

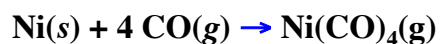
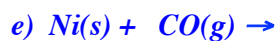
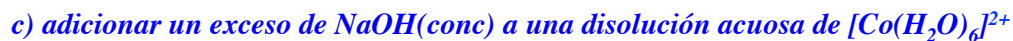


Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

Prof. Responsable: **José María Moratal Mascarell**. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)

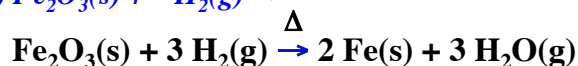
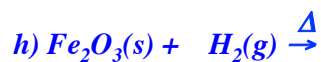
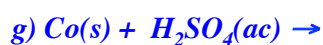
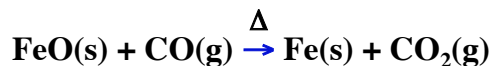
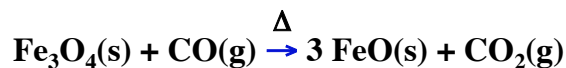
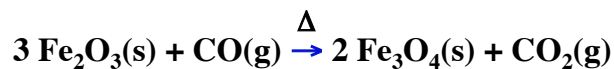
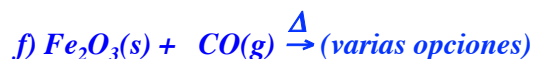
Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

1.- Completa y ajusta las siguientes reacciones:



Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

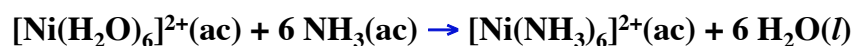
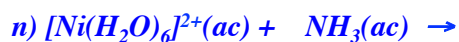
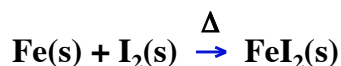
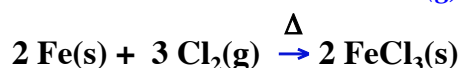
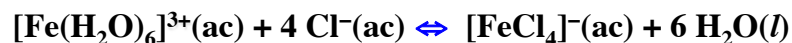
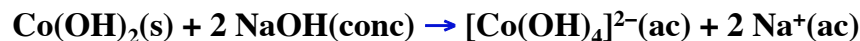
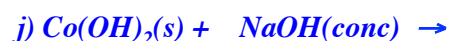
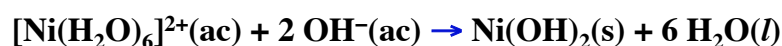
1.- Completa y ajusta las siguientes reacciones:



3

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

1.- Completa y ajusta las siguientes reacciones:

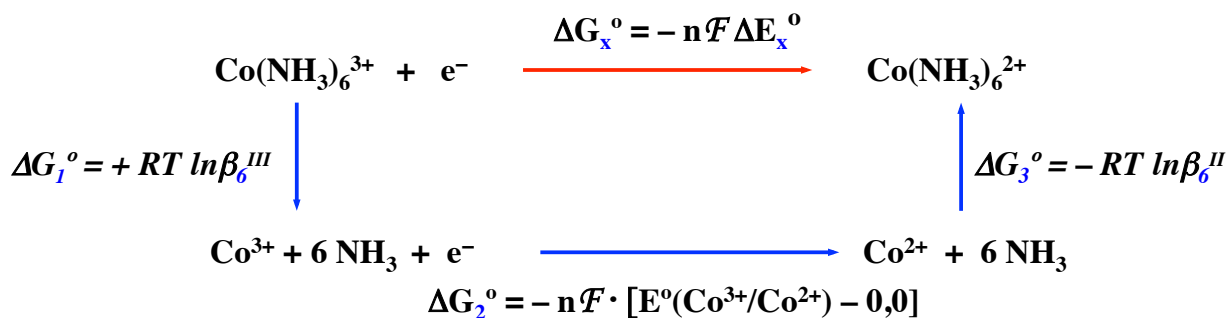


4

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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 $E^\circ[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]$.

• Solución:



- $\Delta G_x^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ = +RT \ln \beta_6^{\text{III}} - nF E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) - RT \ln \beta_6^{\text{II}}$
- $-F\Delta E_x^\circ = -F E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + RT \ln \beta_6^{\text{III}} - RT \ln \beta_6^{\text{II}}$
- $\Delta E_x^\circ = 1,92 - (RT/F) \ln \beta_6^{\text{III}} + (RT/F) \ln \beta_6^{\text{II}}$

5

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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 $E^\circ[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]$.

• Solución:

- $\Delta E_x^\circ = 1,92 - (RT/F) \ln \beta_6^{\text{III}} + (RT/F) \ln \beta_6^{\text{II}}$
- $\Delta E_x^\circ = E^\circ[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}] - 0,0$;
- $E_x^\circ = 1,92 + 0,05916 \cdot \log(\beta_6^{\text{II}}/\beta_6^{\text{III}}) = 1,92 + 0,05916 \cdot \log(2,5445 \cdot 10^{-31})$
- $E_x^\circ = 1,92 + 0,05916 (-30,59439) = 1,92 - 1,80996 = + 0,11 \text{ V}$
- $E^\circ[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}] = + 0,11 \text{ V}$

6

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

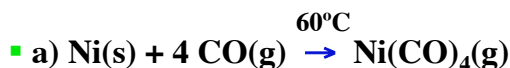
3.- Teniendo en cuenta los datos siguientes: ΔH_f° (kJ·mol⁻¹):- CO(g) = -110,5 ; Ni(CO)₄(g) = -602,9 ; S° (J·mol⁻¹·K⁻¹): Ni(s) = 29,9 ; CO(g) = 197,7 ; Ni(CO)₄(g) = 410,6

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?

• Solución: a)

■ contexto → método Mond para la purificación del Níquel



■ $\Delta G_r^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$

■ $\Delta H_r^\circ = -602,9 - [4 \cdot (-110,5)] = -160,9 \text{ kJ}$

■ $\Delta S_r^\circ = 410,6 - (29,9 + 4 \cdot 197,7) = -410,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

■ $\Delta G_r^\circ = -160,9 - 298 \cdot (-410,1 \cdot 10^{-3}) = -38,69 \text{ kJ}$

■ $\ln K = -\Delta G^\circ / R \cdot T = +38,69 \cdot 10^3 / 8,31 \cdot 298 = 15,3267;$

■ $K = 6,1 \cdot 10^6$

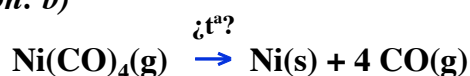
7

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

3.- Teniendo en cuenta los datos siguientes: ΔH_f° (kJ·mol⁻¹):- CO(g) = -110,5 ; Ni(CO)₄(g) = -602,9 ; S° (J·mol⁻¹·K⁻¹): Ni(s) = 29,9 ; CO(g) = 197,7 ; Ni(CO)₄(g) = 410,6

b) ¿a partir de qué temperatura el proceso de descomposición del complejo tetracarbonilníquel(0) será espontáneo?

• Solución: b)



■ $\Delta G_r^\circ = +38,69 \text{ kJ (a 298 K)}$

■ $\Delta H_r^\circ = +160,9 \text{ kJ}$

■ $\Delta S_r^\circ = +410,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

■ $\Delta G_r = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0 ;$

■ $T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ \rightarrow T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ \approx +160,9 / (410,1 \cdot 10^{-3}) = 392,34 \text{ K}$

■ $t (^\circ\text{C}) = 119,2 \text{ }^\circ\text{C}$

■ para $t > 119,2 \text{ }^\circ\text{C}$ descomposición del Ni(CO)₄

8

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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 KOH(ac). Datos.- $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; 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° .

• **Solución:**

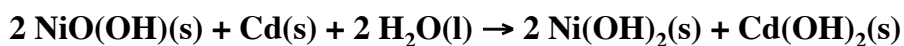
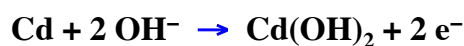
- a) el par de mayor potencial es $[\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2]$

– cátodo: $[\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2] \rightarrow$ donde tiene lugar la reducción

– ánodo: $[\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}] \rightarrow$ donde tiene lugar la oxidación

$$- \Delta E^\circ = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0,53 - (-0,824) = +1,354 \text{ V}$$

- b) $2x [\text{NiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-]$



$$\Delta G_r^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ ; \Delta G_r^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot 1,354 = -261281,38 \text{ J} ; \Delta G_r^\circ = -261,28 \text{ kJ}$$

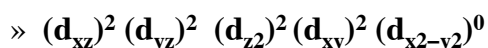
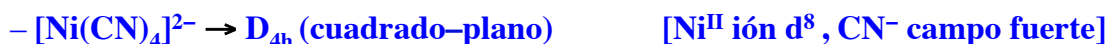
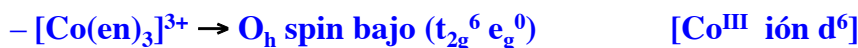
9

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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

• **Solución:**

- **complejos diamagnéticos:**



10

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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

a) *diacuotriclorohidroxoferrato(III) de potasio*



b) *bromuro de tetraamminocloronitrito-N-cobalto(III)*



c) *$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$*

cloruro de tris(etano-1,2-diamina)níquel(II)

d) *diamminodicloro(etano-1,2-diamina)cobalto(II)*



e) *triclorotrifluorocobaltato(III) de sodio*



f) *$[\text{Fe}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$*

hexacianoferrato(II) de tris(etano-1,2-diamina)hierro(III)

11

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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

g) *catión di- μ -hidroxo-bis[triamminoclorocobalto(III)]*



h) *$[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]\text{Cl}_4$*

cloruro de tetraamminocobalto(III)- μ -amido- μ -hidroxo-bis(en)cobalto(III)

i) *catión triamminocobalto(III)-di- μ -hidroxo- μ -nitrito-diamminopiridinacobalto(III)*



12

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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

• **Solución:**

■ **criterios:**

- elemento 2ª serie con igual carga y ligando mayor Δ_0 que elemento 1ª serie
- NH_3 campo más fuerte que H_2O
- Co^{3+} (mayor Δ_0) $\rightarrow$ mayor carga que Co^{2+}
- complejo octaédrico mayor Δ que tetraédrico ($\Delta_t \approx 4/9 \Delta_0$)
- valor creciente de Δ_0 :
 - » $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+} < [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} < [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} < [\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

13

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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

a) Calcula el valor de Δ_0 en kJ/mol.

b) 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.

c) 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.

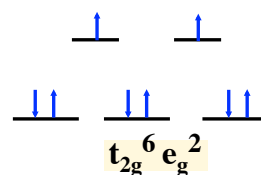
• **Solución:**

■ a) valor de Δ_0 en kJ/mol,

- $E = N_A \cdot h \cdot \nu = N_A \cdot h \cdot (c/\lambda) = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 909 \cdot 10^{-9} = 131,768 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\Delta_0 = 131,768 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

■ b) configuración electrónica y EECC

- $\text{EECC} = 6 \cdot (-0,4 \cdot \Delta_0) + 2 \cdot (0,6 \cdot \Delta_0) = -1,2 \cdot \Delta_0 = -1,2 \cdot 131,768$
- $\text{EECC} = -158,12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



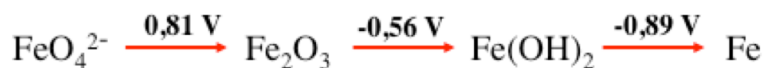
■ c) ¿contribución orbital al momento magnético? ¿valor del μ_{ss} ?

- como los orbitales t_{2g} tienen la misma ocupación electrónica no hay contribución orbital de 1er orden al momento magnético
- $\mu_{ss} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{2 \cdot 4} = \sqrt{8} = 2,83 \text{ MB}$

14

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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



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

a) Representa el diagrama de Frost.

b) En atmósfera exenta de aire, explica qué especies no deberían ser estables en medio básico indicando las especies resultantes.

c) Explica que especies serán estables en presencia de aire, en medio básico.

d) 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.

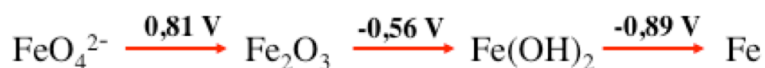
• **Solución:** a) diagrama de Frost

par	e.o.	n	ΔE°	$-n \cdot \Delta E^\circ$	y	x
Fe/Fe(OH) ₂	0 → +2	2	+0,89	$-2 \cdot (+0,89) = -1,78$	-1,78	+2
Fe(OH) ₂ /Fe ₂ O ₃	+2 → +3	1	+0,56	$-1 \cdot (+0,56) = -0,56$	-2,34	+3
Fe ₂ O ₃ /[FeO ₄] ²⁻	+3 → +6	3	-0,81	$-3 \cdot (-0,81) = +2,43$	+0,09	+6

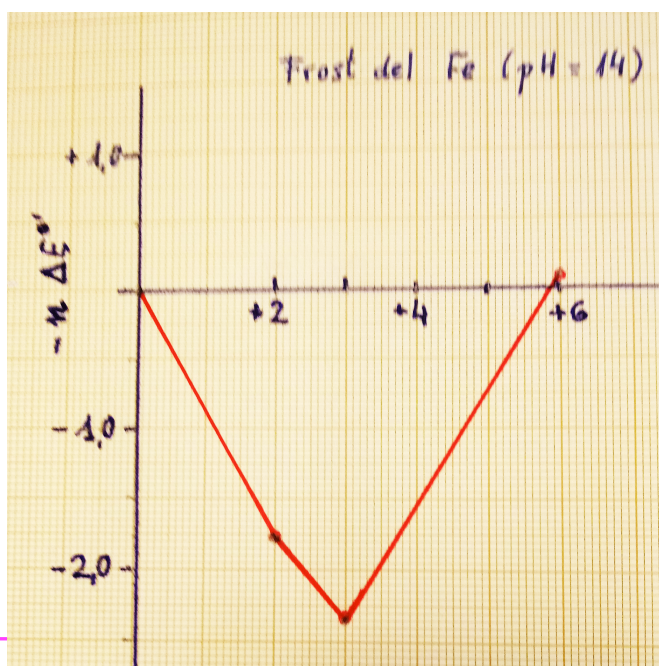
15

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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



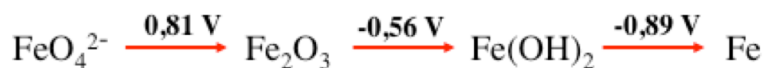
• **Solución:** a) diagrama de Frost



16

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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



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

b) En atmósfera exenta de aire, explica qué especies no deberían ser estables en medio básico indicando las especies resultantes.

c) Explica que especies serán estables en presencia de aire, en medio básico.

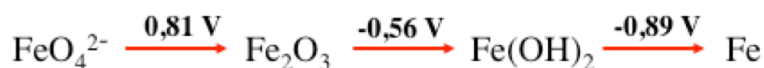
• **Solución:**

- b) especies no estables en atmósfera exenta de aire
 - i) el Fe no sería estable por reducir al disolvente $\rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ y Fe(OH)_2
 - ii) el $[\text{FeO}_4]^{2-}$ no sería estable por oxidar al disolvente $\rightarrow \text{O}_2(\text{g})$ y Fe_2O_3
 - » (Conclusión: en ausencia de oxígeno serían estables Fe(OH)_2 y Fe_2O_3)
- c) especies estables en presencia de aire
 - el Fe(OH)_2 no sería estable ya que el O_2 lo oxida a Fe_2O_3
 - la única especie estable en presencia de O_2 sería Fe_2O_3

17

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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

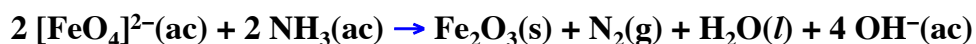
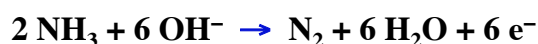
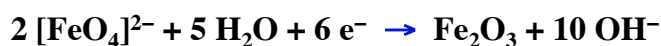


Datos.- $E^\circ(\text{V})$ a $\text{pH} = 14$: $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0,401$, $(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,82$; $(\text{N}_2/\text{NH}_3) = -0,74 \text{ V}$.

d) 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.

• **Solución:**

- d) de acuerdo con los potenciales redox el FeO_4^{2-} oxida al NH_3 a N_2



18

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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

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

• Solución:

- a) bien aireado → E.O. del hierro Fe^{III}
 - como pH ~ neutro → $\text{FeO}(\text{OH})(\text{s}) \equiv \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
- b) bien aireado y medio ácido → E.O. del hierro Fe^{III}
 - como el pH ~ 3–4 → Fe^{3+} esencialmente hidrolizado
» $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$,
- c) zona pantanosa → medio reductor
 - CH_4 , H_2S : descomposición materia vegetal
 - E.O. del hierro Fe^{II} → $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{ac})$

19



Facultat
de Química

<https://www.uv.es/moratal/>

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

Ejercicios adicionales

20

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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

a) anión tetracianodifluoroferrato(II)



b) tetraoxoferrato(VI) de potasio



c) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

hexanitrito-N-cobaltato(III) de potasio

d) $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]_2[\text{CoCl}_4]$

tetraclorocobaltato(II) de diclorobis(en)cobalto(III)

e) $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{CN})\text{Co}(\text{CN})_5]$

pentaamminocobalto(III)- μ -ciano-pentacianocobalto(III)

21

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

12.- Ordena las siguientes especies complejas de menor a mayor valor de Δ , justificando la respuesta:
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

• Solución:

■ criterios:

- a mayor carga catión mayor Δ_0
- complejo octaédrico mayor Δ que tetraédrico ($\Delta_t \approx 4/9 \Delta_0$)
- ligando CN^- campo más fuerte que H_2O
- ligando H_2O campo más fuerte que Cl^-
- valor creciente de Δ_0 :
 - » $[\text{FeCl}_4]^{2-} < [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} < [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

22

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

13.- El espectro electrónico del complejo $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$, $[\text{DMSO} = \text{dimetilsulfóxido}]$, 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 y la EECC en kJ/mol .

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

• **Solución:**

■ complejo $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$

– O_h paramagnético $[\text{Ni}^{\text{II}} \text{ ión } d^8]$

■ configuración electrónica: $t_{2g}^6 e_g^2$

■ la 1ª transición d–d nos da el valor $\sim \Delta_0$

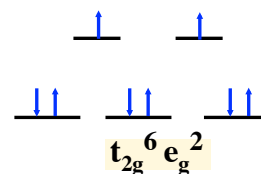
$$\tilde{\nu}_1 = 1 / 1294 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 7728 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_0 \approx 7728 \text{ cm}^{-1}$$

■ $N_A \cdot E = N_A (h \cdot c / \lambda) = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{J} \cdot \text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}) / 1294 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

■ $\Delta_0 = 92,56 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_0 = 92,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

■ $\text{EECC} = 6 \cdot (-0,4 \Delta_0) + 2 \cdot (+0,6 \Delta_0) = -1,2 \Delta_0$; $\text{EECC} = -111,07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



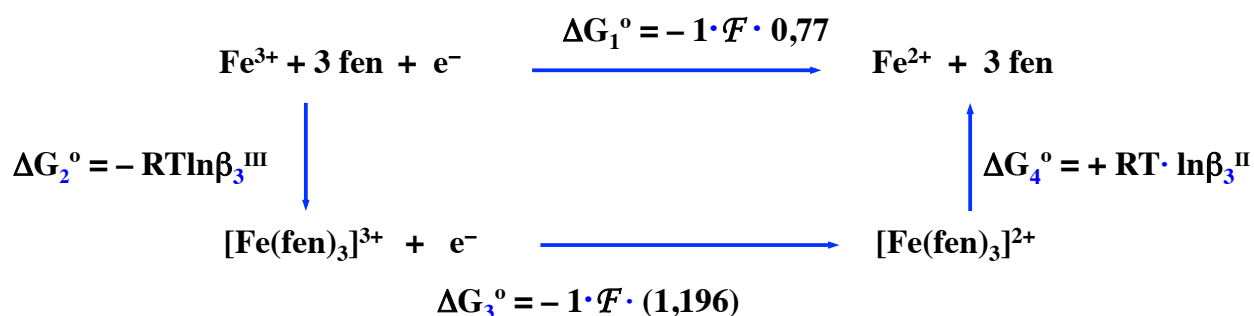
23

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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

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

• **Solución:**



■ $\Delta G_1^\circ = \Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ + \Delta G_4^\circ$

■ $-1 \cdot F \cdot 0,77 = -RT \cdot \ln \beta_3^{\text{III}} - 1 \cdot F \cdot 1,196 + RT \cdot \ln \beta_3^{\text{II}}$

■ $-0,77 = -0,05916 \log(1,26 \cdot 10^{14}) - 1,196 + 0,05916 \log \beta_3^{\text{II}}$

■ $\log \beta_3^{\text{II}} = 21,301 \rightarrow \beta_3^{\text{II}} = 2,0 \cdot 10^{21}$

24

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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

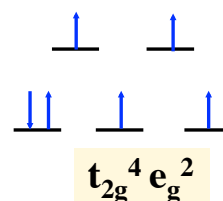
- Escribe la configuración electrónica de la especie compleja $[CoF_6]^{3-}$.
- Calcula el valor de Δ_0 de $[CoF_6]^{3-}$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Calcula la energía de estabilización de campo cristalino, EECC, de $[CoF_6]^{3-}$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Calcula el valor del momento magnético de spin-sólo, μ_{ss} .
- 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.

• Solución:

- a) configuración electrónica de la especie compleja $[CoF_6]^{3-}$

– complejo $[CoF_6]^{3-}$ paramagnético

– O_h spin alto $[Co^{III} \text{ ión } d^6]$



- b) valor de Δ_0 de $[CoF_6]^{3-}$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$$- E = N_A \cdot h \cdot \nu = N_A \cdot h \cdot (c/\lambda) = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 700 \cdot 10^{-9} = 171,11 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$- \Delta_0 = 171,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

25

Ejercicios Tema 10: Fe, Co, Ni

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

- Calcula la energía de estabilización de campo cristalino, EECC, de $[CoF_6]^{3-}$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Calcula el valor del momento magnético de spin-sólo, μ_{ss} .
- 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.

• Solución:

- c) energía de estabilización de campo cristalino, EECC, de $[CoF_6]^{3-}$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$- EECC = 4 \cdot (-0,4 \cdot \Delta_0) + 2 \cdot (0,6 \cdot \Delta_0) = -0,4 \cdot \Delta_0 = -0,4 \cdot 171,11 = -68,44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- d) $\mu_{ss} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{4 \cdot 6} = 4,9$ MB

- e) como los orbitales t_{2g} tienen distinta ocupación electrónica cabe esperar contribución orbital de 1er orden al momento magnético

$$- \text{cabe esperar una desviación significativa entre } \mu_{ef} \text{ y } \mu_{ss} \rightarrow \mu_{ef} > \mu_{ss}$$

26