



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

2019

EJERCICIOS. Temas 7_8: Quim. de Coordinación y Generalidades del bloque d

1.- Formula o nombra, según corresponda, los siguientes complejos: [Nota: bipy $\equiv$ bipyridina]

- bromuro de diclorobis(etano-1,2-diamina)platino(IV)
- hidroxotetranitrito-N-nitrosilrutenato(II) de potasio
- nitrate de bis(bipiridina)ditiocianato-S-rutenio(IV)
- anión (bipy)tetraclororutenato(III)
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$
- $\text{Na}_3[\text{CoCl}_3\text{F}_3]$
- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
- $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
- $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{SO}_4)_2$

2.- Dibuja todos los isómeros geométricos y ópticos del complejo $[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$.

3.- Explica las diferencias en los valores de Δ_0 para los siguientes iones complejos de cromo:

complejo	$[\text{CrF}_6]^{3-}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{CrF}_6]^{2-}$	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$
Δ_0 (cm^{-1})	15000	17400	22000	26600

4.- Se han registrado los espectros electrónicos de disoluciones de los acuaciones $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Se observa que ambos espectros difieren en el número de bandas de absorción, presentando uno de ellos sólo una banda y el otro 3 bandas. Explica a qué acuación corresponde el espectro de 1 banda y a cuál el de 3.

5.- El compuesto $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ tiene un momento magnético efectivo $\mu_{\text{ef}} = 5,11$ MB (B.N. Figgis et al, *Prog. Inorg. Chem.*, **6**, p.177, 1964). El espectro electrónico de una disolución acuosa de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ presenta una banda distorsionada con máximo de absorción a $\lambda = 1060$ nm.

Datos: número atómico del hierro, $Z(\text{Fe}) = 26$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$;

$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$.

a) Escribe la configuración electrónica de la especie compleja $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, **justificando la respuesta**

b) Determina el valor de Δ_0 de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ **en cm^{-1} y en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.**

c) Calcula la energía de estabilización de campo cristalino, EECC, de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ **en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.**

d) i) Explica si en el complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, cabe esperar contribución orbital al momento magnético. **ii)** Calcula el valor del momento magnético de spin-sólo, μ_{ss} , del citado complejo. **iii)** Compara el valor calculado de μ_{ss} , con el valor experimental, $\mu_{\text{ef}} = 5,11$ MB justificando si cabría esperar alguna desviación entre ambos valores

6.- El complejo tetracianoniquelato(II) de potasio es diamagnético. Justifica cuál es la estructura más probable de la especie compleja.

7.- El complejo $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ es paramagnético, mientras que el análogo de paladio, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, es diamagnético. a) Predecir el número de isómeros de cada compuesto; b) escribe la configuración electrónica del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. (Nota: PPh_3 es el ligando trifenilfosfina)

8.- A partir de los valores de los momentos magnéticos experimentales, μ_{ef} , a temperatura ambiente, determina el estado de oxidación del ión metálico y el valor de x en los siguientes complejos:

complejo	$[\text{VCl}_x(\text{bipy})]$	$\text{K}_x[\text{V}(\text{ox})_3]$	$\text{K}_x[\text{Mn}(\text{CN})_6]$
μ_{ef} (MB)	1,77	2,80	3,94

Nota: se supone que la contribución orbital al momento magnético es despreciable. ($\text{bipy} \equiv \text{bipiridina}$)

9.- Escribe la configuración electrónica, en estado fundamental, de las siguientes especies: Cr, Cr^+ , Cu, Cu^+ , Mn, Mn^+ .

10.- Ordena, razonadamente, las siguientes especies por orden creciente de tamaño: Nb, Cr, Fe^{2+} , V, Mn, Fe^{3+} , Ta.

11.- Considera los siguientes metales: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu. Utiliza la tabla de potenciales redox para responder, razonadamente, a las cuestiones siguientes:

- ¿cuáles de estos metales deberían ser atacados por los ácidos minerales?
- ¿qué acuoión se formará en cada caso en atmósfera exenta de O_2 ? ¿y en presencia de aire?

Nota: no considerar posibles efectos de pasivado del metal.

Valores de E^0 (V):	$[\text{M}^{3+}(\text{ac})/\text{M}^{2+}(\text{ac})]$	$[\text{M}^{3+}(\text{ac})/\text{M}(\text{s})]$	$[\text{M}^{2+}(\text{ac})/\text{M}(\text{s})]$
Ti	-0,9	-1,3	-1,6
V	-0,26	-0,86	-1,2
Cr	-0,41	-0,74	-0,91
Mn	+1,60	-0,28	-1,18
Fe	+0,77	-0,04	-0,44
Co	+1,93	+0,40	-0,28
Ni	+4,2 (calc)	----	-0,25
Cu	+4,6 (calc)	----	+0,34

Ejercicios adicionales:

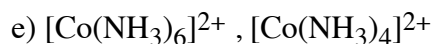
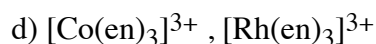
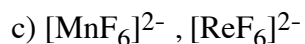
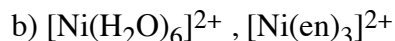
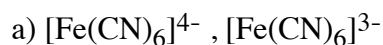
12.- Formula o nombra, según corresponda, los siguientes complejos: [Nota: $\text{bipy} \equiv \text{bipiridina}$]

- cloruro de hexaamminoplatino(IV)
- hexacianoferrato(III) de potasio
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$
- $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$
- $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]\text{Br}_2$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$
- cloruro de pentaamminocobalto(III)- μ -amido-acuotetraamminocobalto(III)

13.- Dibuja los isómeros geométricos y ópticos del ión complejo $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$.

14.- De los iones complejos anión hexacianoferrato(III) y anión tetracloroferrato(III) justifica cuál será probablemente de spin alto y cuál de spin bajo

15.- De las siguientes parejas de especies complejas, razona cuál tiene mayor valor de Δ .



16.- El compuesto $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ se conoce como complejo de Vaska y se utiliza en estudios de procesos de adición oxidativa. ¿Cuál es el número de oxidación formal del Iridio? (**nota:** PPh_3 es el ligando trifenilfosfina)

17.- A temperatura ambiente, el valor determinado del momento magnético para el complejo $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ es $\mu_{\text{ef}} = 4,75$ MB (magnetones de Bohr). ¿El complejo es de spin alto o bajo?

18.- Teniendo en cuenta la posición del ligando cianuro en la serie espectroquímica, ¿cuántos electrones desapareados cabe esperar en la especie compleja $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$?

19.- Escribe las configuraciones electrónicas de los siguientes complejos: $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

20.- Se han registrado los espectros electrónicos de disoluciones, con la misma concentración, de los complejos $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ y $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Se observa que para la absorción más intensa (d-d), ambos espectros difieren en un factor de casi 100. ¿A qué complejo corresponde el espectro con mayor absorción?

21.- Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) ¿por qué la 2ª energía de ionización del cobre es mayor de lo esperado?

b) ¿por qué la 3ª energía de ionización del Mn es mayor de lo esperado y por el contrario la del hierro es menor de lo esperado?

c) ¿por qué la entalpía de atomización en el grupo 8 sigue la secuencia $\text{Fe} < \text{Ru} < \text{Os}$?