



## Ejercicios Tema 7: Química de Coordinación

### Ejercicios Tema 8: Características de los Metales de Transición

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgànica ([jose.m.moratal@uv.es](mailto:jose.m.moratal@uv.es))

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

1.- *Formula o nombra, según corresponda, los siguientes complejos: [Nota: bipy ≡ biperidina]*

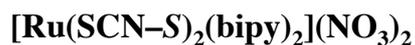
a) *bromuro de diclorobis(etano-1,2-diamina)platino(IV)*



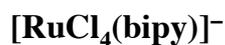
b) *hidroxotetranitrito-N-nitrosilrutenato(II) de potasio*



c) *nitrato de bis(biperidina)ditiocianato-S-rutenio(IV)*



d) *anión (bipy)tetraclororutenato(III)*



e) *[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]Cl*



## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

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



triclorotrifluorocobaltato(III) de sodio



tetracloroplatinato(II) de tetraamminopaladio(II)



tris(oxalato)cromato(III) de tris(etano-1,2-diamina)cobalto(III)



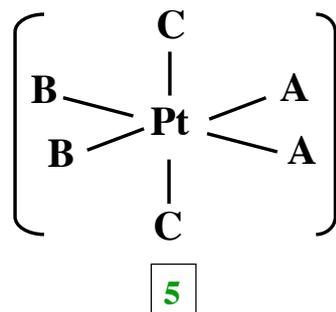
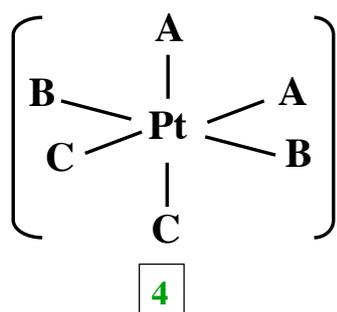
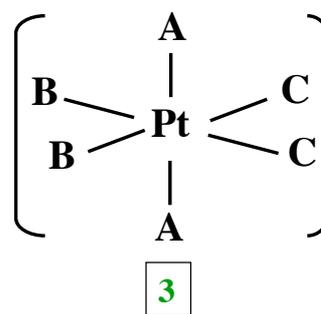
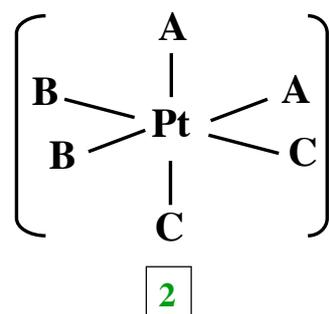
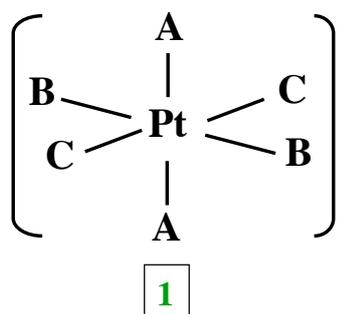
sulfato de  $\mu$ -amido- $\mu$ -hidroxo-bis[tetraamminocobalto(III)]

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

2.- Dibuja todos los isómeros geométricos y ópticos del complejo  $[PtCl_2(NO_2)_2(NH_3)_2]$ .

• Solución:

▪ A = Cl,      B = NO<sub>2</sub>,      C = NH<sub>3</sub>



– ¿isómeros geométricos? 5

» todos en trans → 1 isómero

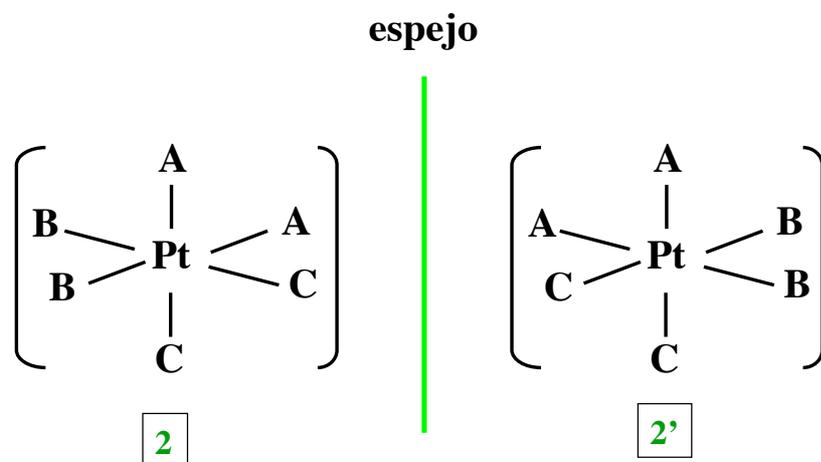
» todos en cis → 1 isómero

» 1 en trans (2 en cis) → 3 isómeros

– ¿isómeros ópticos?

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

2.- Dibuja todos los isómeros geométricos y ópticos del complejo  $[PtCl_2(NO_2)_2(NH_3)_2]$ .



– total = 5 + 1 = 6 estereoisómeros

5

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

3.- Explica las diferencias en los valores de  $\Delta_0$  para los siguientes iones complejos de cromo:

complejo	$[CrF_6]^{3-}$	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$[CrF_6]^{2-}$	$[Cr(CN)_6]^{3-}$
$\Delta_0$ (cm <sup>-1</sup> )	15000	17400	22000	26600

• **Solución:**

- 3 complejos de Cr<sup>III</sup> y 1 complejo de Cr<sup>IV</sup>
- i) Complejos de Cr<sup>III</sup>:
  - Los valores de  $\Delta_0$  están de acuerdo con lo esperado, teniendo en cuenta la ordenación de los ligandos en la serie espectroquímica:
    - »  $F^- < H_2O < CN^-$
- ii) El complejo octaédrico de Cr<sup>IV</sup>,  $[CrF_6]^{2-}$ , tendrá un valor de  $\Delta_0$  mayor que el fluorocomplejo de Cr<sup>III</sup>,  $[CrF_6]^{3-}$ , debido a la mayor carga del Cr<sup>IV</sup>

6

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

4.- Se han registrado los espectros electrónicos de disoluciones de los acuiones  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  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 acuión corresponde el espectro de 1 banda y a cuál el de 3.

• **Solución:**



– octaédrico spin alto de un ión  $d^6 \rightarrow 1$  banda de absorción



– octaédrico de un ión  $d^8 \rightarrow 3$  bandas de absorción

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

5.- El compuesto  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$  tiene un momento magnético efectivo  $\mu_{ef} = 5,11$  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,  $Z(\text{Fe}) = 26$ ;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ .

a) 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  $\Delta_0$  de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  en  $\text{cm}^{-1}$  y en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

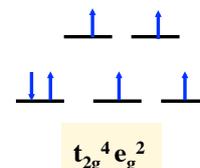
c) Calcula la energía de estabilización de campo cristalino, EECC, de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

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,  $\mu_{ss}$ , del citado complejo. iii) Compara el valor calculado de  $\mu_{ss}$ , con el valor experimental,  $\mu_{ef} = 5,11$  MB justificando si cabría esperar alguna desviación entre ambos valores.

• **Solución:**



– el complejo octaédrico  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  es de spin alto  $\rightarrow$  si fuera de spin bajo sería diamagnético



## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

5.- El compuesto  $[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_2$  tiene un momento magnético efectivo  $\mu_{ef} = 5,11$  MB (B.N. Figgis et al, Prog. Inorg. Chem., 6, p. 177, 1964). El espectro electrónico de una disolución acuosa de  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  presenta una banda distorsionada con máximo de absorción a  $\lambda = 1060$  nm.

Datos: número atómico del hierro,  $Z(Fe) = 26$ ;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ .

b) Determina el valor de  $\Delta_0$  de  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  en  $\text{cm}^{-1}$  y en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

c) Calcula la energía de estabilización de campo cristalino, EECC, de  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### • Solución:

■ b) Determina el valor de  $\Delta_0$  de  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  en  $\text{cm}^{-1}$  y en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,

$$- \Delta_0 = 1/\lambda = 1/1060 \cdot 10^{-7} = 9433,96 \text{ cm}^{-1}$$

$$- E = N_A \cdot h \cdot \nu = N_A \cdot h \cdot (c/\lambda) = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 1060 \cdot 10^{-9} = 112,998 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$- \Delta_0 = 112,998 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

■ c) energía de estabilización de campo cristalino, EECC, de  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$- EECC = 4 \cdot (-0,4 \cdot \Delta_0) + 2 \cdot (0,6 \cdot \Delta_0) = -0,4 \cdot \Delta_0 = -0,4 \cdot 112,998 = -45,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$- EECC = -45,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

9

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

5.- El compuesto  $[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_2$  tiene un momento magnético efectivo  $\mu_{ef} = 5,11$  MB (B.N. Figgis et al, Prog. Inorg. Chem., 6, p. 177, 1964). El espectro electrónico de una disolución acuosa de  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  presenta una banda distorsionada con máximo de absorción a  $\lambda = 1060$  nm.

Datos: número atómico del hierro,  $Z(Fe) = 26$ ;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ .

d) i) Explica si en el complejo  $[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_2$ , cabe esperar contribución orbital al momento magnético. ii) Calcula el valor del momento magnético de spin-sólo,  $\mu_{ss}$ , del citado complejo. iii) Compara el valor calculado de  $\mu_{ss}$ , con el valor experimental,  $\mu_{ef} = 5,11$  MB justificando si cabría esperar alguna desviación entre ambos valores.

### • Solución:

■ d)

- i) como los orbitales  $t_{2g}$  tienen diferente ocupación electrónica habrá contribución orbital de 1er orden al momento magnético

$$- \text{ii) } \mu_{ss} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{24} = 4,9 \text{ MB}$$

- iii) como hay contribución orbital habrá desviación significativa entre  $\mu_{ef}$  y  $\mu_{ss}$ :  
 $\mu_{ef} > \mu_{ss}$

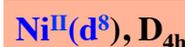
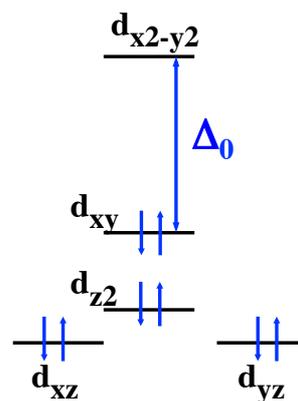
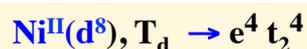
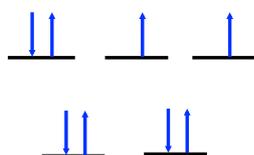
10

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

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

• **Solución:**

- $\text{Ni}^{\text{II}}$  es un ión  $d^8$
- El complejo  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  es un complejo tetracoordinado, y el ligando  $\text{CN}^-$  es de campo fuerte
  - si fuera tetraédrico sería paramagnético, con 2 electrones desapareados (configuración  $e^4 t_2^4$ )
  - como el complejo es diamagnético será cuadrado plano



11

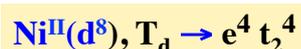
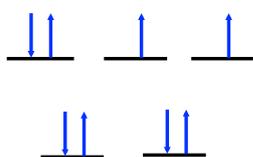
## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

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:  $\text{PPh}_3$  es el ligando trifenilfosfina

• **Solución:**

- a)
  - Ambos complejos son tetracoordinados de iones  $d^8$
  - $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  es paramagnético  $\rightarrow$  será tetraédrico,  $T_d \rightarrow$  un único isómero
  - $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  es diamagnético  $\rightarrow$  será cuadrado-plano,  $D_{4h}$ ,
    - » 2 isómeros geométricos (cis- y trans-)

- b)  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$



12

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

Nota: se supone que la contribución orbital al momento magnético es despreciable.

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

• **Solución:**

▪ a)  $[\text{VCl}_x(\text{bipy})]$  ;  $\mu_{ef} = 1,77$  MB

– para  $n = 1$ ,  $\mu_{ss} = \sqrt{3} = 1,73 \rightarrow d^1$  ; es un complejo de  $\text{V}^{\text{IV}}$

– Respuesta:  $x = 4$ ;  $[\text{VCl}_4(\text{bipy})]$

▪ b)  $\text{K}_x[\text{V}(\text{ox})_3]$  ;  $\mu_{ef} = 2,80$  MB

– para  $n = 2$ ,  $\mu_{ss} = \sqrt{8} = 2,83 \rightarrow d^2$  ; es un complejo de  $\text{V}^{\text{III}}$

– Respuesta:  $x = 3$ ;  $\text{K}_3[\text{V}(\text{ox})_3]$

▪ c)  $\text{K}_x[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  ;  $\mu_{ef} = 3,94$  MB

– para  $n = 3$ ,  $\mu_{ss} = \sqrt{15} = 3,87 \rightarrow d^3$  ; es un complejo de  $\text{Mn}^{\text{IV}}$

– Respuesta:  $x = 2$ ;  $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$

13



Ejercicios Tema 7/8. Química de Coordinación ...

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

Facultat  
de Química

Ejercicios Tema 8: Características de los Metales de Transición

## Ejercicios Tema 8. Características de los Metales de Transición

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

• **Solución:**

- Cr: [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>1</sup>
- Cr<sup>+</sup>: [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>0</sup>
- Cu: [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup>
- Cu<sup>+</sup>: [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>0</sup>
- Mn: [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>2</sup>
- ¿Mn<sup>+</sup>?
  - Mn<sup>+</sup>: [Ar] 3d<sup>6</sup> 4s<sup>0</sup>

15

## Ejercicios Tema 8. Características de los Metales de Transición

10.- Ordena, razonadamente, las siguientes especies por orden creciente de tamaño: Nb, Cr, Fe<sup>2+</sup>, V, Mn, Fe<sup>3+</sup>, Ta.

5	6	7	8
V	Cr	Mn	Fe
Nb			
Ta			

• **Solución:**

- Fe<sup>3+</sup> < Fe<sup>2+</sup> < Mn < Cr < V < Nb ≈ Ta

16

## Ejercicios Tema 8. Características de los Metales de Transición

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 acuoiión 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 $E^{\circ}(V)$ :	$[M^{3+}(ac)/M^{2+}(ac)]$	$[M^{3+}(ac)/M(s)]$	$[M^{2+}(ac)/M(s)]$
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

• **Solución:**

- a) con la excepción del cobre, todos los metales son reductores y deberían ser atacados por los ácidos minerales

17

11.- .... b) ¿qué acuoiión se formará en cada caso en atmósfera exenta de  $O_2$ ? ¿y en presencia de aire?

Valores de $E^{\circ}(V)$ :	$[M^{3+}(ac)/M^{2+}(ac)]$	$[M^{3+}(ac)/M(s)]$	$[M^{2+}(ac)/M(s)]$
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

• **Solución:**

- b1) en atmósfera exenta de  $O_2$ :
  - Ti, V, Cr  $\rightarrow [M(H_2O)_6]^{3+}$  ;      Mn, Fe, Co y Ni  $\rightarrow [M(H_2O)_6]^{2+}$
- b2) en presencia de aire:
  - $E^{\circ}[Ti^{IV}/Ti^{3+}] = 0,1$  : Ti  $\rightarrow Ti^{IV}$ ,  $(TiO)_n^{2n+}$
  - $E^{\circ}[VO^{2+}/V^{3+}] = 0,34$  : V  $\rightarrow V(IV)$ ,  $VO^{2+}$  [lentamente a  $VO_2^+$ ,  $E^{\circ}(VO_2^+/VO^{2+}) = 1,0$ ]
  - Cr, Fe  $\rightarrow [M(H_2O)_6]^{3+}$  ;      Mn, Co y Ni  $\rightarrow [M(H_2O)_6]^{2+}$

18



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

Facultat  
de Química

Ejercicios adicionales

19

Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

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

a) *cloruro de hexaamminoplatino(IV)*



b) *hexacianoferrato(III) de potasio*



c)  *$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$*

**sulfato de hexaacuocromo(II)**

d)  *$[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$*

**triamminotriclorocromo(III)**

20

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

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



**bromuro de tris(bipiridina)cromo(II)**



**pentaclorocuprato(II) de hexaamminocobalto(III)**

g) *cloruro de pentaamminocobalto(III)- $\mu$ -amido-acuotetraamminocobalto(III)*



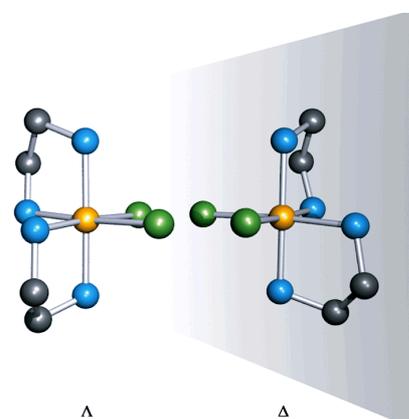
21

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

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

• **Solución:**

- complejo  $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$   $\rightarrow$  2 isómeros geométricos *cis-* y *trans-*
- sólo el isómero *cis-* $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$   $\rightarrow$  isómeros ópticos



- **total = 2 + 1 = 3 estereoisómeros**

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

22

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

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

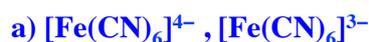
• **Solución:**

- el  $\text{CN}^-$  es un ligando de campo fuerte mientras que el  $\text{Cl}^-$  es de campo débil
- el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  → debe ser de spin bajo
- el  $[\text{FeCl}_4]^-$  → es  $T_d$  de spin alto

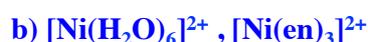
23

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

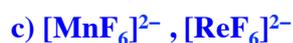
15.- De las siguientes parejas de especies complejas, razona cuál tiene mayor valor de  $\Delta$



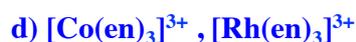
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  mayor  $\Delta_0$  debido a la mayor carga del  $\text{Fe}^{\text{III}}$



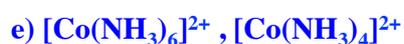
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  mayor  $\Delta_0$  debido a que el ligando (en) es de campo más fuerte que  $\text{H}_2\text{O}$



$[\text{ReF}_6]^{2-}$  mayor  $\Delta_0$  debido a que Re pertenece a la 3ª serie



$[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$  mayor  $\Delta_0$  debido a que Rh pertenece a la 2ª serie



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  mayor  $\Delta$  que el análogo tetraédrico [ $\Delta_t \approx (4/9)\Delta_0$ ]

24

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

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:  $\text{PPh}_3$  es el ligando trifenilfosfina.

• **Solución:**

- sólo hay un ligando aniónico  $\rightarrow$  E.O. (Ir) = 1
- Ir(I)  $\rightarrow$   $d^8$
- complejo Vaska,  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ , cuadrado plano y diamagnético

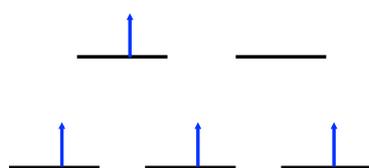
25

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

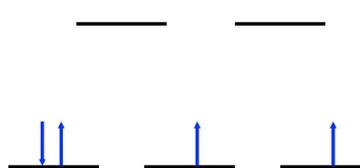
17.- A temperatura ambiente, el valor determinado del momento magnético para el complejo  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$  es  $\mu_{\text{ef}} = 4,75$  MB (magnetones de Bohr). ¿El complejo es de spin alto o bajo?

• **Solución:**

- $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2 \rightarrow \text{Cr}^{2+} (d^4, \text{O}_h); \quad \mu_{\text{ef}} = 4,75$  MB



spin alto  $\rightarrow t_{2g}^3 e_g^1$



spin bajo  $\rightarrow t_{2g}^4 e_g^0$

▪  $n = 4 \rightarrow \mu_{\text{ss}} = \sqrt{24} = 4,9$  MB ;

▪  $n = 2 \rightarrow \mu_{\text{ss}} = \sqrt{8} = 2,83$  MB

- **Respuesta: el complejo debe ser de spin alto**

26

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

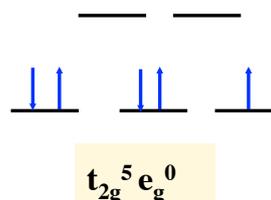
18.- Teniendo en cuenta la posición del ligando cianuro en la serie espectroquímica, ¿cuántos electrones desapareados cabe esperar en la especie compleja  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ?

• **Solución:**

■ el  $\text{CN}^-$  es un ligando de campo fuerte

– cabe esperar que el complejo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  sea de spin bajo

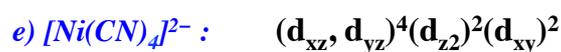
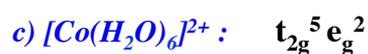
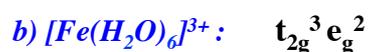
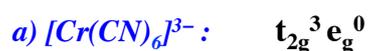
– tendrá 1 electrón desapareado



27

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

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



28

## Ejercicios Tema 7. Química de Coordinación

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?

• **Solución:**



– tetraédrico spin alto de un ión  $d^7$



– octaédrico spin alto de un ión  $d^7$

▪ **Respuesta:**

– complejos tetraédricos tienen mayor coeficiente de extinción molar por carecer de centro de simetría

– espectro con bandas de mayor intensidad de absorción corresponde al complejo tetraédrico

29

## Ejercicios Tema 8. Características de los Metales de Transición

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  $\text{Fe} < \text{Ru} < \text{Os}$ ?

• **Solución:**

▪ a)  $I_2$  del cobre corresponde al proceso,  $\text{Cu}^+ : [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^9$   
– pérdida energía de canje

▪ b1)  $I_3$  del Mn corresponde al proceso,  $\text{Mn}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^5 \rightarrow \text{Mn}^{3+} : [\text{Ar}] 3d^4$   
– pérdida energía de canje

▪ b2)  $I_3$  del Fe corresponde al proceso,  $\text{Fe}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^6 \rightarrow \text{Fe}^{3+} : [\text{Ar}] 3d^5$   
– mayor energía de canje

▪ c) radio de los orbitales nd aumenta con el  $n^\circ$  cuántico principal (se hacen más externos)

– solapamiento orbitales d sigue la secuencia:  $3d < 4d < 5d$

– el enlace metal-metal se hace más fuerte al descender en el grupo

30