

## SQM 207- Laboratório de Química Inorgânica

Nome:

Nº USP:

**OS ALUNOS FORAM DISTRIBUÍDOS EM DUPLAS DE FORMA ALEATÓRIA VERIFIQUE JUNTO AO PROFESSOR.**

**As duplas estão distribuídas em dois blocos B.1. e B.2. ou A.1 e A.2.**

Enquanto o Bloco **B.1.** inicia suas atividades pela preleção teórica o bloco **B.2.** vai iniciar pela preparação de soluções no laboratório, idem para A.1 e A.2. Veja com o professor a qual bloco você pertence. A prática é dividida em dois dias como especificado no cronograma que lhes foi entregue.

### ***Simetria, Espectroscopia Eletrônica e Cor de Compostos de Metais de Transição***

#### ***Objetivo:***

- ✓ Aprender a obter um espectro eletrônico de solução usando um espectrofotômetro UV-vis
- ✓ Aprender a extrair do espectro eletrônico os parâmetros espectrais: a) comprimento de onda máximo de absorção ( $\lambda_{\max}$ ) e b) a absorvidade molar ( $\epsilon$ ) de cada banda no espectro.
- ✓ Aprender a atribuir as bandas de um espectro eletrônico de íons de metais de transição usando a absorvidade molar (classificar em bandas de campo cristalino e de transferência de carga) e os diagramas de Tanabe-Sugano (bandas de campo cristalino).
- ✓ Correlacionar a Cor do Composto com sua Estrutura Eletrônica e Espectro Eletrônico.

#### ***Assuntos Envolvidos:***

- Configuração eletrônica de íons de metais de transição.
- Estados eletrônicos e símbolos termo de metais de Transição.
- Lei de Lambert – Beer
- Geometria e Simetria Molecular
- Reações de Complexação
- Oxocomplexos de Metais de Transição.
- Teoria de Campo Cristalino e Campo Ligante
- Diagrama de Orgel e Diagrama de Tanabe-Sugano
- Espectroscopia Eletrônica de íons de Metais de Transição.

- Regras de seleção de transição eletrônica

### ***Materiais e Reagentes***

#### **Comum**

8 balões de 100mL para solução estoque

1 balão de 1L para solução estoque

2 pares de cubetas de quartzo

1 proveta de 100mL

1 proveta de 25 mL

Papel manteiga para pesagem

#### **Para cada Dupla ou Trio**

10 Balões volumétricos de 25mL	2 espátulas de porcelana ou plástico	8 vidros de relógio
5 Balões volumétricos de 50mL	1 bastão de vidro	1 pipeta volumétrica de 1mL 1 pipeta volumétrica de 5 mL 1 pipeta volumétrica de 10mL 1pipeta volumétrica de 25mL 1pipeta graduada de 10mL

1 proveta de 25 mL	1 bequer de 25mL	1 disquete de alta densidade formatado
	5 bequeres de 50mL	

## **Parte 1. Primeiro dia.**

### ***Procedimento Experimental***

Cada dupla fica responsável pela preparação de uma solução estoque de um composto químico para toda a turma. As soluções-estoque são:

#### **Turma B.1. ou A.1**

- a) Ácido clorídrico 0,1M , 1L
- b) Sulfato de Cobre(II) . 0,1M. 100mL.
- c) Cloreto de Cobalto(II) 0,1M 100mL
- d) Cloreto de Manganês(II) 1M 100mL
- e) Sulfato de Cobalto(II) 0,1M 100mL
- f) Permanganato de Potássio 0,1M 100mL
- g) n-óxido piridina, 0,01M 100mL
- h) nicotinamida, 0,1M, água, 100mL;
- i) 2,2'-bipiridina, 0,1M, água, 100mL

#### **Turma B.2. ou A.2**

- a) ácido clorídrico 0,1M, 1L
- b) sulfato de níquel, 0,1M 100mL
- c) cloreto de ferro(III), 0,1M 100mL
- d) nitrato de ferro(III), 0,1M, 100mL
- e) cloreto de crômio(III), 0,1M, 100mL
- f) cromato de potássio, 0,1M, 100mL
- g) tiocianato de sódio ou potássio, 0,1M , 100mL
- h) Imidazol, 0,1M 100mL
- i) ácido isonicotínico, 0,1M 100mL

Prepare três soluções de sulfato de cobre para as turmas A.1 e B.1 e sulfato de níquel para turmas A.2 e B.2 em balão volumétrico de 25mL com as seguintes concentrações 0,1M,  $5 \times 10^{-2}$ M e  $1 \times 10^{-3}$ M.

Obtenha a partir das soluções dos compostos acima os espectros eletrônicos (Uv-vis) de forma a obter **todas as bandas** de transição eletrônica, transferência de carga e transição de campo cristalino ou d-d. Lembre-se as bandas d-d possuem absorvidade molar muito menor que as de transferência de carga, portanto é necessário ter uma solução diluída e outra concentrada de cada metal de transição. **As absorvâncias devem estar entre 0,2 e 0,8 unidades de absorvância.** Os sais de *mangânês(II)* e de *ferro(III)* possuem bandas d-d excepcionalmente fracas, baixa absorvância, e portanto você deve utilizar soluções relativamente concentradas. Os sais de oxoânions, *cromato* e *permanganato*, possuem bandas excepcionalmente intensas, portanto use soluções na faixa de  $10^{-5}$ M e  $10^{-6}$ M, respectivamente.

**Resumindo**, pode ser necessário obter dois espectros do mesmo composto a partir de soluções com concentrações diferentes. As concentrações

A partir dos espectros **registrados em disquete**, formato ASCII, você deve usar o programa Microcal Origin na sala Pró-aluno para:

- a) Graficar o espectro (absorvância vs comprimento de onda e absorvância vs número de onda).
- b) Determinar todos os comprimentos de onda máximos das bandas, assim como os valores das absorvidades molares.

Veja exemplo abaixo:

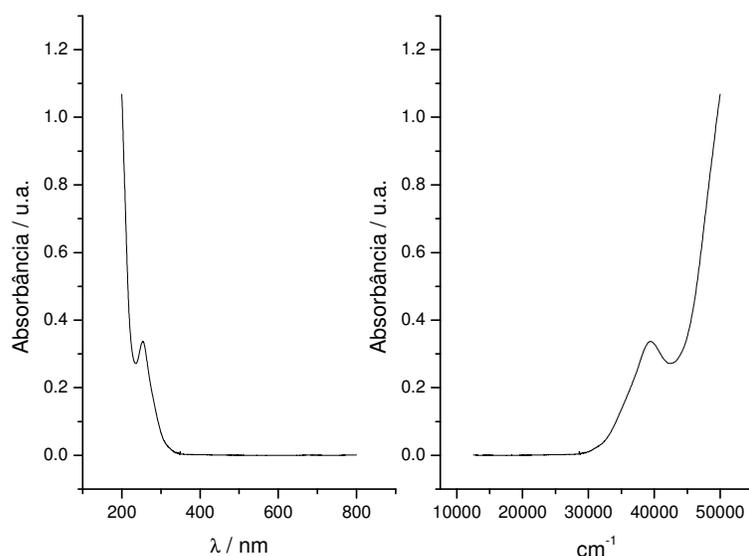


Figura 1. Espectro eletrônico do composto de coordenação  $[PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)]^{5-}$  em água à 25°C.

Na Figura 1 vemos o espectro eletrônico da espécie.

Como determinar o valor de absorvância: É necessário subtrair a linha base. Como linha base nós iremos considerar uma reta e a subtração pode ser feita no software Microcal Origin a partir da janela do gráfico através dos comandos no Menu (Analyse⇒Subtract⇒Straight Line). Após selecionar estes comandos você deve selecionar dois pontos, um no início da curva e outro no final de forma a configurar uma reta paralela à abscissa. A seleção é feita um ponto por vez e você deve apertar a tecla enter para confirmar a seleção do ponto. Um dos pontos deve ser selecionado em cima da região do espectro de menor valor de absorvância obrigatoriamente. Esta operação vai subtrair um valor de absorvância fixa de todos os pontos da sua planilha com os dados do espectro de forma irreversível, por isto tome cuidado ao fazê-lo. Sempre grave o arquivo após estas operações com um nome diferente do arquivo importado para o Origin.

Obtenção dos valores de absorvância: Os valores de absorvância podem ser obtidos do espectro após a subtração da linha de base do ponto de maior valor de absorvância da banda de absorção através de uma das ferramentas do software Microcal Origin chamada de *screen reader* ( no menu de ferramentas procure pelo



símbolo  ). Clique uma vez neste símbolo e o arraste até a curva de absorção do seu espectro. Clique na posição onde você

acredita existir o pico. Aparecerá uma caixa de fundo preto com letras verdes onde estará escrito  $x= \dots$  e  $y= \dots$ . A letra  $x$  dá o valor de  $\lambda_{\text{máx}}$  e a letra  $y$  o valor de  $A$  neste ponto. Anote os dois valores em uma Tabela similar à Tabela 1. Repita a mesma operação para cada pico.

Espectro Derivativo: Em caso de dificuldade de localizar os  $\lambda_{\text{máx}}$  pode-se utilizar a primeira derivada do espectro para localizar o ponto de inflexão, ver Figura 2.

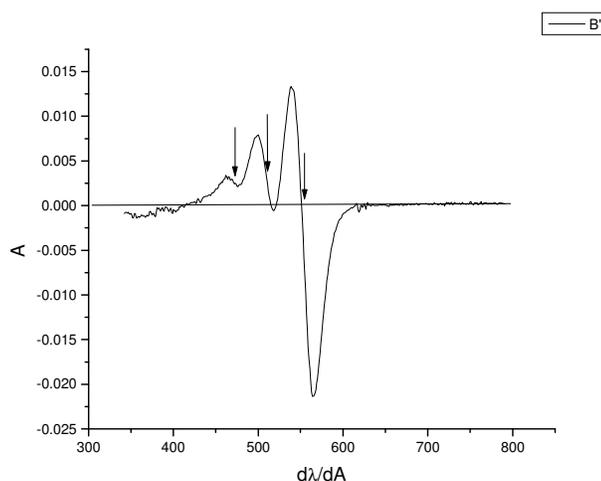


Figura 2. Primeira derivada do espectro de absorvância mostrado na Figura 1. A posição dos  $\lambda_{\text{máx}}$  está mostrada com setas.

Tabela 1. Exemplo de tabela com disposição de parâmetros espectroscópicos.

Amostra	$\lambda_{\text{máx}}^1$	$A^1$	$\epsilon^1$	.....
<b>CuSO<sub>4</sub></b>				
<b>CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>				

**Não esqueça de anotar os parâmetros usados no espectrofotômetro para a obtenção do espectro ( velocidade de varredura, fontes de luz, temperatura, tipo de detectores, etc..), bem como o modelo e nome do fabricante do espectrofotômetro.**

## **Parte 2. Segundo dia.**

### ***Procedimento Experimental***

Preparo de Soluções-Estoque para todas as Turmas.

- a) cloreto de cobalto(II) em etanol, 0,1M , 500mL
- b) nitrato de prata, 0,01M em etanol, 100mL
- c) cloreto de cobalto(II) 0,15M ,água, 500mL
- d) sulfato de cobre(II) em etanol, 0,1M
- e) tiocianato de potássio ou sódio, 0,1M, mistura 2:1 de etanol e água.
- f) 2,2'-bipiridina, 0,01M, 100mL, etanol

Procedimento:

- a) Adicione 1mL da solução etanólica de cloreto de cobalto(II) a 14mL de etanol. Acrescente a esta solução 10mL de solução de nitrato de prata. Guarde esta solução e o precipitado separadamente.
- b) Acrescente 3mL de água a 22mL de solução etanólica de cloreto de cobalto(II) num balão volumétrico de 25mL. Adicione 1g de cloreto de cálcio di-hidratado agitando para dissolver bem. Observe e anote a mudança de cor e/ou formação de precipitado. Guarde a solução.
- c) Acrescente 10mL de HCl concentrado a 5mL de solução aquosa de cloreto de cobalto dentro de um balão volumétrico.
- d) Misture num balão volumétrico de 5mL de solução etanólica de sulfato de cobre(II) e 20mL de solução hidro-etanólica de tiocianato de potássio. Separe o balão com a solução.
- e) Faça uma solução 0,01M de ferricianeto de potássio em 25mL de água destilada.

- f) Faça uma solução 0,01M de nitroprussiato de sódio em 25mL de água destilada.

Leve estas soluções para a CAQUI e obtenha os espectros das mesmas tomando os mesmos cuidados do primeiro dia. Se necessário dilua as soluções com volume conhecido de solvente.

## **Relatório**

**Não coloque uma introdução.** O relatório deve conter os teus dados, a discussão pertinente, as referências bibliográficas usadas e a resposta às perguntas. Não deixe para fazer o relatório na última semana desta prática.

Coloque a Tabela supracitada e comente os resultados da Tabela em termos de série **espectroquímica**, diagrama de orbitais moleculares qualitativo (e diagramas de **Tanabe-Sugano** para os metais de transição em simetria  $O_h$  ou  $T_d$  determinando o **símbolo termo do estado inicial e do estado final** das transições eletrônicas do tipo d-d). Justifique a diferença nos valores de  $\epsilon$  ou  $\lambda_{\text{máx}}$  entre sais do mesmo elemento químico e entre os ligantes derivados de piridina. No relatório a estrutura química dos compostos em solução deve estar contida obrigatoriamente. Use o **diagrama de orbitais moleculares qualitativo** de orbital molecular dos compostos estudados e faça a atribuição de cada pico levando em conta os valores de  $\epsilon$ , ou seja, diga quais são as transição de campo cristalino ou d-d, transições de transferência de carga metal-ligante- MLCT e transições de transferência de carga ligante-metal- LMCT ). Explique as mudanças observadas entre os espectros das soluções de partida e os espectros das mesmas **após as reações no segundo dia da prática**.

## **Responda as questões abaixo:**

- 1) Em que faixa de absorvância a Lei de Lambert-Beer é válida?
- 2) O que é uma transição eletrônica?
- 3) Quais os símbolos termos dos estados fundamentais do Mn(II) e Cr(III) como átomos isolados e em campos cristalinos octaédrico e tetraédrico?
- 4) Explique o fato dos oxoânions  $\text{MnO}_4^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  possuírem absorvidades molares muito maiores que os aquacomplexos de Cr(III) e Mn(II). ( Justifique usando as regras de seleção ).

- 5) Por quê o espectro do Cu(II) muda em solução amoniacal?
- 6) Qual a relação entre a cor dos compostos e o desdobramento do campo cristalino?
- 7) Explique a diferença no espectro entre uma solução de cloreto de cobalto em água, em etanol e em solução aquosa de HCl 0,1M usando o Diagrama de Tanabe-Sugano.

### **Referências Bibliográficas Sugeridas**

- 1) DF Shriver, PW Atkins, CH Langford. *Inorganic Chemistry*. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford University Press. Reino Unido. 1994.
- 2) FA Cotton, G Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. 4<sup>th</sup> ed. Willey. EUA. 1980.
- 3) J. Barret. *Understanding Inorganic Chemistry*. 1<sup>st</sup> ed. Ellis Horwood Ltd. Reino Unido. 1993.
- 4) SFA Kettle, *Physical Inorganic Chemistry*. Spektrum, EUA, 1996, pág. 157-184 e pág. 455-488.
- 5) DA Skoog, FJ Holler, TA Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*. Harcourt Bruce & Co.. EUA, 1998, pág. 302-325.
- 6) Martins, L. J. A., da Costa, J. Barbosa, *J. Chem. Educ.*, 63(11), 989, 1986.
- 7) A.B.P.Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier. Amsterdam, 1986.
- 8) Vogler, A., Kunkely, H., *Comments Inorg. Chem.*, 19(5), 283-306, 1997.
- 9) J. Ferguson, *Spectroscopy of 3d Complexes In : Progress in Inorganic Chemistry*. Ed. S.J. Lippard. Vol. 12, págs 159-283.
- 10) Johnson, C.R., Henderson, W.W., Shepherd, R.E., *Inorg. Chem.*, 23(18), 2754-2763
- 11) Z. Stasicka, E. Wasielewska, *Coord. Chem. Rev.* 159, 271, 1997.
- 12) González Lebrero, M. C., Scherlis, D. A., Estiú, G. L., Olabe, J. A., Estrin, D. A., *Inorg. Chem.*; 40(17) 4127–4133, 2001.
- 13) Macartney, D.H., *Rev. Inorg. Chem.*, 9(2-3), 101-151, 1988.

## Tabelas Auxiliares

- **Comprimento de Onda ( $\lambda$ )**

- $1 \text{ cm} = 10^8 \text{ \AA} = 10^7 \text{ nm} = 10^4 \text{ \mu} = 10^7 \text{ m\mu}$  (millimicrons)
- $1 \text{ nm} = 1 \text{ m\mu}$  (velha unidade)

- **Número de Onda**

$$(\bar{\nu} = 1 / \lambda)$$

- A unidade usual é o  $\text{cm}^{-1}$ .
- $1 \text{ cm}^{-1} = 2,858 \text{ cal.mol}^{-1}$  de partículas

$$\begin{aligned} &= 1,986 \times 10^{16} \text{ erg molecula}^{-1} \\ &= 1,24 \times 10^{-4} \text{ eV molecula}^{-1} \end{aligned}$$

- **Energia**

- $\Delta E (\text{kcal mol}^{-1}) \times \lambda(\text{\AA})$   
 $= 2,858 \times 10^5$
- $E(\text{kJ mol}^{-1}) = hc/\lambda = hv$
- $297 \text{ nm} \cong 400 \text{ kJ}$

$$a_0 = 5,291772 \times 10^{-11} \text{ m} = \text{raio de Bohr}$$

$$m_0 = m_e = 9,1091 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$e = -1,602192 \times 10^{-19} \text{ C} = \text{carga do elétron}$$

$$R = 1,0974 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$Z = \text{número de prótons do núcleo do elemento}$$

$$h = 6,6256 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$\eta = \frac{h}{2\pi} = 1,0545 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$\epsilon_0 = 8,8544 \times 10^{-12} \text{ N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{C}^2 = \text{permissividade dielétrica do vácuo}$$