lambda_2}$ (cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )

## Tabella 3

Complesso	$\Delta\sigma$ (k J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\sigma$ (cm <sup>-1</sup> ) <sub>TS</sub>

<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano/TSintro.html>