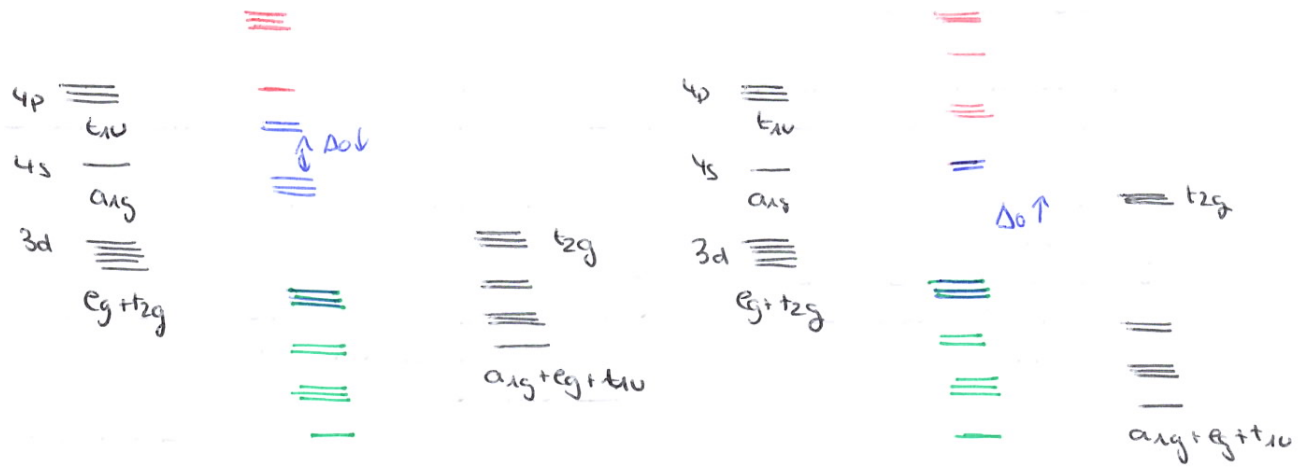


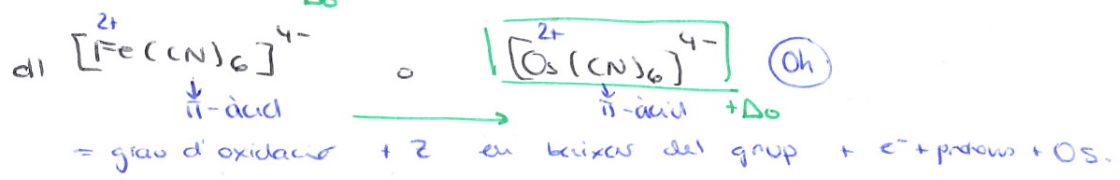
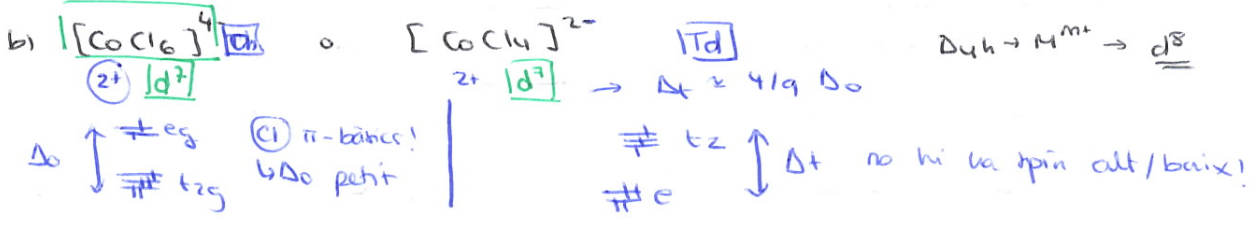
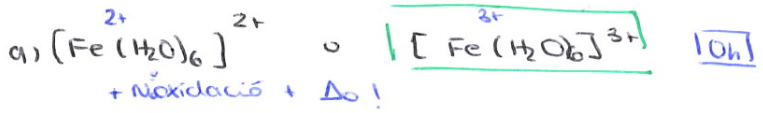
# PROBLEMES T1

1.4. Es mostren diagrames de 2 complexos Oh.

a) completeu diagrames, simetria i característiques de cada OM.



1.3. Des parells indiqueu quin presenta valor + gran de desdoblament d'orb. d'

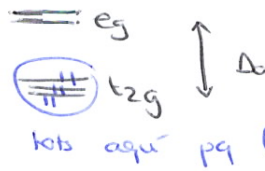
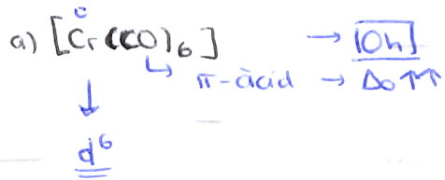


+ grau d'oxidació + Δo  
 ≠ geometria Oh/Td + Δo (-Δo)  
 Δo (πbànic) < Δo (σdonador) < Δo (πàcid)  
 = període = grau + recar + Δo

1.1. Geometria de coordinació i determineu la conf. e<sup>-</sup>

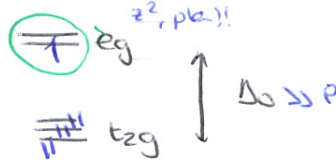
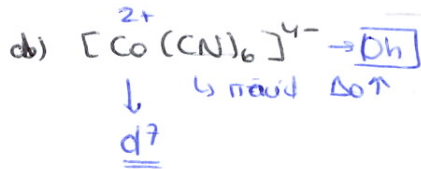
$(t_{2g})^x (e_g)^y$  o  $(e)^x (t_2)^y$  : el n<sup>o</sup> desaparellats. Camp dels

ligands intens / feble:



→ diamagnètic!

tots aquí p<sub>q</sub> (CO) provoca  $\Delta_0 \uparrow \uparrow$

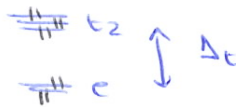
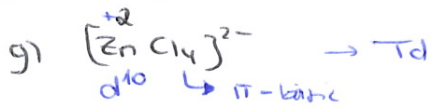


no és en Oh perfecte!!  
Pèrdua de simetria.

S'allarga i passem

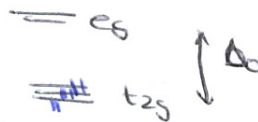
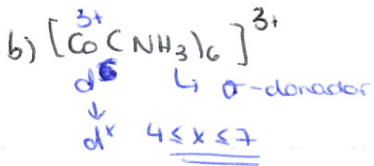
a "J.T." →  $[D_{4h}]$

John Teller també passa amb 3.



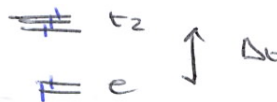
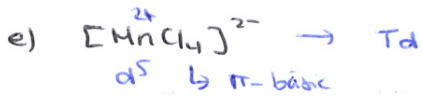
$d^{10}$

$Td$  resta ( $m^2$ )

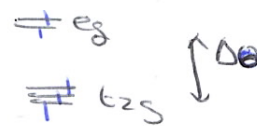
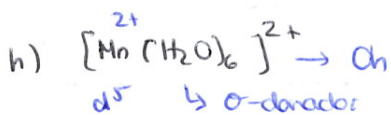


\*  $Co^{3+}$  no és el mínim grau d'oxidació!!

$\Delta_0$  intermedià  $\rightarrow P$  p<sub>q</sub> mínim  $Co^{3+}$  ;  $\sigma$ -donador!

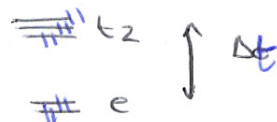
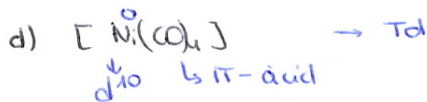
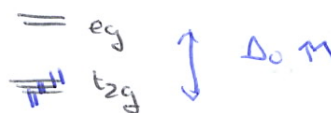
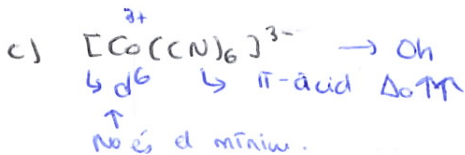


$S_T = 5/2$



$\Delta_0 \gg P$  Grau d'oxidació baix!

$\Delta_0$  petit!!  $S_T = 5/2$



Diamagnètic

1.6 Escriure la configuració electrònica i deduir el terme d'estat fonamental.

a)  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  →  $[\text{Oh}]$  =  $e_g$  ↑  $\Delta_o$   $t_{2g}$  ↓  $\Delta_o$   
 $d^6$  ←  $\sigma$ -donador  
 Spin baix pq és el Rh (justat)  
 $\Delta_o$  Atou petit!  $\Delta_o \uparrow$   $S_T = 0$   
 → 1 manera x distribuir.  $d = 2S_T + 1 = 1$   
 →  $1A_{1g}$

b)  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  →  $[\text{Oh}]$  =  $e_g$  ↑  $\Delta_o$   $t_{2g}$  ↓  $\Delta_o$   
 $d^1$  ←  $\sigma$ -donador  
 no manté pq no té rep!  
 $S_T = 1/2$   
 $d = 2$   
 → 3 maneres:  $2T_{2g}$

c)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  →  $[\text{Oh}]$  =  $e_g$  ↑  $\Delta_o$   $t_{2g}$  ↓  $\Delta_o$   
 $d^5$  Spin alt!  
 Spin alt! (Tho ha de dir)  
 $\text{Fe}^{3+}$  grau d'oxidació mínim  
 $\Delta_o \uparrow$  i  $\sigma$ -intermig  
 $S_T = 5/2$  →  $d = 6$  sextuplet!!  
 1 manera x canviar-ho!!  
 $6A_{1g}$

d)  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  →  $[\text{Oh}]$  =  $e_g$  ↑  $\Delta_o$   $t_{2g}$  ↓  $\Delta_o$   
 $d^5$  mínim  $\Delta_o$  petit!!  
 $S_T = 5/2$  →  $d = 6$  sextuplet!!  
 1 manera x canviar-ho!!  
 $6A_{1g}$

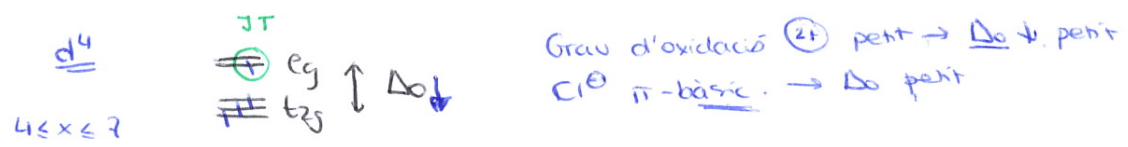
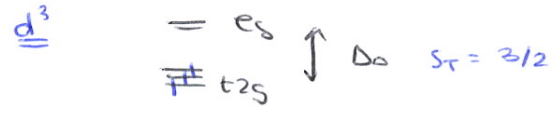
e)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  →  $[\text{Oh}]$  =  $e_g$  ↑  $\Delta_o$   $t_{2g}$  ↓  $\Delta_o$   
 $d^8$   
 $S_T = 1$   $d = 3$   
 1 manera! →  $1A_{1g}$

f)  $[\text{Ni}(\text{L})_6]^{3+}$  →  $[\text{Oh}]$  =  $e_g$  ↑  $\Delta_o$   $t_{2g}$  ↓  $\Delta_o$   
 $d^3$   $\text{L}$  mercedentat i neutre  
 distorsió!! "J.T."  
 $\Delta_o \uparrow \uparrow$

1.2.  $\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  es troben Oh  $\text{CrCl}_6$  amb 6 d ( $\text{Cr}-\text{Cl}$ ) = 2,36 Å "CrCl<sub>6</sub><sup>3-</sup>"  
 $\text{Na}_2\text{CrCl}_4$  es troben Oh aretes | 4 d ( $\text{Cr}-\text{Cl}$ ) = 2,44 Å "CrCl<sub>6</sub><sup>4-</sup>"  
 2 d ( $\text{Cr}-\text{Cl}$ ) = 2,90 Å

Proposeu conf's. e<sup>-</sup> Cr i expliqueu:

diferència grau d'oxidació Cr! → Cr<sup>3+</sup>: d<sup>3</sup> { Oh!!  
 ↳ Cr<sup>2+</sup>: d<sup>4</sup>



Hi ha una deformació de la geometria! ≠ distàncies axials/equatorials!  
 En aquest cas s'allarga!!

1.5. Ligand macrocíclic i neutre i tetradentat forma un complex vermell diamagnètic de  $Ni^{2+}$  sinó de color violeta i  $2e^-$  desaparellats!!

a)  $Ni^{2+}$  + Ligand



x-donador!  
NC=4

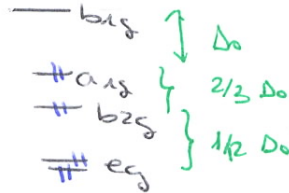


→ debilitat coordinant: mai actiu com a ligand (oparebé)

+  $ClO_4^- \rightarrow$  diamagnètic i vermell  $[Ni(L)]^{2+} 2ClO_4^- \Rightarrow \underline{D_{4h}}$

b) +  $SCN^- \rightarrow$   $2e^-$  desaparellats i violeta

a)  $D_{4h}$  perquè el ligand és pla!



Diamagnètic!

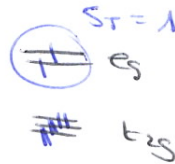
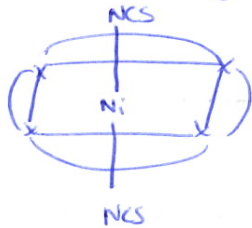
b) Té  $2e^-$  desaparellats!

Tiocianat és un bon ligand i es coordinarà

+ gran i més afus!  
 $S/N$  com que Ni  
 és piht i compacte  
 base + dura que S

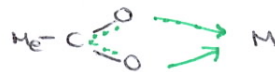


→ Oh



Paramagnètic

AP.1 L'acetat pot actuar com a lligand monodentat o bidentat. Quin té una menor  $\beta$ ?



El bidentat perquè hi ha una deslocalització electrònica, un sistema  $\pi$ , que comporta menys repulsió interelectrònica i major grau de covalència!

AP.2 A què es deu el color groc del  $\text{CrO}_4^{2-}$ ? I el violeta del  $\text{MnO}_4^-$ ?



No es deuen a bandes d-d! Perquè  $d^0$  està buit!

Tampoc a bandes  $M \rightarrow LTC$ . No hi ha  $e^-$  lliures.

LMTCT  $\text{O}^-$  p q  $\text{O}^{2-}$  té  $e^-$  orbital p plens.

AP.3  $[\text{ML}_n]^{q\pm}$ : àtom central. L: R-OH R-NH<sub>2</sub> R-SH

a) Què "L" provoca un major  $\Delta_0$ ? Creixent!

R-OH:  $\sigma$ -donador. No té orb d  $\rightarrow$   $\text{p} \rightarrow \text{d}$ ! Té 1 parell  $e^-$  lliure caràcter  $\pi$ -bàsic feble!

R-NH<sub>2</sub>:  $\sigma$ -donador. Només pot donar 1 parell  $e^-$ .

R-SH:  $\pi$ -àcid. Té orbitals d ~~plens~~ buits.

$\Delta_0$ : ROH < RNH<sub>2</sub> < RSH

$\text{p} \rightarrow \pi$  bàsic <  $\sigma$ -donador <  $\pi$ -àcid

b) Quin "L" produeix un valor de  $\beta$  més petit?

$\beta$ : R-SH < R-OH < R-NH<sub>2</sub>  
 orb. d                      orb. p                      no té  $e^-$  lliures.

+covalent

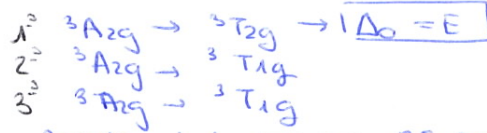
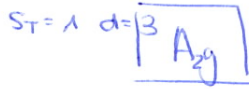
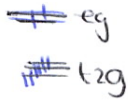
-X<sub>M</sub>



2.12. Els espectres  $e^-$  dels 3 complexos Oh de  $Ni^{2+}$  màxims absorció i  $B^1$ :

Complex	$1^3$ ( $cm^{-1}$ )	$2^3$ ( $cm^{-1}$ )	$3^3$ ( $cm^{-1}$ )	$B^1$ ( $cm^{-1}$ )
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10750	17500	28200	891
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8500	13800	25300	945
$[NiCl_6]^{4-}$	7200	11500	21900	763

$Ni^{2+}: d^8 \rightarrow DTS$



Bandes d-d: permeses RS SPIN.  
prohibides per RS Laporte!

b)  $\Delta_0$ ? De cada complex. Justifiqueu l'ordre dels L dins la sèrie espectroquímica:

$\Delta_0([Ni(NH_3)_6]^{2+}) = 10750 \text{ cm}^{-1} > \Delta_0(H_2O) = 8500 > \Delta_0(Cl^-) = 7200 \text{ cm}^{-1}$

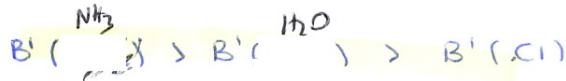
$\sigma$ -donador

$\sigma$ -donador

però componentible  
p q t<sup>2</sup> orb. p plens

$\pi$ -bàtic ↓ desestabilitzant  
orbitals d buits!

c) Establiu l'ordre dels L dins la sèrie nefelauxètica.



Si  $B^1 \downarrow$  ( $\beta \downarrow$ ) disminueix la repulsió interelectrònica degut a la deslocalització dels  $e^-$ . Augmenta el grau de carència.

2.13.  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  1 sola banda a  $11500 \text{ cm}^{-1}$ .

