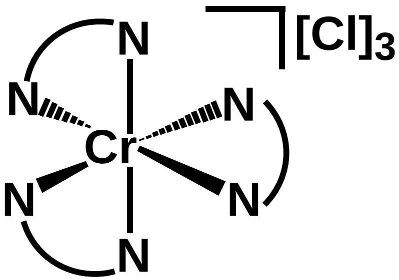
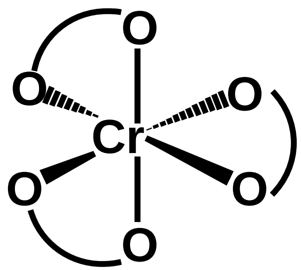
ESPERIENZA 2

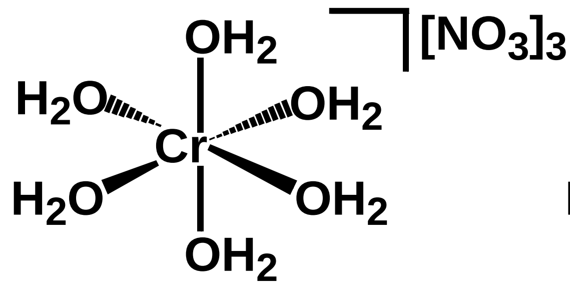
Determinazione del Δo di una serie di complessi di Cr^{3+}

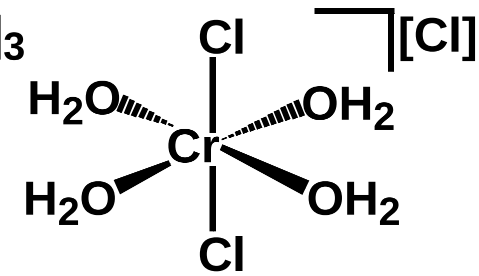
e verifica della serie spettrochimica

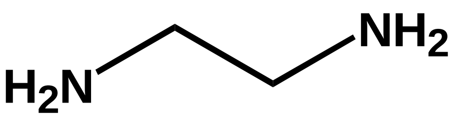
I complessi studiati:









N-N = 

O-O = acac

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 d^3 danno 3 bande di assorbimento:

$^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$ $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}\,(F)$ $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}\,(P)$

Nel Visibile **Nell'U. V.**

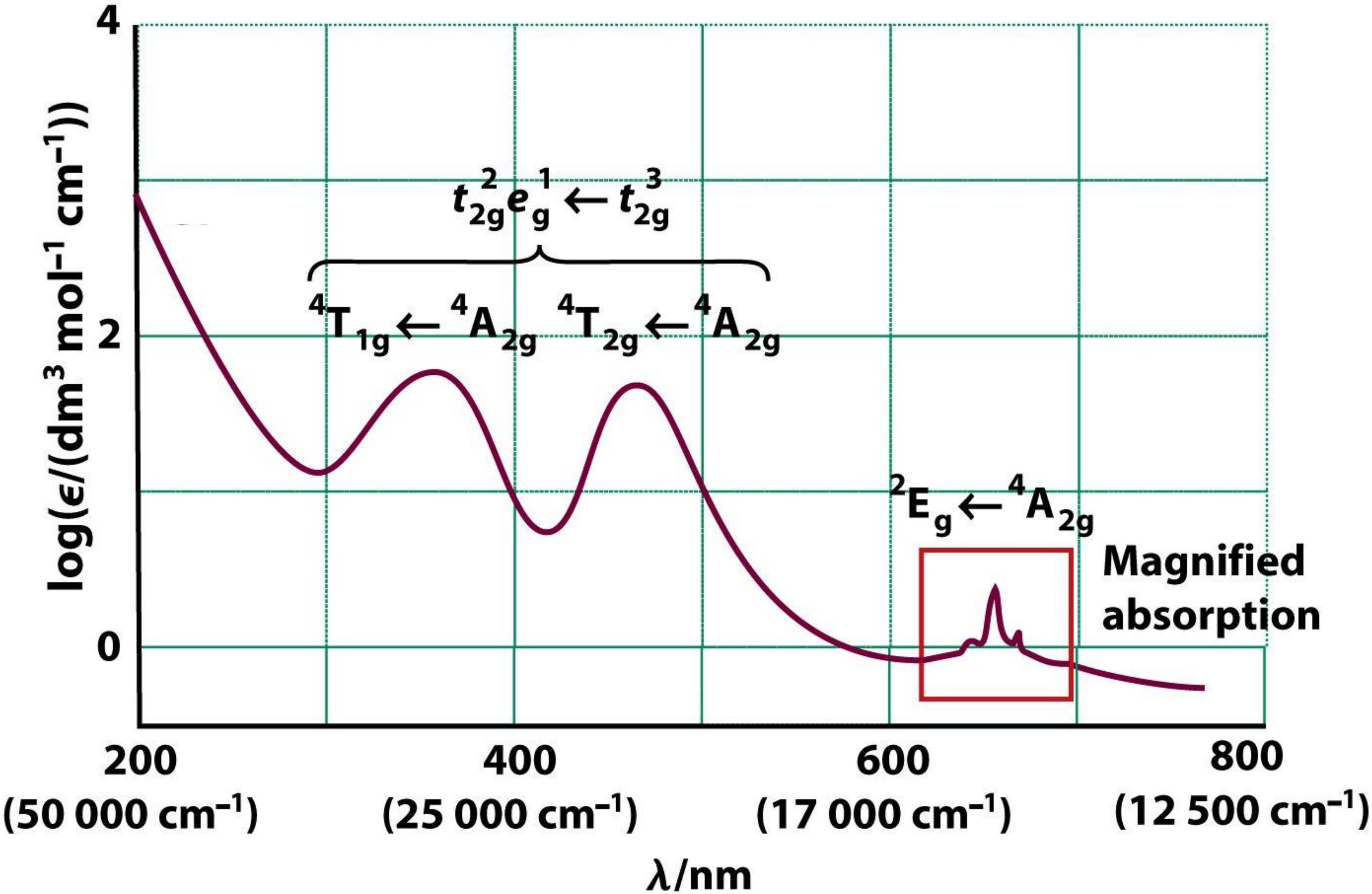


Figure 19-19

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

Analisi spettroscopica

Metodo *1*:

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

$$^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$$

Relazioni utili:

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

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

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

Analisi spettroscopica

Metodo *2*:

Si considerano entrambe le bande nel Visibile

$$^4A_{2g} \xrightarrow{\lambda_1} {}^4T_{2g} \qquad {}^4A_{2g} \xrightarrow{\lambda_2} {}^4T_{1g}(F)$$

Si utilizza il diagramma di Tanabe - Sugano

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = n$$

λ_1 e λ_2 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.

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

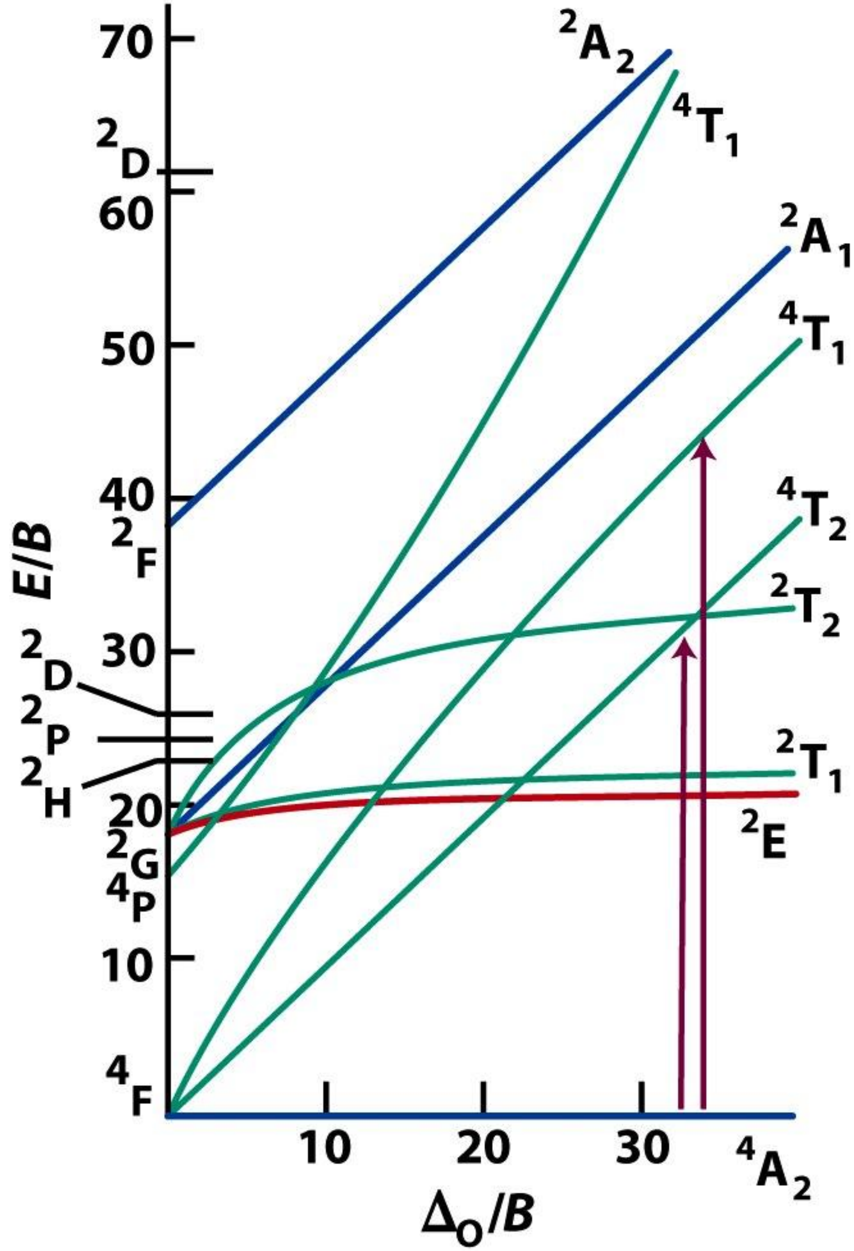
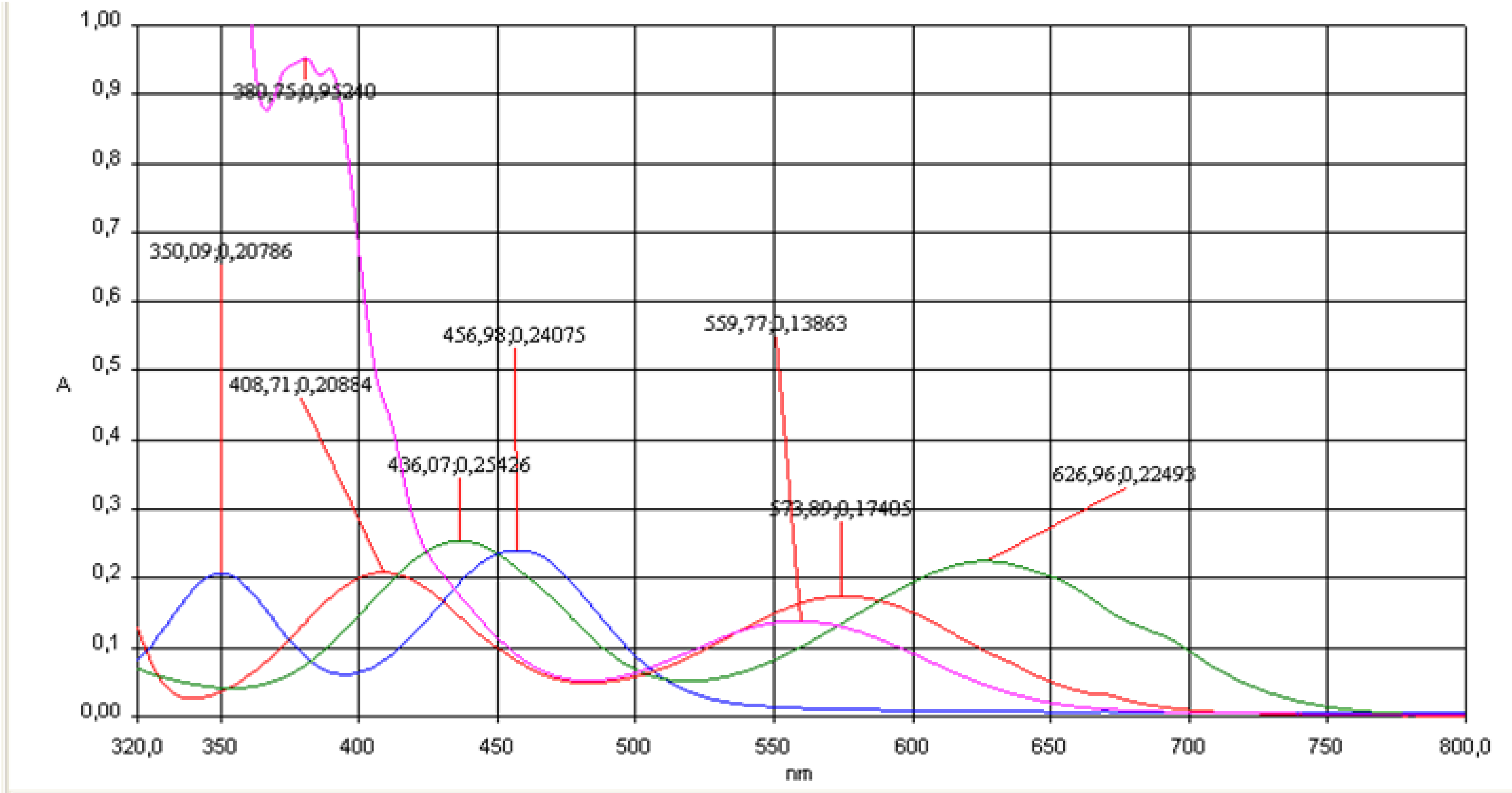
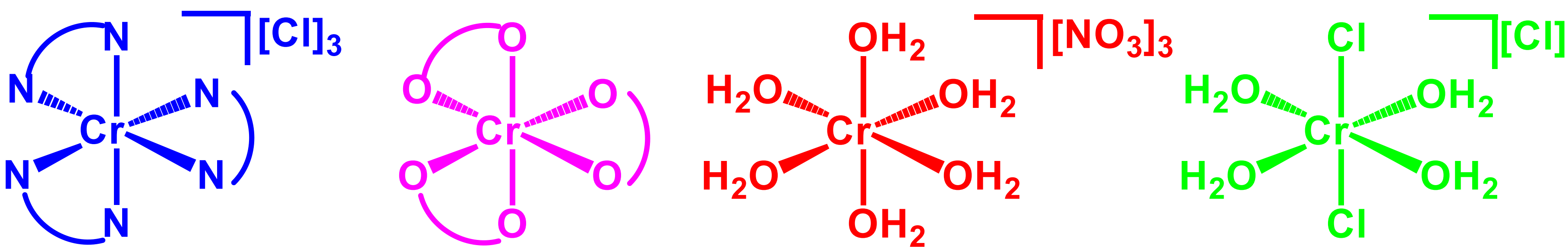


Figure 19-27

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

Spettri UV-Visibile





Cl^{-} < H_2O < acac < en

Analisi spettroscopica

Tabella 1

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

Tabella 2

Complesso	λ_1 (cm^{-1})	$A_{\lambda 1}$	$\varepsilon_{\lambda 1}$ (cm^{-1} M^{-1})	λ_2 (cm^{-1})	$A_{\lambda 2}$	$\varepsilon_{\lambda 2}$ (cm^{-1} M^{-1})
$[Cr(H_2O)_6][NO_3]_3$	17421.60	0.412	13.42	24509.80	0.496	16.16
$[Cr(H_2O)_4Cl_2][Cl]$	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

Analisi spettroscopica

Tabella 3

Complesso	Δo (k J mol^{-1})	Δo (cm^{-1})	Δo $(cm^{-1})_{TS}$
$[Cr(H_2O)_6][NO_3]_3$	208.451	17421.60	
$[Cr(H_2O)_4Cl_2][Cl]$	205.586	17182.13	
$[Cr(acac)_3]$	214.621	17937.22	
$[Cr(en)_3][Cl]_3$	261.818	21881.84	

$Cl^{-} < H_2O < acac < en$