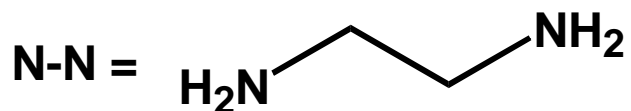
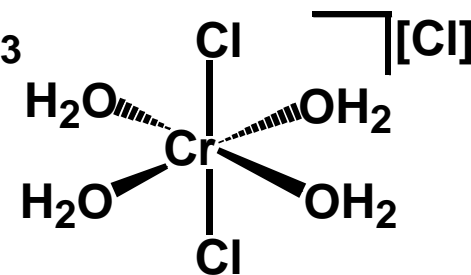
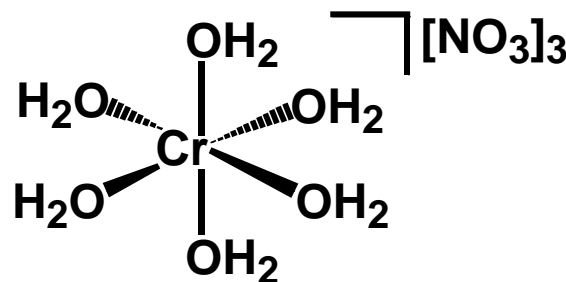
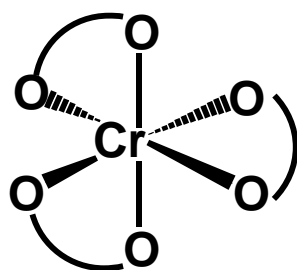
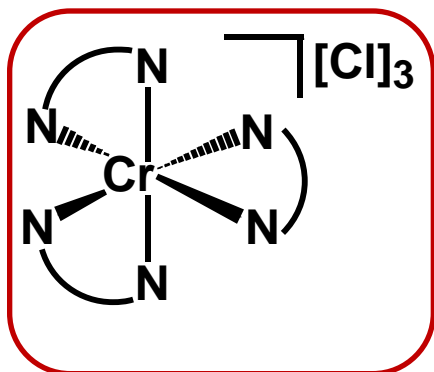


ESPERIENZA 3

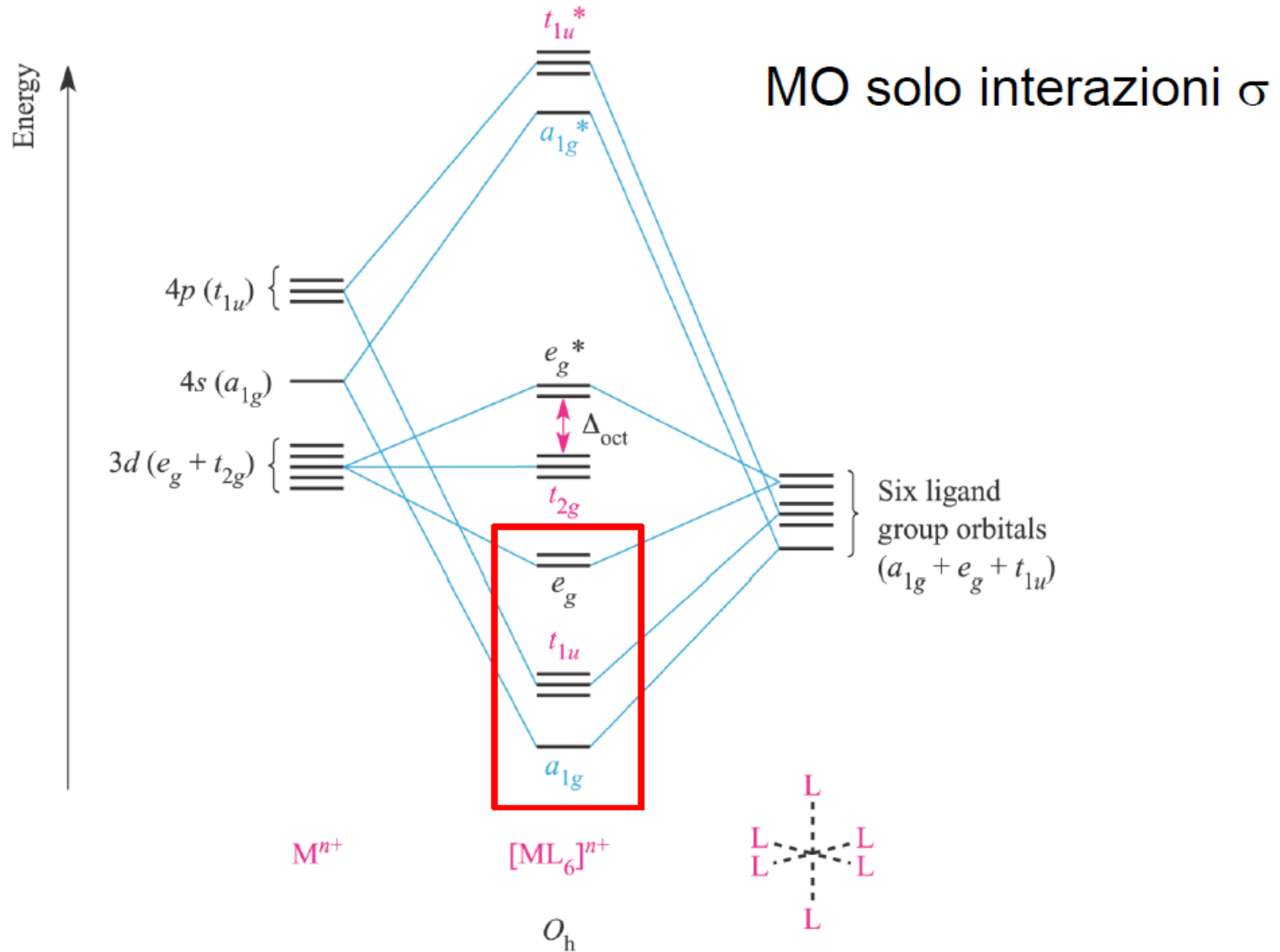
Determinazione del Δ_o di una serie di complessi di Cr^{3+}

e verifica della serie spettrochimica

I complessi studiati:



Interazioni σ



Interazioni π

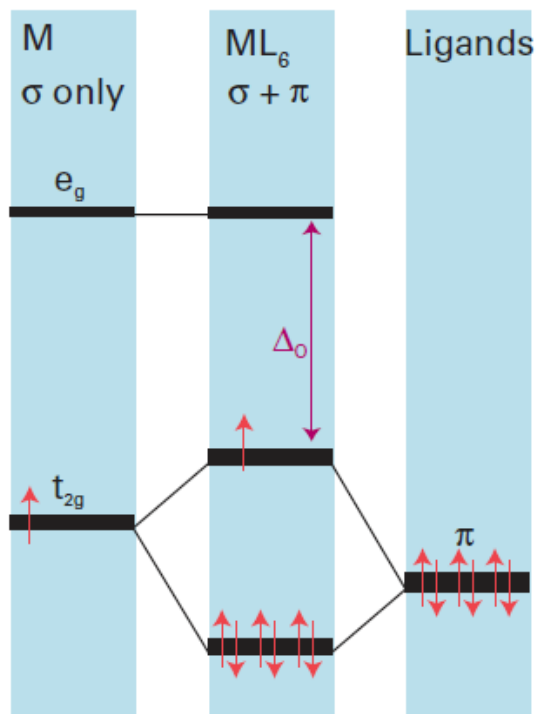


Figure 20.20 The effect of π bonding on the ligand-field splitting parameter. Ligands that act as π donors decrease Δ_o . Only the π orbitals of the ligand are shown.

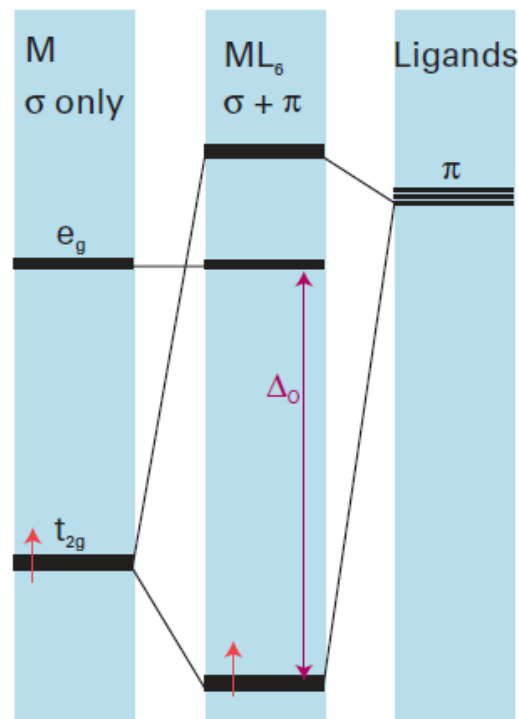
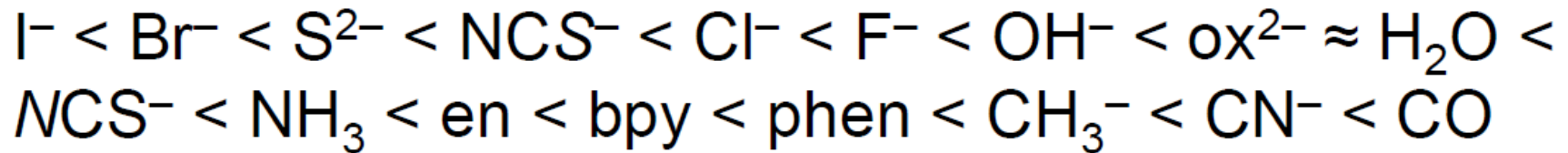


Figure 20.21 Ligands that act as π acceptors increase Δ_o . Only the π orbitals of the ligand are shown.

Serie spettrochimica dei leganti



Campo debole

Campo forte

π donatori < π donatori deboli < nessun contributo π < π accettori

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

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 $100 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$.

Gli ioni d^3 danno 3 bande di assorbimento:



Nel **Visibile**

Nell'**U. V.**

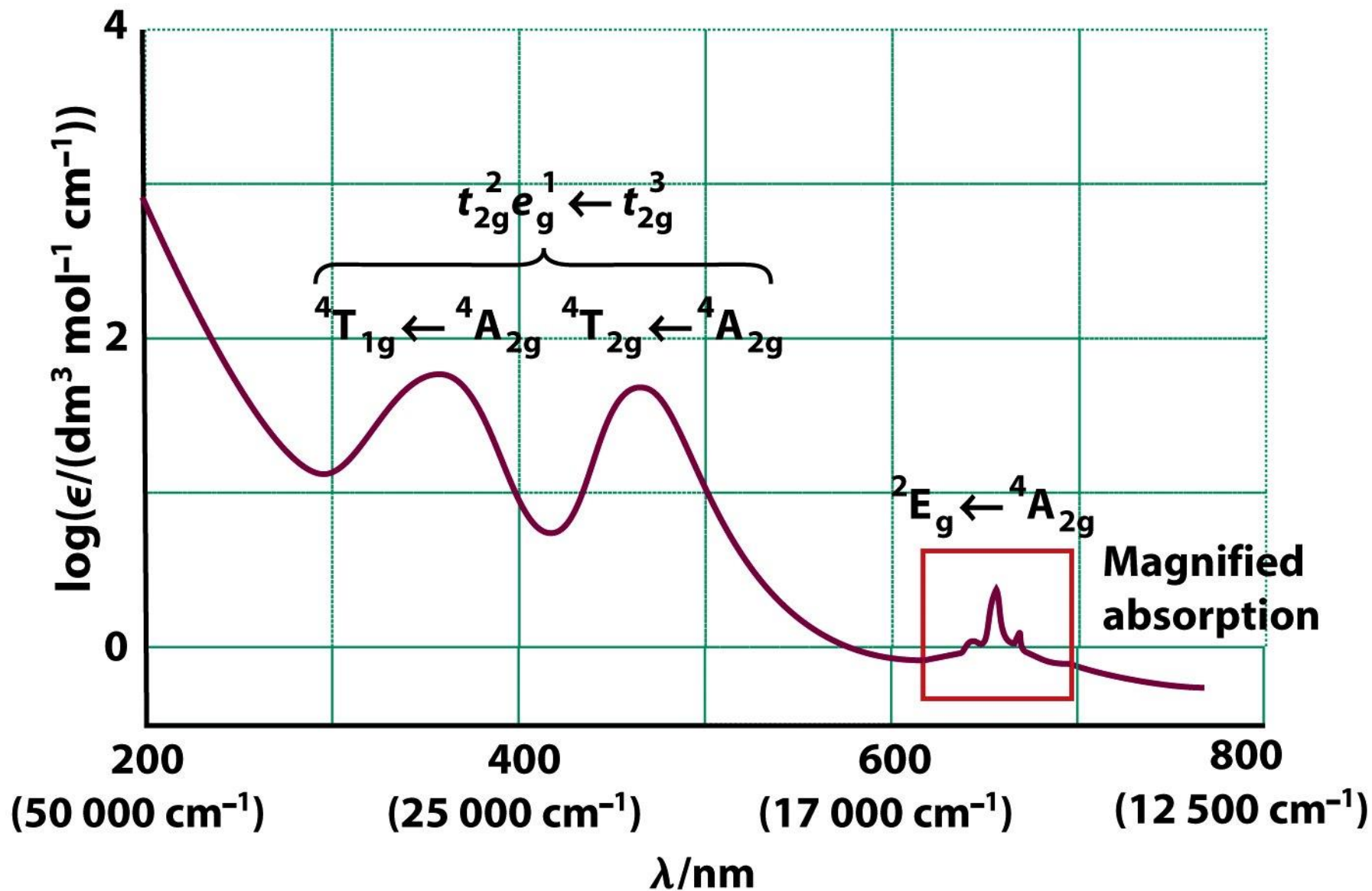


Figure 19-19

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**.


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

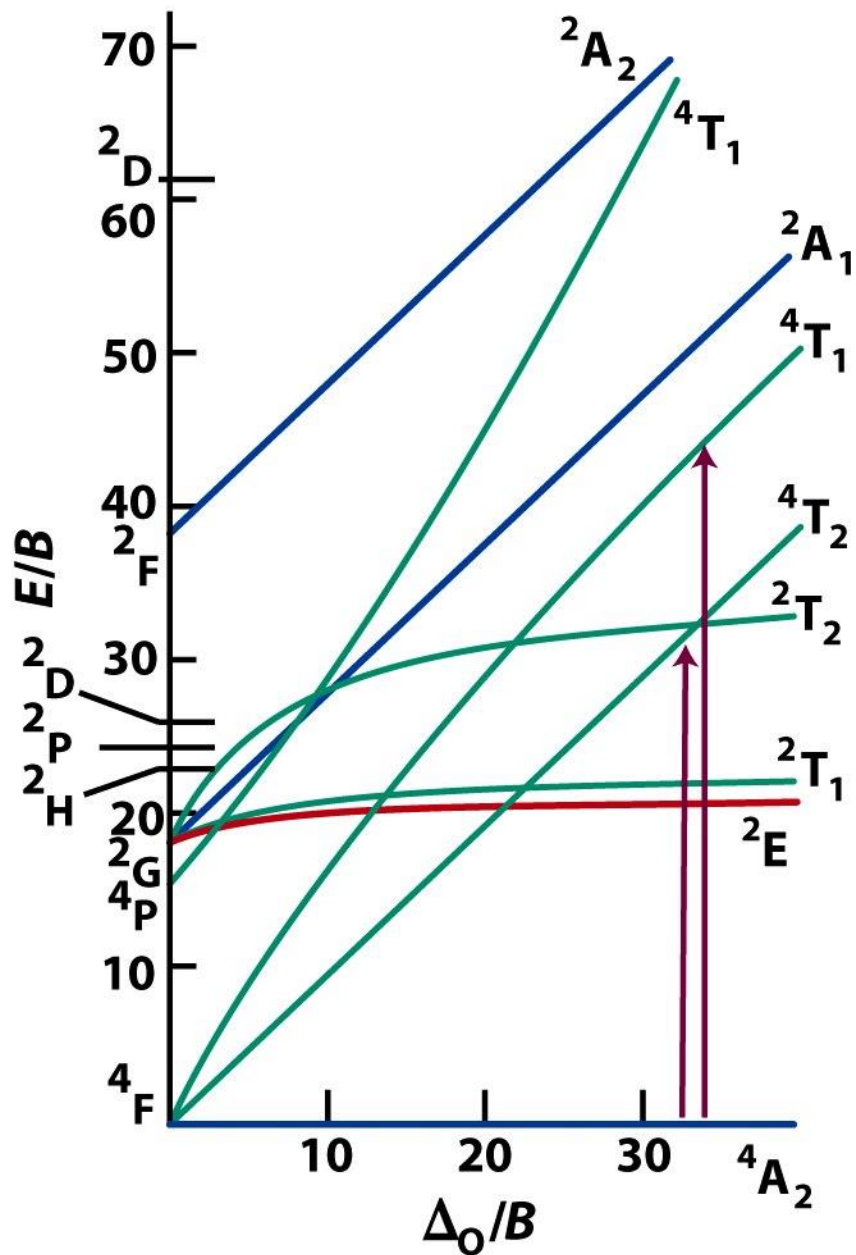


Figure 19-27

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

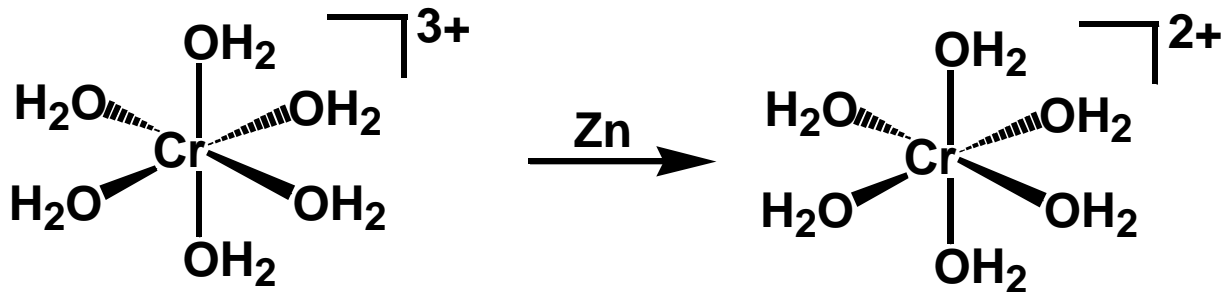
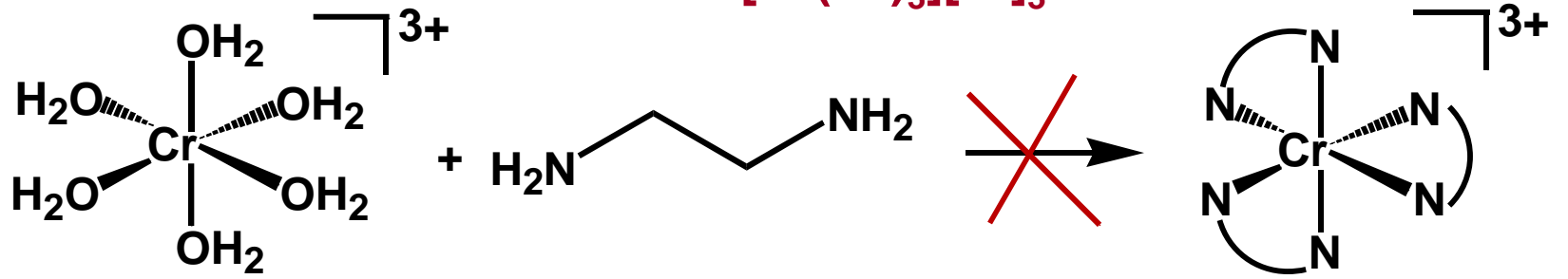
Complesso	λ_1 (cm ⁻¹)	A_{λ_1}	ϵ_{λ_1} (cm ⁻¹ M ⁻¹)	λ_2 (cm ⁻¹)	A_{λ_2}	ϵ_{λ_2} (cm ⁻¹ M ⁻¹)
-----------	---------------------------------	-----------------	---	---------------------------------	-----------------	---

Tabella 3

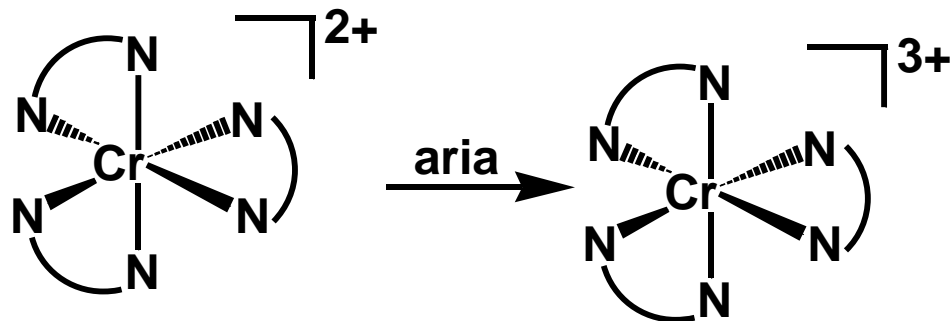
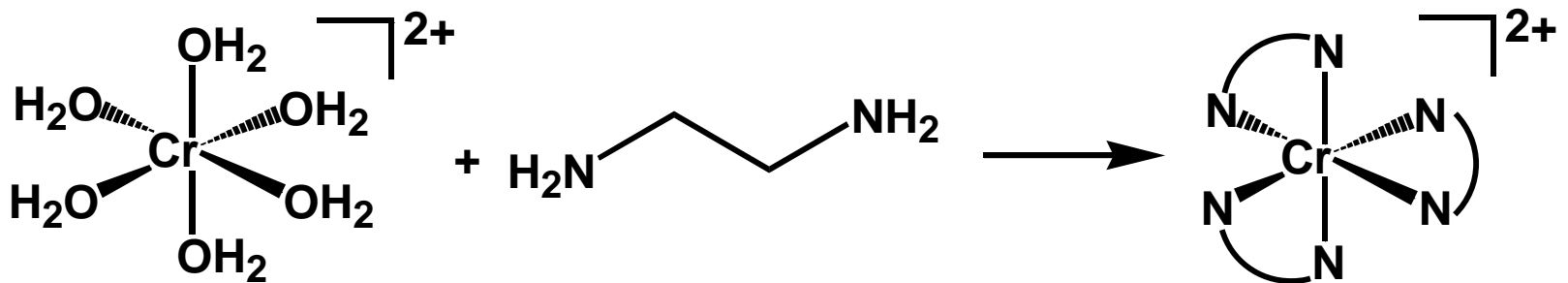
Complesso	Δ_o (kJ mol ⁻¹)	Δ_o (cm ⁻¹)	Δ_o (cm ⁻¹) _{TS}
-----------	------------------------------------	--------------------------------	--

<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 **solvente organico**.

Per le misure spettrofotometriche delle soluzioni **acquose** si usano le **celle in plastica**, per quelle della soluzione in **solvente organico** 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**.