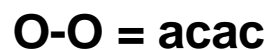
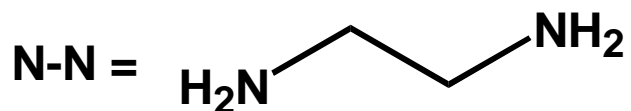
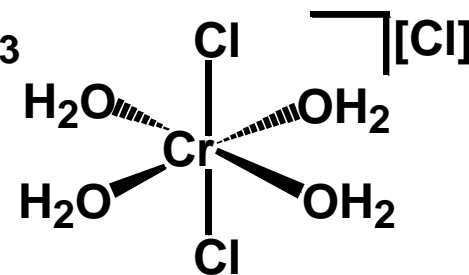
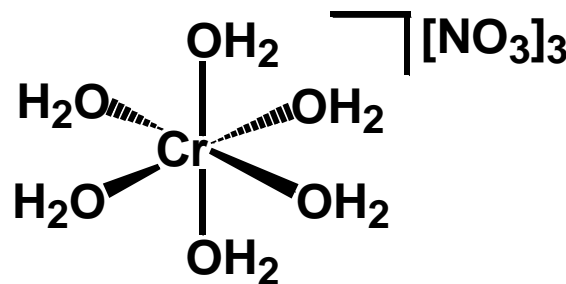
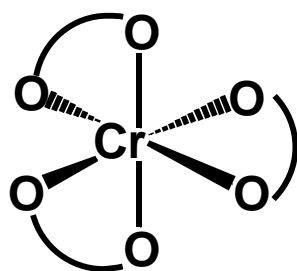
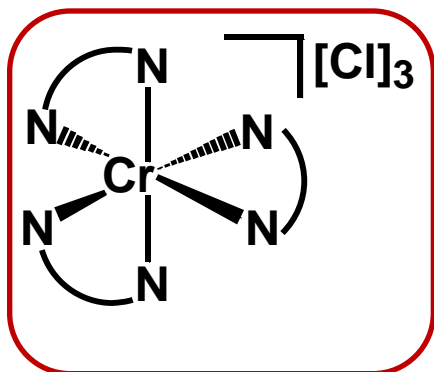


## ESPERIENZA 4

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:  $A = \epsilon b c$

Preparare una soluzione per ogni complesso tale per cui  $A \leq 1$ ,  
tenendo presente che  $\epsilon$  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	$\epsilon_{\text{max}}/$ ( $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
Spin-forbidden	< 1
Laporte-forbidden <i>d-d</i>	20–100
Laporte-allowed <i>d-d</i>	<i>ca</i> 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

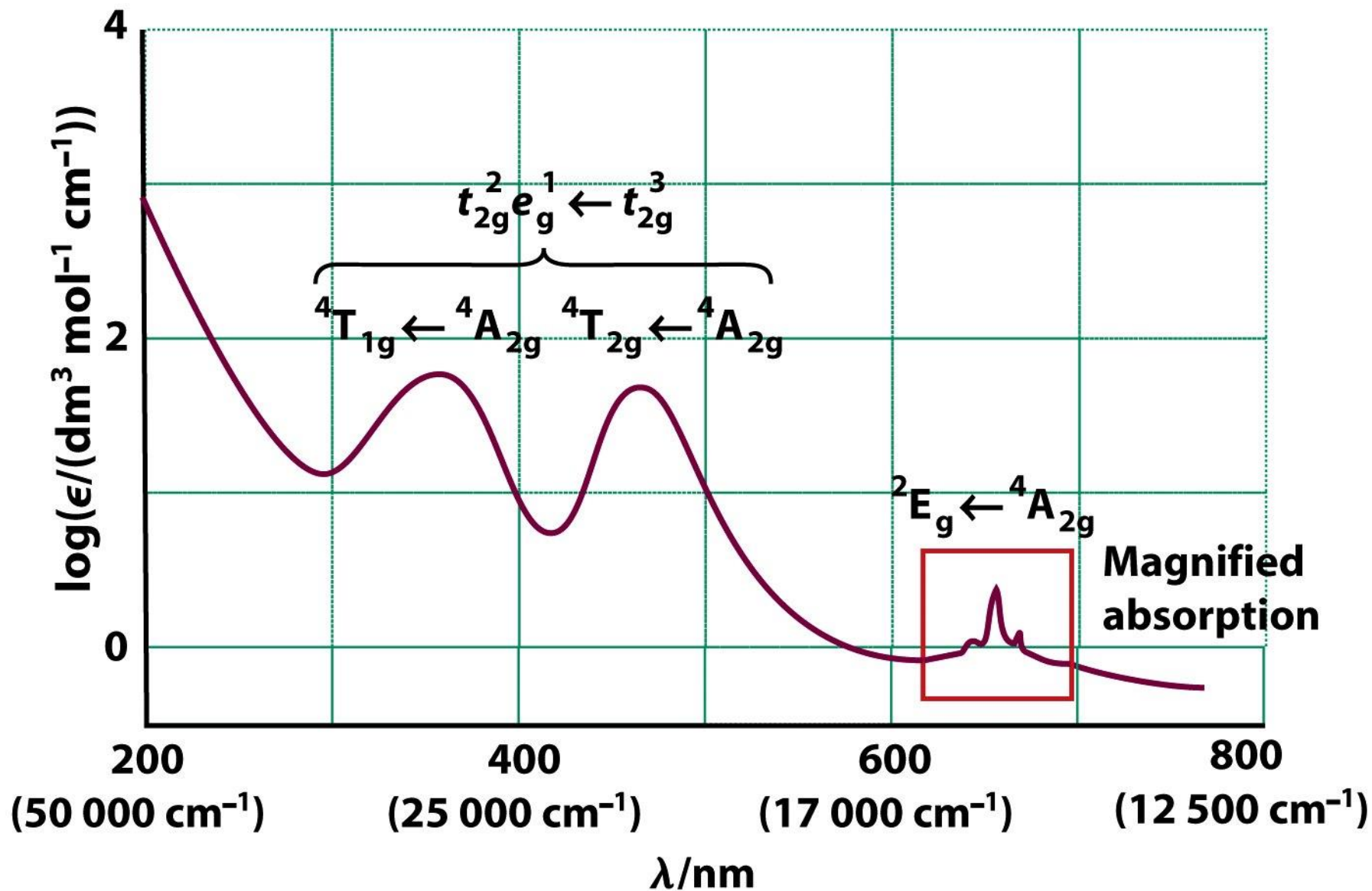


Figure 19-19

*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:

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

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

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

# 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  $\lambda_1$ : es. **m**.

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


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

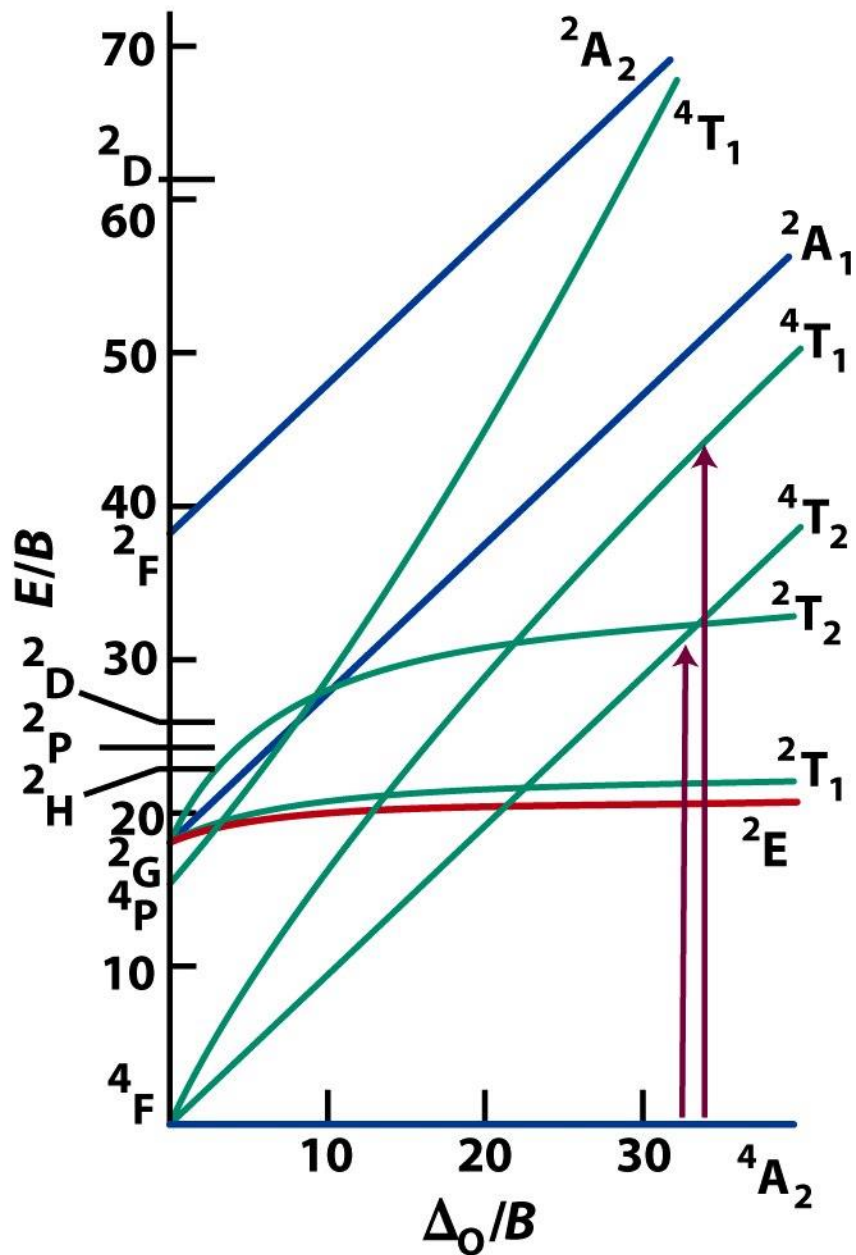


Figure 19-27

*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)	$V_{\text{sol}}$ (mL)	M (mol/L)
-----------	------------	-----------------------	-----------

## Tabella 2

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

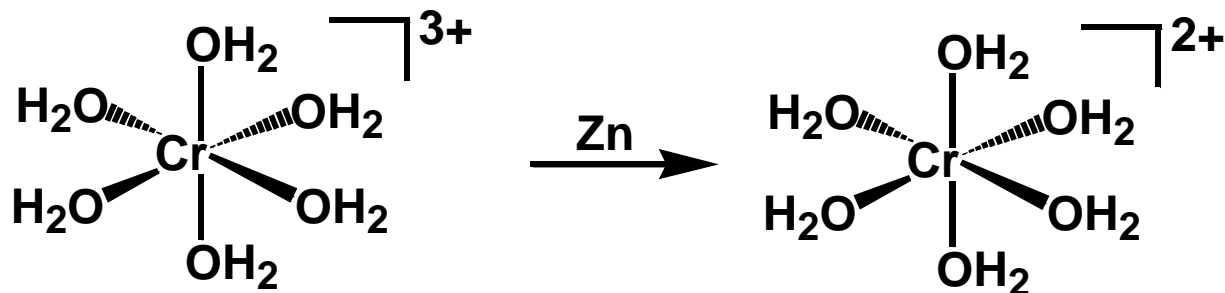
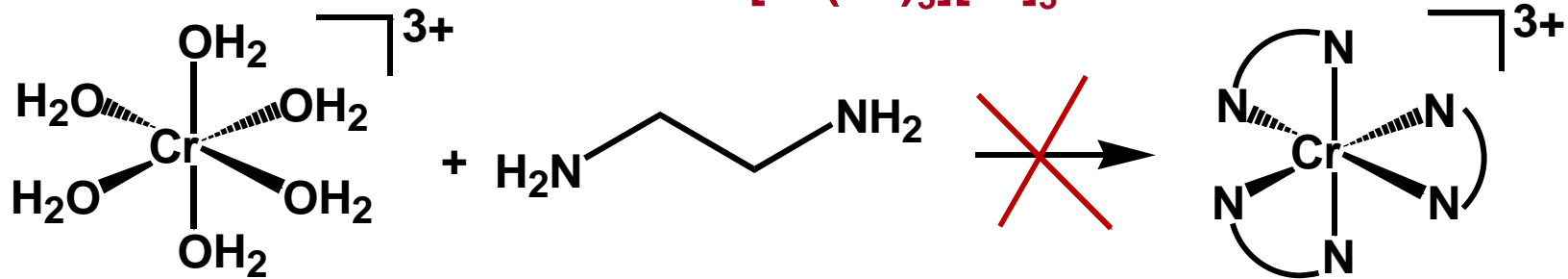
## Tabella 3

Complesso	$\Delta o$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta o$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta o$ (cm <sup>-1</sup> ) <sub>TS</sub>
-----------	------------------------------------	--------------------------------	--

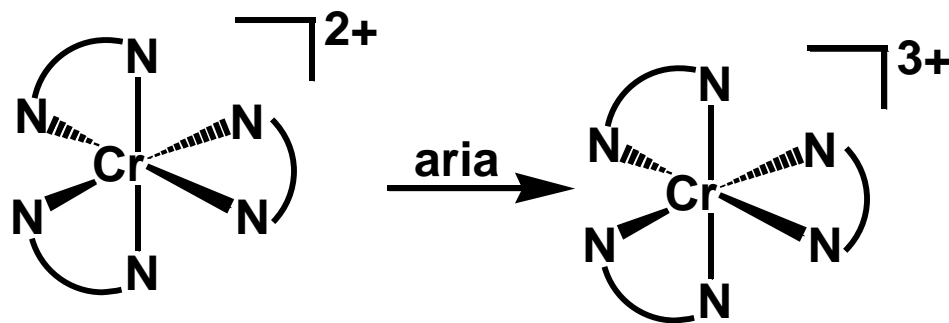
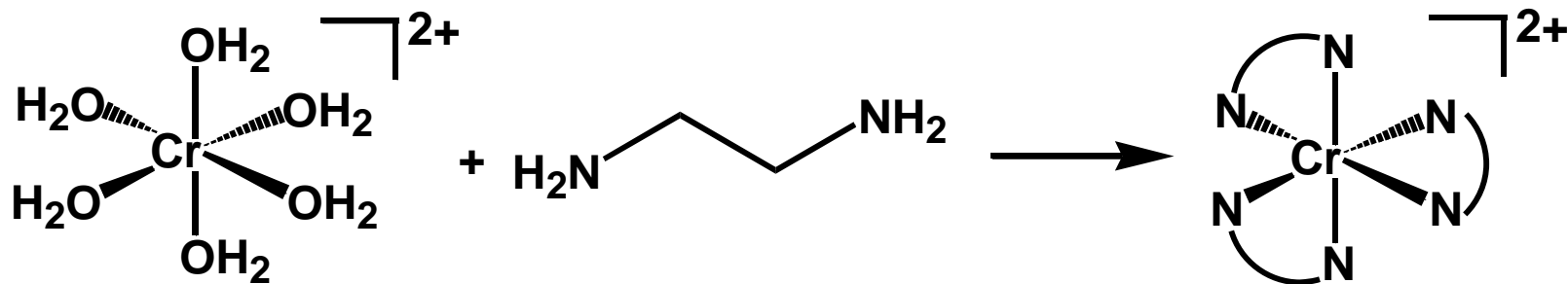
<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano/TSintro.html>



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



**Stechiometria?**



## Accorgimenti sperimentali

La sintesi del  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Cl}]_3$  non sempre viene bene, eseguirla 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. Riscaldare 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**.