

CÓDIGO DO(A) CANDIDATO(A): _____

Questão 3A. Considere os íons complexos $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ (ox = oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (en = etilenodiamina, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Sabendo que os quatro são diamagnéticos, responda os seguintes itens.

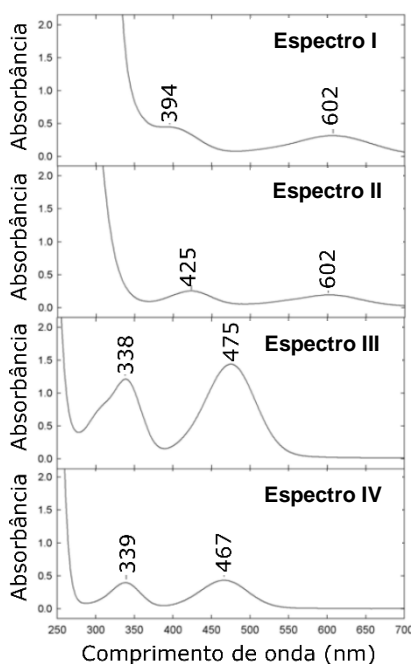
a) Considere o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Levando em consideração a teoria de ligação de valência, **faça** o diagrama de quadrículas representando os orbitais de valência do cátion metálico livre e do mesmo cátion no complexo, ambos devidamente preenchidos e deixando clara a hibridação dos orbitais no íon metálico.



Diagrama de quadrículas do íon livre:

Diagrama de quadrículas do íon complexo:

b)

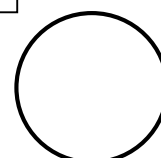


A figura ao lado contém os espectros de absorção UV-VIS dos quatro complexos, não necessariamente na mesma ordem. Sabendo que a energia da banda na região de maior comprimento de onda pode ser aproximada como a energia de desdobramento do campo cristalino, **indique** qual espectro (I, II, III ou IV) corresponde aos íons complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. **Justifique** sua escolha.

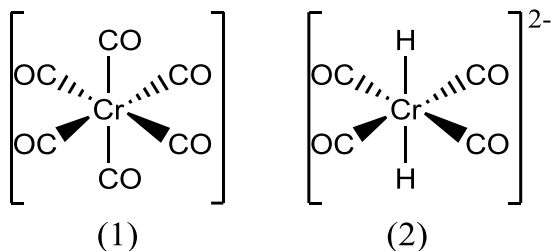
Complexo	Espectro
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	

Justificativa:

c) **Calcule** a energia de estabilização do campo cristalino, em kJ mol^{-1} , para $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Considere que a energia de emparelhamento (P) do íon cobalto no estado gasoso é de 280 kJ mol^{-1} e que, no complexo, esse valor é 30% menor.



Questão 3B. A figura abaixo contém as fórmulas estruturais de dois compostos organometálicos.

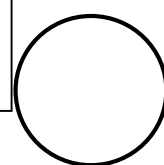
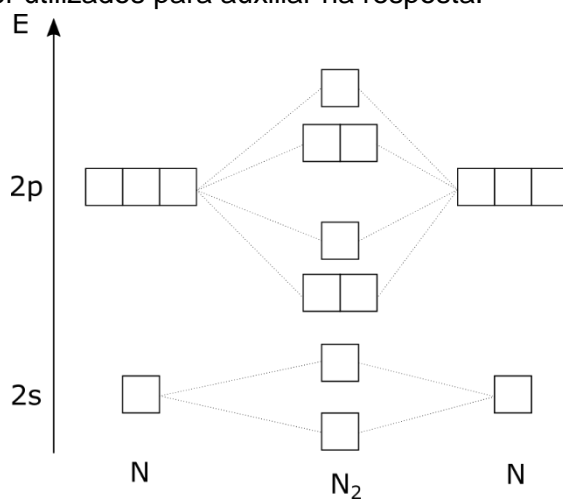


a) Faça a contagem de elétrons para os complexos (1) e (2).

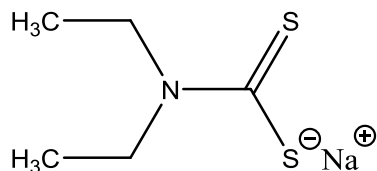
Complexo (1)	Complexo (2)

b) Em um espectro de absorção na região do infravermelho, a banda referente ao estiramento da ligação C-O no complexo (1) aparece em menores valores de número de onda do que aquela da molécula de CO livre. **Em comparação com o complexo (1), explique** o que deve ocorrer com o estiramento C-O no complexo (2). Deixe claro o seu raciocínio.

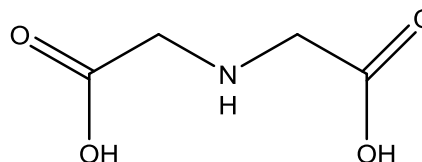
c) CO, CN⁻ e N₂ são compostos isoeletrônicos, ou seja, possuem o mesmo número de elétrons. Contudo, apenas os dois primeiros são frequentemente encontrados como ligantes em complexos. O N₂ não é um bom ligante e complexos o envolvendo são menos comuns. A figura abaixo contém o diagrama de orbitais moleculares do N₂. Usando argumentos da teoria do orbital molecular, **explique** por que, em comparação ao CO e CN⁻, o N₂ não é um bom ligante. O diagrama de orbitais moleculares do N₂ bem como representações dos orbitais de fronteira desses ligantes podem ser utilizados para auxiliar na resposta.



Questão 3C. Cátions metálicos são uma classe importante de contaminantes ambientais presente em efluentes aquosos. Esses contaminantes podem ser removidos pela utilização de agentes sequestrantes. Dois exemplos de compostos muito utilizados para essa aplicação são o dietilditiocarbamato de sódio (DDTC) e o ácido iminodiacético (IDA).



DDTC



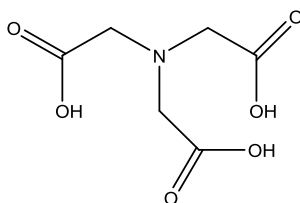
IDA

a) Qual dos dois compostos apresenta maior atividade para remoção de íons Cd^{2+} de um efluente contaminado? E para a remoção de íons Fe^{3+} ? **Justifique** sua resposta.

Finalidade	Composto
Remoção de Cd^{2+}	
Remoção de Fe^{3+}	

Justificativa:

b) Em seu projeto de mestrado, você foi incumbido(a) de preparar moléculas derivadas do IDA que sejam mais eficazes no sequestro de íons metálicos. Entre as várias tentativas, a molécula mais eficaz foi o análogo (1), cuja estrutura é apresentada abaixo. **Explique**, baseado(a) em argumentos termodinâmicos, porque o análogo (1) é mais eficaz que a molécula de IDA, sabendo que ambos tendem a complexar o íon metálico na proporção de 1:1.



(1)

c) Em água, a maioria dos cátions metálicos encontra-se na forma de aquacomplexos. Em um espectro na região do infravermelho, a frequência do modo vibracional relacionado ao estiramento M-O dos seguintes íons octaédricos $[M(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, aumenta segundo a ordem: $M = \text{Ca}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$. Como essa evidência experimental se relaciona à acidez desses íons metálicos?

