

2.1. Expliqueu els  $\neq$  valors dels paràmetres de Racah,  $B'$ , dels ions:



$\text{Co}^{3+}: d^6 \rightarrow$  Mateix àtom central  $3d^6 \leftarrow \text{Co}^{3+}: d^6$

$\text{CN}^-: \pi\text{-àcid}$

$\text{NH}_3: \sigma\text{-donador}$

El valor de  $B'$  només depèn del lligand.  $\sigma\text{-donador}$  no tenen sistema  $\pi$  i  $e^-$  no es poden deslocalitzar pel sistema  $\pi$ .

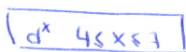
En canvi els  $\pi\text{-àcids}$  tenen l'efecte de la retrodonació, que afavoreix la desdorsatització electrònica.

$B'(\text{CN}^-) < B'(\text{NH}_3)$  per l'efecte nefelauxètic. ✓

2.2. Expliqueu per què el  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  és incolor i, en canvi, el  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  és blau?

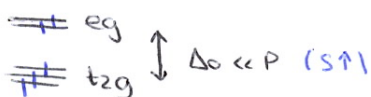
$\text{Fe}^{3+}: d^5 \rightarrow \text{Oh}$

$\text{F}^-: \pi\text{-bàsic } \Delta_0 \downarrow$



$\text{Co}^{3+}: d^6 \rightarrow \text{Oh}$

$\text{F}^-: \pi\text{-bàsic } \Delta_0 \downarrow$



Terme EF:  $6A_{1g}$

$S=5/2$

$d=6$

$6A_{1g}$

$6A_{1g} \rightarrow$  No hi ha transicions permeses per RS spin!!

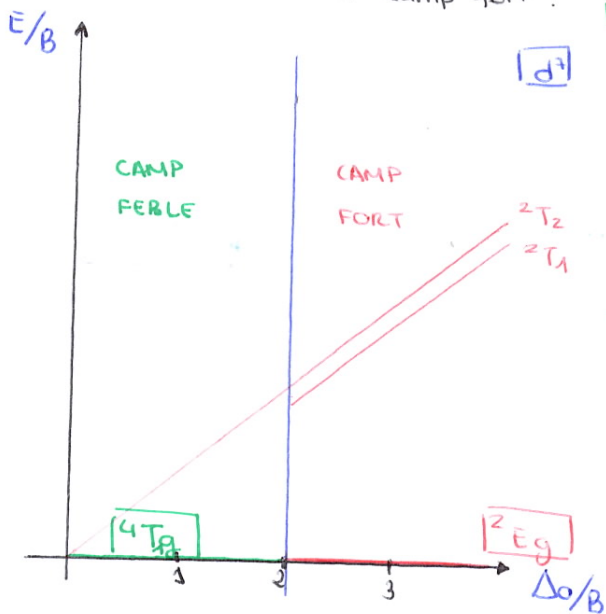
\* TEF:  $5T_{1g}$

$S=2$

$d=5$

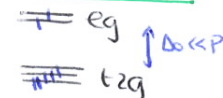
$5T_{1g} \rightarrow 5E_g$   $E \sim d$  transició d-d (UV-Visible)

2.4. Figura 2. Diagrama de Tanabe-Sugano  
 b) Diagrama dividit en dues parts? c) Estats excitats  $\xrightarrow{h\nu}$  EF camp fort?



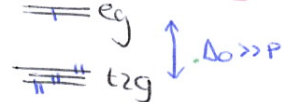
$d^7$  camp Oh. a) Col·loqueu les llegendes: Assenyalau la @ EF en cada cas?

**CAMP FERBLE**



$S_T = 3/2$   
 $d = 4 T_g$

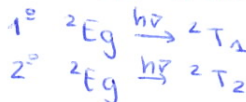
**CAMP FORT**



$S_T = 1/2$   
 $d = 2 E_g$

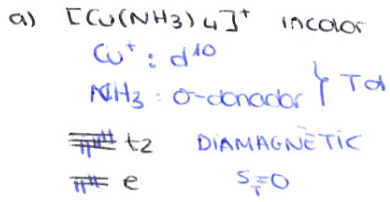
Deformació Jahn-Teller Axial ( $e_g$ )

d) Transicions d-d:

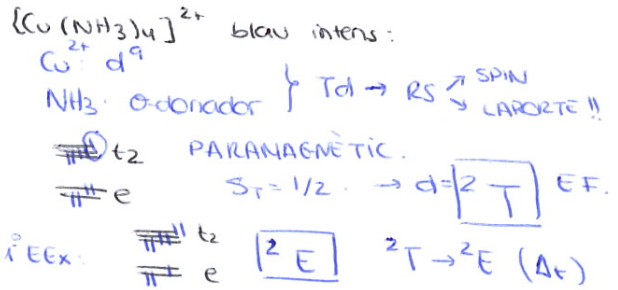




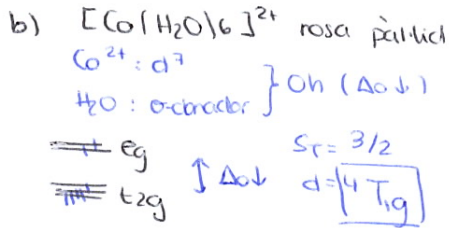
2.5. Complexos d'elements de transició són de colors intensos, hi ha casos que no ho són. Per a cadascuna d'aquestes parelles doneu alguna raó que expliqui la diferent intensitat del color:



No té bandes d-d: INCOLOR.

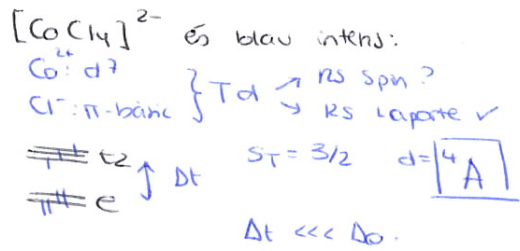


Té una transició d-d!  $E \approx$  <sup>centenes?</sup> ~~dezenes~~  $\rightarrow$  visible. (Laporte!)



$1^{\circ}$   $4T_g \rightarrow 4T_{2g}$  } Transició d-d  
 $2^{\circ}$   $4T_{1g} \rightarrow 4T_{1g}$  } Permeses RS Spin.

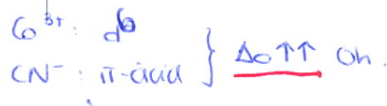
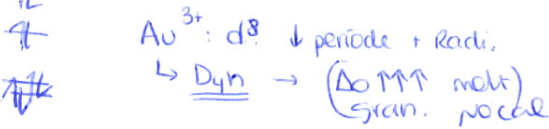
$E \approx$  ~~dezenes~~  $\rightarrow$  intenses. PÀLLID: prohibida RS Laporte.



$\Delta_t \ll \Delta_o$ . INTENS perquè RS Laporte.

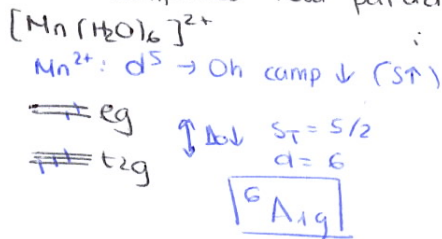
**LMCT**

c)  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  i  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  sòlids blancs amb catòns incolor:

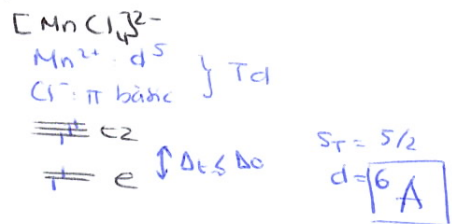


Fàcil del visible. Molts intenses. Absorbir UV  $\rightarrow$  són blancs!!

d)  $\text{Mn}^{2+}$  complexos rosa pàl·lid amb  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ :



No hi ha més bandes d-d perquè per SPIN!!



No hi ha bandes!  
 Permeses SPIN però Laporte ( $\approx \checkmark$ )

Tenen el mateix valor de  $\Delta_x$  encara que són Oh i Td.  $\rightarrow$  PÀLLIDS ?  
 NO!

2.6.  $[\text{FeF}_6]^{4-}$  absorbeix a  $6990$  i  $10660 \text{ cm}^{-1}$  ;  
 $[\text{CoF}_6]^{3-}$  " "  $10200$  i  $14500 \text{ cm}^{-1}$

a) Quin té un  $\Delta_0$  més gran? = Ligand  $\rightarrow \pi$ -bàsic  $\rightarrow \Delta_0 \rightarrow \text{Ch.}$   
 $\text{Fe}^{2+} : d^6$   $[\text{Co}^{3+} : d^6]$   
 $\begin{array}{c} \text{---} \text{ } e_g \\ \text{---} \text{ } t_{2g} \end{array} \uparrow \Delta_0 \ll P \quad s_r = 2 \quad \boxed{^5T_{2g}} \quad \begin{array}{c} \text{---} \text{ } e_g \\ \text{---} \text{ } t_{2g} \end{array} \uparrow \Delta_0 \ll P$

Els 2 són de camp feble (spin alt).  $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g, \boxed{\Delta_0!}$

$\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$  Té un  $\Delta_0$  major perquè té un grau d'oxidació major!!

b) Quantes bandes permeses per spin cal preveure?

$^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g (\Delta_0)$  Només 1 banda d-d permesa per la  
 RS spin!  $\boxed{E = \Delta_0}$  perquè és la bisectriu!

c) Com s'explica l'existència de 2 bandes en cada espectre?

La primera banda es deu a la transició d-d.

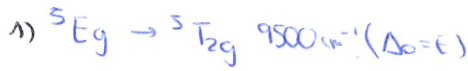
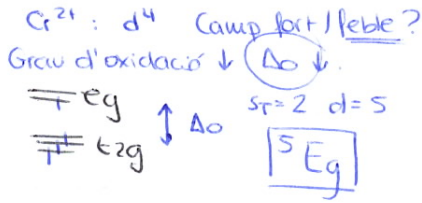
L'altra banda a la transferència de càrrega  $L \rightarrow M^{n+}$   $\boxed{\text{LMCT}}$  ✓✓



2.7. Solucions aquoses ions  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  i  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , bandes al visible:

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- 1)  $9500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 2,0 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
  - 2)  $14000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 5,2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )

(=L)



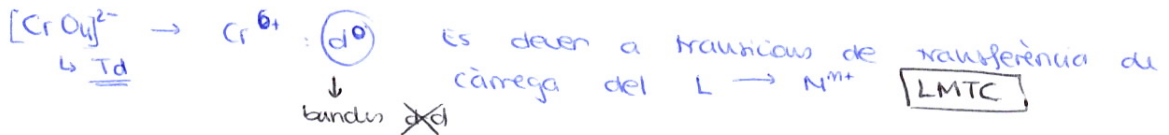
Hi ha 2 bandes!! Tenim  $1e^-$  en 2 orbitals  $\neq$ . Oh es distorsiona molt (axial). Dèficit de simetria. Oh  $\rightarrow$  D<sub>4h</sub>. Distorsió Jahn-Teller.



c) ~~També~~ podríem observar un canvi de banda  $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  degut a l'oxidació.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  al cap del temps!!  $\rightarrow 24600 \text{ cm}^{-1}$  ( $24600 \text{ cm}^{-1}$ ).

Mente que una solució de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  presenta només una banda a  $24881 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 4975 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

$\hookrightarrow$   $\epsilon$  TT bandes molt intenses.



2.8. Explica el següent ordre d'energia observat en les bandes de transferència de càrrega:  $[\text{CoI}_4]^- < [\text{CoBr}_4]^- < [\text{CoCl}_4]^-$   $\text{Co}^{3+} : d^6$   $\Delta_o \downarrow$   $\pi$ -bàndes tot!!

Noves canviem els lligands!

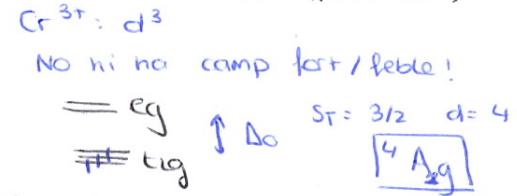


Té orbitals plens! No poden acceptar més  $e^-$ !  $\boxed{\text{TC}}$   $\checkmark$

Ha de ser TC del  $L \rightarrow M$

LMCT  $|X|^\ominus \rightarrow M^{n+}$  Si  $M^{n+}$  està captant  $pe^-$  és com si es reduís (parcialment),  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ .

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , bandes al visible:
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- 1)  $17400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 13,3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
  - 2)  $24600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 15,3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
  - 3)  $37800 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 4,0 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )



- 1)  $4 A_{1g} \rightarrow 4 T_{2g}$  ( $\Delta_o = \epsilon$ )  $17400 \text{ cm}^{-1}$
  - 2)  $4 A_{1g} \rightarrow 4 T_{1g}$   $24600 \text{ cm}^{-1}$
  - 3)  $4 A_{1g} \rightarrow 4 T_{1g}$   $37800 \text{ cm}^{-1}$
- $\downarrow + \epsilon$

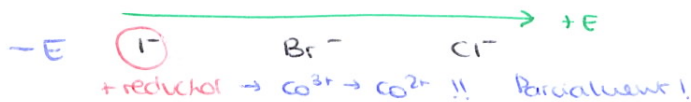
Bandes d-d

2.9. Expliqueu perquè les bandes d-d dels iom  $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  es desplacen molt poc en variar el X, i en canvi les de transferència de càrrega ho fan molt.  $\text{Co}^{3+} : d^6$

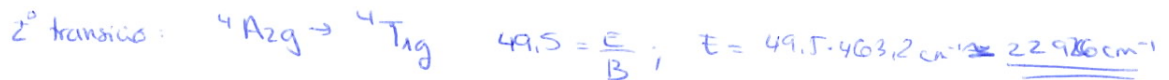
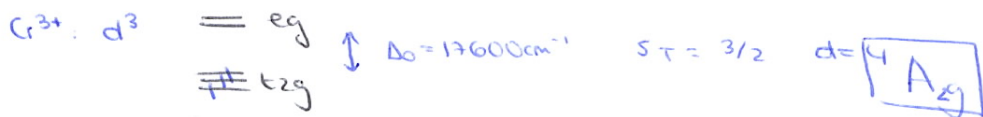
d-d DTS d'un  $d^6$ . E transició depèn  $\Delta_0, B.$

$\Delta_0$ : tots els  $\text{X}^-$  són  $\pi$ -bàsic, zona molt petita de la sèrie espectro química.  $\Delta_0 \downarrow$ .

L-MTC: Com + reductors més transferència de càrrega  $\downarrow E$ .



2.10. Sabent que el complex  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   $\Delta_0 = 17600 \text{ cm}^{-1}$  i  $B' = 695 \text{ cm}^{-1}$  predigues l'E de les dues primeres transicions permeses per l'spin.

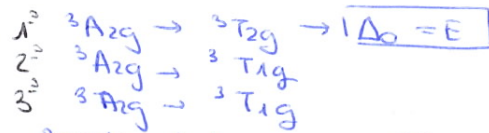
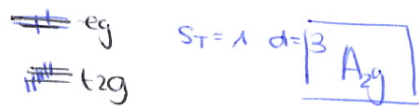


$$B = \frac{E}{38} = \frac{17600 \text{ cm}^{-1}}{38} = 463,2 \text{ cm}^{-1}$$

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

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

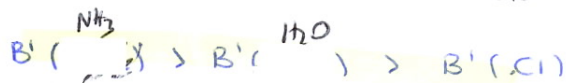
$\sigma$ -donador

$\sigma$ -donador

però componentibàtic  
p q t<sup>e</sup> orb. p plens

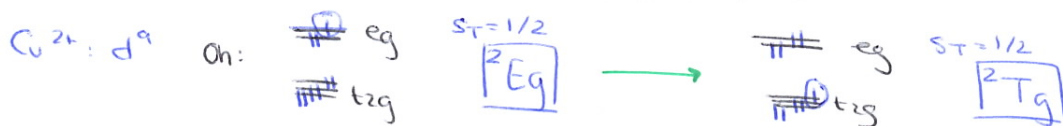
$\pi$ -bàtic  $\downarrow$  desestabilitat  
orbitals d buits!

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



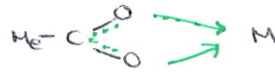
Si  $B^1 \downarrow (\beta \downarrow)$  disminueix la repulsió interelectrònica degut a la deslocalització dels  $e^-$ . Augmenta el grau de covalència.

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



${}^2E_g \rightarrow {}^2T_g \quad ? \Delta_0 = E = 11500 \text{ cm}^{-1}$

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.  
 $\boxed{LMTCT}$  Sí pq  $\text{O}^{2-}$  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  $\Delta_o$ ? Creixent!

R-OH:  $\sigma$ -donador. No té orb d  $\rightarrow$  (P) sí! 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.

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

②  $\pi$  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>σ</sub>