


 Profesor Responsable: **José María Moratal Mascarell.**

2019

EJERCICIOS. Tema 10: Química de Fe, Co y Ni
1.- Completa y ajusta las reacciones siguientes:

- a) $\text{Fe (s)} + \text{HCl (ac)} \rightarrow$
- b) níquel metálico con $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$
- c) adicionar un exceso de $\text{NaOH}(\text{conc})$ a una disolución acuosa de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- d) adicionar $\text{HCl}(\text{conc})$ a una disolución acuosa de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- e) $\text{Ni (s)} + \text{CO (g)} \rightarrow$
- f) $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + \text{CO (g)} \xrightarrow{\Delta} (\text{varias opciones})$
- g) $\text{Co (s)} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{ac}) \rightarrow$
- h) $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g}) \xrightarrow{\Delta}$
- i) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac}) \rightarrow$
- j) $\text{Co}(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{NaOH (conc)} \rightarrow$
- k) adicionar un exceso de ión cloruro a una disolución acidificada de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- l) calentar hierro metálico con cloro(g)
- m) calentar hierro metálico con yodo.
- n) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} (\text{ac}) + \text{NH}_3 (\text{ac}) \rightarrow$

2.- Las constantes de estabilidad globales, β_6 , para los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en medio acuoso son, $\beta_6^{\text{II}} = 10^5$ y $\beta_6^{\text{III}} = 3,93 \cdot 10^{35}$, respectivamente, y el potencial redox estándar del par $E^\circ[\text{Co}^{3+}(\text{ac})/\text{Co}^{2+}(\text{ac})] = 1,92 \text{ V}$. Calcula $E^\circ[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]$.

3.- Teniendo en cuenta los datos siguientes, $\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{CO}(\text{g}) = -110,5$; $\text{Ni}(\text{CO})_4 (\text{g}) = -602,9$; $S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$: $\text{Ni}(\text{s}) = 29,9$; $\text{CO}(\text{g}) = 197,7$; $\text{Ni}(\text{CO})_4 (\text{g}) = 410,6$.

- a) Calcula la constante de equilibrio para la formación del tetracarbonilníquel(0), a partir de níquel(s) y monóxido de carbono(g).
- b) ¿a partir de qué temperatura el proceso de descomposición del complejo tetracarbonilníquel(0) será espontáneo?

4.- La batería Ni-Cd se utiliza en ordenadores portátiles y linternas; es una batería recargable y como electrolito se utiliza una disolución acuosa de $\text{KOH}(\text{ac})$. **Datos.-** $\mathcal{F} = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; potenciales redox en **medio básico** (V) : $E^\circ[\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}] = -0,824$; $E^\circ[\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2] = +0,53$.

- a) Explica cuál es el ánodo y cuál el cátodo y calcula la diferencia de potencial que proporciona la batería.
- b) Escribe las semirreacciones y la reacción global ajustada que tiene lugar cuando funciona la batería, y **determina** el valor de ΔG° .

5.- De los siguientes iones complejos explica cuál o cuáles serán diamagnéticos: $[\text{NiF}_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

6.- Nombra o formula, según corresponda, los siguientes complejos: (piridina $\equiv$ py)

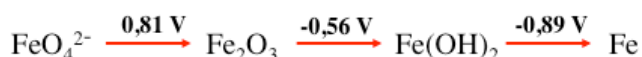
- diacuotriclorohidroxoferrato(III) de potasio.
- bromuro de tetraamminocloronitrito-N-cobalto(III).
- $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$
- diamminodicloro(etano-1,2-diamina)cobalto(II).
- triclorotrifluorocobaltato(III) de sodio.
- $[\text{Fe}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
- catión di- μ -hidroxo-bis[triamminoclorocobalto(III)].
- $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]\text{Cl}_4$
- catión triamminocobalto(III)-di- μ -hidroxo- μ -nitrito-diamminopiridinacobalto(III).

7.- Ordena las siguientes especies complejas de menor a mayor valor de Δ , justificando la respuesta: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

8.- El espectro electrónico del complejo $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ presenta la transición de menor energía a $\lambda_1 = 909$ nm. **Datos:** $Z(\text{Ni}) = 28$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$.

- Calcula el valor de Δ_0 en kJ/mol.
- Escribe la configuración electrónica del complejo $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ y calcula la energía de estabilización de campo cristalino, EECC, en kJ/mol.
- Explica si en el complejo $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ cabría esperar contribución orbital al momento magnético y calcula el valor del momento magnético de spin-sólo.

9.- El diagrama de Latimer para las especies del hierro en **medio básico** es el siguiente:



Datos $E^\circ(\text{V})$ a **pH = 14**: $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0,401$, $(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,82$; $(\text{N}_2/\text{NH}_3) = -0,74 \text{ V}$.

- Representa el diagrama de Frost.
- En atmósfera exenta de aire, explica qué especies **no** deberían ser estables en medio básico indicando las especies resultantes.
- Explica que especies **serán estables en presencia de aire**, en medio básico.
- A una disolución acuosa de FeO_4^{2-} , en **medio básico**, se le añade $\text{NH}_3(\text{ac})$. Escribe las semirreacciones redox y la reacción global ajustada que tiene lugar.

10.- Explica en qué estado de oxidación (y especie) se encontraría el hierro en cada uno de los casos siguientes:

- en un lago poco profundo y bien aireado
- en un lago poco profundo, bien aireado y que sufre el efecto de la lluvia ácida
- en el agua de una zona pantanosa.

Ejercicios adicionales

11.- Nombra o formula, según corresponda, los siguientes complejos:

- a) anión tetracianodifluoroferrato(II).
- b) tetraoxoferrato(VI) de potasio.
- c) $K_3[Co(NO_2)_6]$.
- d) $[CoCl_2(en)_2]_2[CoCl_4]$.
- e) $[(NH_3)_5Co(CN)Co(CN)_5]$.

12.- Ordena las siguientes especies complejas de menor a mayor valor de Δ , justificando la respuesta: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[FeCl_4]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

13.- El espectro electrónico del complejo $[Ni(DMSO)_6]^{2+}$, [DMSO = dimetilsufóxido], presenta tres bandas de absorción con máximos a $\lambda_1 = 1294$, $\lambda_2 = 771$ y $\lambda_3 = 416$ nm. Escribe la configuración electrónica del complejo y determina el valor de Δ_0 en cm^{-1} y en kJ/mol, así como la EECC en kJ/mol.

Datos.- n° atómico del níquel, $Z(Ni) = 28$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s ; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ ; $c = 3 \cdot 10^8$ m·s⁻¹.

14.- En disolución acuosa tanto el $Fe^{2+}(ac)$ como $Fe^{3+}(ac)$ forman complejos octaédricos con el ligando 1,10-fenantrolina (fen). Calcula la constante de estabilidad global, β_3^{II} , del complejo $[Fe(fen)_3]^{2+}$.

Datos.- constante de estabilidad global del complejo $[Fe(fen)_3]^{3+}$, $\beta_3^{III} = 1,26 \cdot 10^{14}$; potencial redox estándar medio ácido (V): $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77$; $E^\circ[Fe(fen)_3^{3+}/Fe(fen)_3^{2+}] = 1,196$.

15.- El compuesto $K_3[CoF_6]$ tiene un momento magnético efectivo $\mu_{ef} = 5,63$ MB. El espectro electrónico de una disolución acuosa de $[CoF_6]^{3-}$ presenta una única banda de absorción a $\lambda = 700$ nm. **Datos:** n° atómico del cobalto, $Z(Co) = 27$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹; $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s ; $c = 3 \cdot 10^8$ m·s⁻¹; 1 nm = 10^{-9} m

- a) Escribe la configuración electrónica de la especie compleja $[CoF_6]^{3-}$.
- b) Calcula el valor de Δ_0 de $[CoF_6]^{3-}$ en kJ·mol⁻¹.
- c) Calcula la energía de estabilización de campo cristalino, EECC, de $[CoF_6]^{3-}$ en kJ·mol⁻¹.
- d) Calcula el valor del momento magnético de spin-sólo, μ_{ss} .
- e) Compara el valor calculado de μ_{ss} , con el valor experimental, $\mu_{ef} = 5,63$ MB, y justifica si cabría esperar alguna desviación entre ambos valores.