



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Departamento de Química

Química Inorgânica I

Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica
Licenciatura em Química Aplicada

Séries de Problemas 2020-2021 (V)

I. Constantes de Complexação – Equilíbrio em dissolução- Espectros Óticos, Cor, e magnetismo

1.-Durante um estúdio realizado por Titulação ácido base (pH) utilizando um elétrodo de vidro (em 2M de NH_4NO_3 aquoso) os valores obtidos para as constantes de estabilização do Niquel(II) a 303 K para o complexo:

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ ($x = 1-6$), foram:

$$\text{Log } K_1 = 2.79$$

$$\text{Log } K_2 = 2.26$$

$$\text{Log } K_3 = 1,69$$

$$\text{Log } K_4 = 1,25$$

$$\text{Log } K_5 = 0,74$$

$$\text{Log } K_6 = 0,03$$

- a) Calcular a constante β_6 para o complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
- b) Calcular o valor de ΔG_1° a 303 K?
- c) Sendo o valor de $\Delta H_1^\circ(303\text{K}) = -16.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, calcular $\Delta S_1^\circ(303\text{K})$?
($R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{Mol}^{-1}$)

2.-Durante uma Titulação ácido base (pH) utilizando um eletrodo de vidro em solução aquosa para a formação dos complexos de Alumínio (III) e o ligando acetilacetonato, [acac]⁻ os valores obtidos para as constantes de estabilização a 303 K foram

$$\text{Log } K_1 = 8,6$$

$$\text{Log } K_2 = 7,9$$

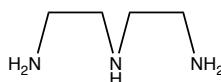
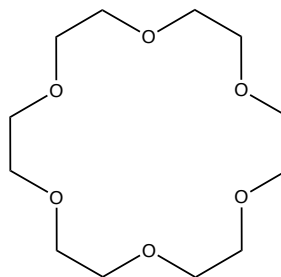
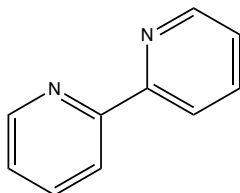
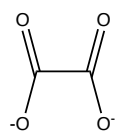
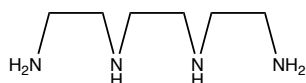
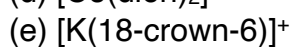
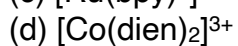
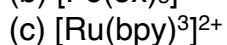
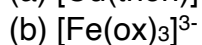
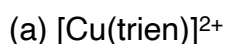
$$\text{Log } K_3 = 5,8$$

a) A que equilíbrios químicos referem-se esses valores?

b) Determine o valor de ΔG_1° a 303 K, ΔG_2° a 303 K, e ΔG_3° a 303 K, e comente os valores obtidos.

3.- Quantos anéis estão presentes nos seguintes complexos formados pelos ligandos indicados, assumindo sempre que todos os átomos doadores estão envolvidos na coordenação ao metal. Desenhe os complexos formados e selecione o ligando certo em cada complexo.

Gerir uma serie de estabilidade iniciando com o complexo mais estável ate o de menor estabilidade.



4.- O complexo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ tem uma constante de estabilidade de $K = 10^{39}$ a 298K.

- a) Escreva a reação de formação de este complexo, e calcule o valor de ΔG° a 298 K para esse processo.
- b) Comente o valor obtido.
- c) Esse complexo de ouro é utilizado no processo de extração do ouro das menas metálicas do metal. Comente e ajuste a reação em meio básico e diga que complexo se formaria quando o $\text{Zn}(0)$ é utilizado como agente redutor.

5. Os íons Ti^{3+} e Co^{2+} apresentam soluções aquosas coradas. O íon Mn^{2+} é incolor. Explique estas observações com base na previsão das possíveis transições eletrônicas.

Dados: Números atômicos: Ti= 22; Co=27; Mn=25

$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$

$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$

$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$

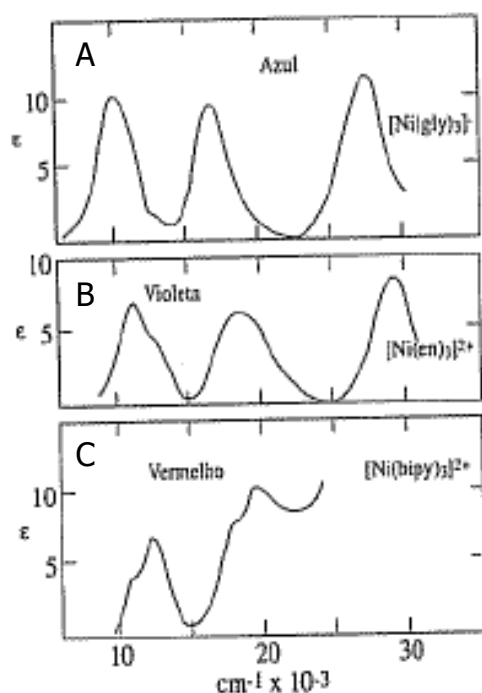
6. Considere os seguintes complexos de níquel (II) (número atômico=28) e os respectivos espectros eletrônicos [Atenção: o espectro está em unidades de energia (cm^{-1})].

A - $[\text{Ni}(\text{gly})_3]^-$

B - $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

C - $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$

Nota: A glicina (gly^-), a etilenodiamina (en) e a bipyridina (bipy) são todos ligandos bidentados. (Tenha cuidado com a carga do ligando)



- Calcule o número de bandas a observar nos espectros destes compostos.
- Calcule a energia de desdobramento do campo octaédrico (Δ_o) produzido por estes ligandos. Construa uma série espectroquímica.
- tendo em conta os ligandos prediga qual vai ser mais estável

7. Indique a configuração eletrónica e a multiplicidade de spin do estado fundamental dos iões Cr^{3+} (octaédrico - spin alto) e Fe^{2+} (tetraédrico). Preveja o número de bandas de absorção a observar.

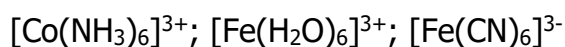
Dados: Números atômicos $\text{Cr}=24$; $\text{Fe}=26$

8. Na tabela seguinte são indicados dados espectrais de complexos octaédricos de níquel (número atômico = 28) em números de onda. Calcule o valor de Δ_{oct} para cada um dos compostos indicados. Construa uma série espectroquímica para os ligandos considerados. Qual o significado desta série?

Composto	Energia das bandas de absorção (cm^{-1})		
$\text{Ni}(\text{DMSO})_6^{2+}$	7700	13000	24000
$\text{Ni}(\text{DMA})_6^{2+}$	7500	12700	23800
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	8700	14500	25300
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	10800	17500	28200

DMSO = dimetilsulfóxido; DMA = N,N-dimetilacetamida

9. Considere os seguintes compostos de coordenação octaédricos:



a) Determine o estado de spin destes complexos.

b) Preveja o número de bandas de absorção destes complexos e identifique as transições eletrónicas.

		$\Delta_{\text{oct}} (\text{cm}^{-1})$			P (cm^{-1})
		H_2O	NH_3	CN^-	
Fe^{3+}	d^5	13700	22800	31000	29900
Co^{3+}	d^6	18600	23000	34000	23625

10.-

10.- O espectro ultravioleta visível em acetonitrilo (CH_3CN) ($2,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) de um complexo de $\text{Fe}(\text{II})$ é: $\lambda_{\text{max}} (\epsilon)$ 245 nm (48 200), 276 nm (74 100), 284 nm (81 700), 324 nm (45 100), 569 nm ($25\,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi medido numa cuvette de quartzo com passo de luz 1cm.

- Explicar se o composto tem cor, e qual é a cor esperada?
- Qual é a banda de absorção com a menor energia e em que região espectral é esperada?
- Os dados obtidos resultam de uma representação entre Absorbância e Comprimento de onda. Qual é o valor da Absorbância máxima da banda a 245nm?

11. Considere os seguintes complexos de ferro (III): $[\text{FeF}_6]^{3-}$; $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Considerando que as energias de emparelhamento electrónico para o ião férrico são da ordem de 80 Kcal/mole e o valor para o desdobramento de campo de ligandos é: $\Delta_{\text{F}^-} = \Delta_{\text{Cl}^-} = 70 \text{ Kcal/mole}$; $\Delta_{\text{CN}^-} = 90 \text{ Kcal/mole}$, determine o estado de spin electrónico destes complexos.

Dado: Número atómico $\text{Fe}=26$

12. Calcule as EECL (Energias de Estabilização de Campo de Ligandos) dos aquo-complexos de íons metálicos de d^0 a d^{10} . Note que estes complexos são de campo fraco.

13. Na Tabela seguinte comparam-se os valores de desdobramento de campo octaédrico (Δ_0) com a energia de emparelhamento electrónico (P) para complexos de Mn^{2+} , Fe^{3+} e Co^{3+} . Para cada um destes complexos:

a) Determine o estado de spin electrónico

b) Calcule a energia de estabilização de Campo de Ligandos (EECL)

Ião	Sistema d	$\Delta_{oct} (cm^{-1})$	P (cm^{-1})
Mn^{2+}	d^5	7500	23800
Fe^{3+}	d^5	14000	29900
Fe^{2+}	d^6	10000	19200
Co^{3+}	d^6	23600	19000

14. Mostre que para sistemas d^3 e d^8 (simetria octaédrica) a energia de estabilização de Campo de Ligandos (EECL) é a mesma, qualquer que seja o estado de spin.

15. Represente as configurações electrónicas dos seguintes complexos, usando a Teoria do Campo cristalino.

a) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (spin alto)

b) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ (spin baixo)

c) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (spin alto)

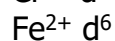
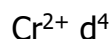
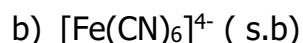
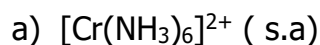
16. Considere os seguintes compostos de coordenação:

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$

a) Determine o estado de spin destes complexos e preveja o momento magnético.

		$\Delta_{oct} (cm^{-1})$			P (cm^{-1})
		H_2O	NH_3	CN^-	
Fe^{3+}	d^5	13700	22800	31000	29900
Co^{3+}	d^6	18600	23000	34000	23625

17. Preveja, usando a Teoria do Campo Cristalino, os momentos magnéticos dos seguintes compostos:



18. Quais dos seguintes compostos são paramagnéticos segundo a TCC?

Composto	Geometria	Nº de electrões d do metal
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	Quadrangular planar	Pt^{2+} (d^8)
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	Tetraédrica	Ni^{2+} (d^8)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (s.b.)	Octaédrica	Co^{2+} (d^7)

19. Considere os três compostos de número de coordenação 4 cujos momentos magnéticos se indicam:

Composto	μ (MB)
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	2,83
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	0
$[\text{MnCl}_4]^{2-}$	5,92

Preveja a geometria de coordenação destes compostos.

Dados: Números atômicos Mn=25; Ni=28

20. O íon ferro, nos estados de oxidação +2 e +3 é um elemento essencial aos sistemas biológicos devido à versatilidade de estados de spin que pode apresentar. Mostre, com base na TCC, que dentro das estruturas mais correntes em compostos de coordenação (tetraédrica, quadrangular plana e octaédrica), podem ser encontrados estados de spin entre 0 e 5/2.

Dado: Número atómico Fe=26

21. O complexo $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ é diamagnético, mas o complexo $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ é paramagnético, com dois electrões desemparelhados. Do mesmo modo, o complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ tem só um electrão desemparelhado, mas o complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ tem cinco electrões desemparelhados. Use a TCC para prever estes resultados.

22. A Teoria do Campo Cristalino representa uma aproximação teórica à interpretação da ligação química em compostos de coordenação.

a) O complexo $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ é diamagnético mas o complexo $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ é paramagnético ($\mu = 2,83 \text{ MB}$). O complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é paramagnético ($\mu = 5,92 \text{ MB}$) mas o complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ tem apenas um electrão desemparelhado. Interprete estes resultados com base na teoria indicada.

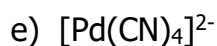
Dados: Números atómicos Fe=26; Ni=28

23.- O espectro ultravioleta visível em diclorometano (CH_2Cl_2) ($1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) de um complexo de Ouro(I) é: λ_{max} (ϵ) 239nm (92 500), 269 nm (67 000), 286 nm (72 000), 303 nm (28 000), 315 nm ($21\,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi medido numa cuvette de quartzo com passo de luz 1cm.

- a) Explicar se o composto de ouro(I) tem cor, e qual é a cor esperada?
- b) Qual é a banda de absorção com a menor energia e em que região espectral é esperada?
- c) Os dados obtidos resultam de uma representação entre Absorbância e Comprimento de onda. Qual é o valor da Absorbância máxima da banda a 315nm?

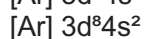
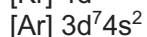
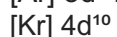
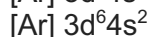
24.- Em cada um dos seguintes complexos, racionalize o número de eletrões desemparelhados sabendo o tipo de composto que forma, assim como o número de bandas esperadas nos espectros de UV-vis

- a) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$
- b) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$
- c) $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{2+}$
- d) $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$



(Tenha em conta a serie de *Ryutaro Tsuschida* para saber o tipo de complexo formado)

Considere as configurações eletrónicas que pertençam a cada metal:



25.- O ião ferrocianeto $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ é muito estável e tem uma constante de formação de 1.0×10^{35} . Calcular a concentração do ião cianeto em equilíbrio com uma concentração de 0.65M em complexo de potássio.

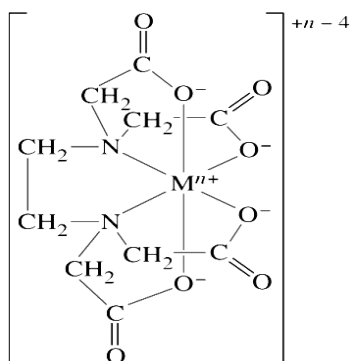
26.- Calcule o momento magnético total dos seguintes complexos, e comente a natureza magnética (diamagnéticos ou paramagnéticos), calculando o momento de spin.

Composto	S	$\mu = MB$	Magnetismo	Geometria de coordenação do metal
$\text{Na}_2[\text{MnCl}_4]$				
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$				
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$				
$[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$				
$\text{K}_4[\text{Hg}(\text{CN})_6]$				

27. Calcular a quantidade de ião chumbo que fica livre em solução (não complexado) quando se adiciona $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético = EDTA) para uma concentração final de 0,0650 M a uma solução de 0,0525 M em $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. A solução está tamponizada a $\text{pH} = 11$.

Dados:

H_4Y ou EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) é um ácido tetraprótico que forma complexos com número de coordenação 6 na sua forma completamente desprotonada, da forma:

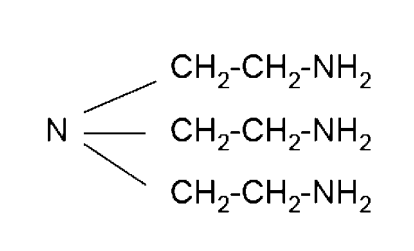


Numa solução a $\text{pH} = 10$ podem desprezar-se as espécies protonadas: H_4Y ; H_3Y^- ; H_2Y^{2-} ; HY^{3-} .

Valores das constantes de acidez: $\text{pK}_{a1} = 1,99$; $\text{pK}_{a2} = 2,67$; $\text{pK}_{a3} = 6,16$; $\text{pK}_{a4} = 10,26$.

Constante de estabilidade do complexo $[\text{PbY}]^{2-} = 1,1 \times 10^{18}$.

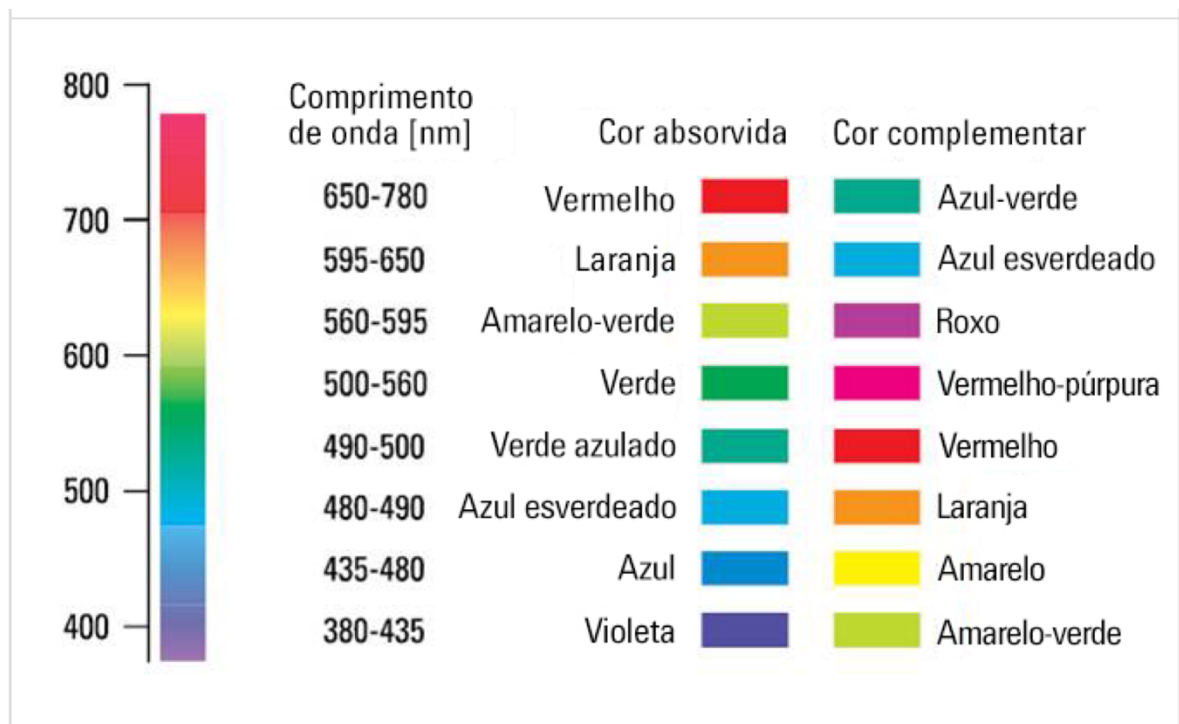
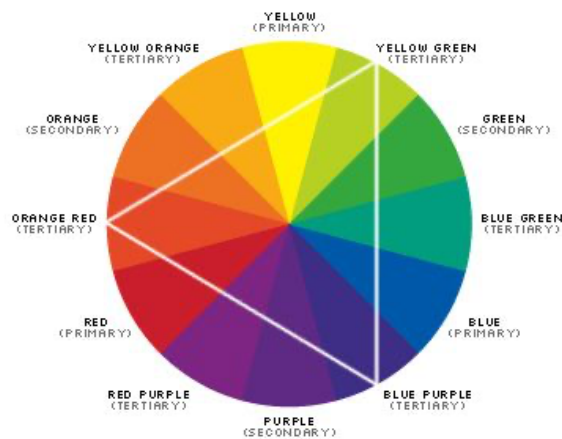
28. Considerar os complexos do ião Zn^{2+} com trietilenotetramina (**trien**), e com amoníaco.



O zinco forma com estes ligandos complexos com o mesmo número de coordenação. A constante de formação do complexo do ião zinco com o ligando polidentado ($4,5 \times 10^{14}$) é 4×10^5 vezes maior do que com o ligando monodentado.

- a) Identifique as espécies complexas de zinco e explique as diferenças observadas para os valores das constantes de estabilidade.

Material de Apoio



Cálculo do $\Delta_o / \Delta T$

d^1 , d^4 , d^6 , d^9 (Octaédrico ou Tetraédrico)

Só há uma única transição pelo que o Δ é direto

d^2 , d^3 , d^7 e d^8 (Octaédricos) Temos 3 Transições

