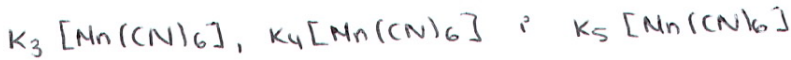
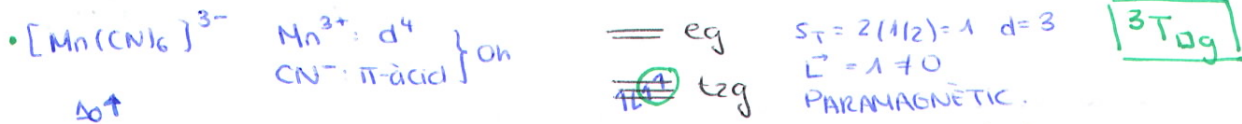


# - PROBLEMES T3 -

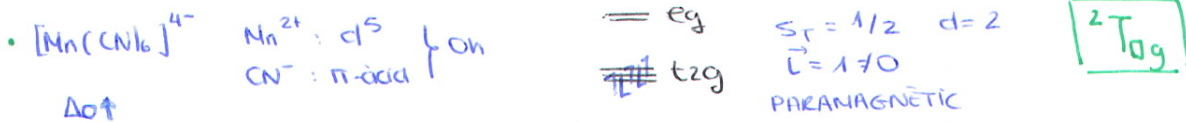
3.1. El manganès forma amb el cianur els compostos de coordinació següents:



- a) Podrien distingir-se aquests compostos segons el seu comportament magnètic?
- b) Tenen tots el mateix valor de  $\Delta_0$ ?
- c) Presentarà algun d'aquests compostos distorsió respecte a la geometria Oh?



- a)  $\mu_{ef} \neq \mu_{s-only}$ . No compleix la llei de Curie (T).
- b) NO! A més grau d'oxidació major  $\Delta_0$  ( $\Delta_0$  Dq)
- c) Sí, presentarà una distorsió cònica ( $2e^-$  solts).

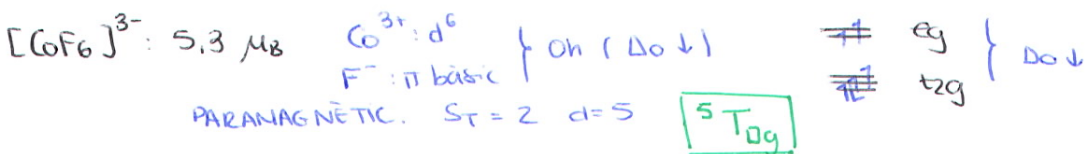


- a)  $\mu_{ef} \neq \mu_{s-only}$ . No compleix la llei de Curie (T).
- b) Presenta un  $\Delta_0$  més petit que  $Mn^{3+}$ .
- c) Sí, distorsió cònica:  $(dx^2-y^2, dx^2, dy^2) \rightarrow t_{2g}$ .

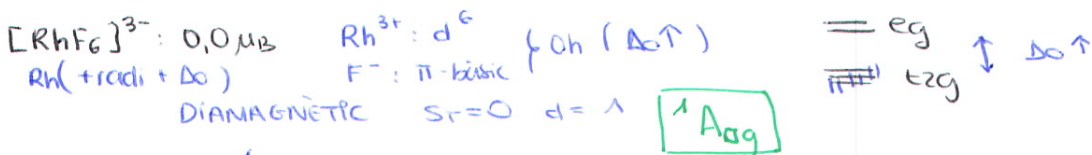


- a)  $\mu_{ef} \neq \mu_{s-only} = \sqrt{n(n+2)}$  NO! perquè  $\vec{S} = 0$  singlet!  $\mu_{ef} = 0$  No compleix la llei de Curie.  **$\vec{J} = 0$**
- b)  $\Delta_0$  + petit (- grau d'oxidació)
- c) No presenta distorsió respecte l'Oh.

3.2. Justifiqueu els següents valors: dels moments magnètics ( $\mu$ ):

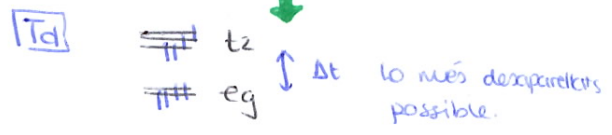
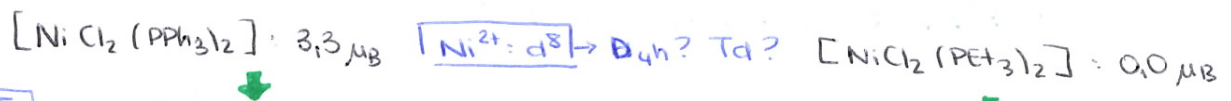


$\mu_{ef} \neq \mu_{s-only} = \sqrt{4(6)} = \sqrt{24} \mu_B \approx 4,9 \mu_B \neq 5,3 \mu_B$   
No compleix la llei de Curie.



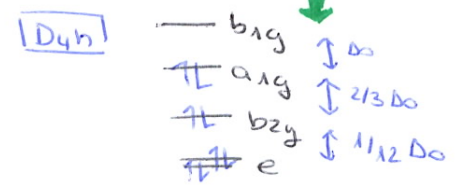
$\mu_{ef} \neq \mu_{s-only} = 0 \rightarrow \vec{J} = 0$  ( $S = 0$ ). No compleix la llei de Curie.  
(Pq és diamagnètic)

~~X<sub>4</sub>(T)~~



PARAMAGNÈTIC.  
 $S_T = 1$   $d = 3$   $[^3T]$   $L = 1$

$\mu_{ef} \neq \mu_{s-only} = \sqrt{2(4)} = \sqrt{8} \mu_B = 2,8 \mu_B \neq \mu_{ef}$



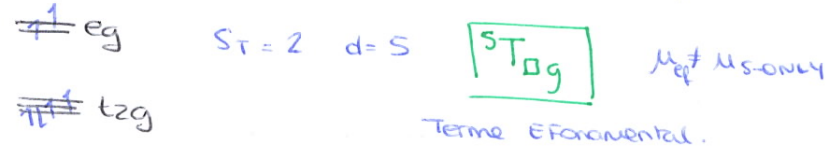
DIAMAGNÈTIC.  $S_T = 0$   $d = 1$   
 $\mu_{ef} \neq \mu_{s=0} = 0!$   $[^1A]$

3.3. Si un complex Oh de  $Fe^{2+}$  té una  $\chi_M \uparrow \uparrow$ , quin n'és el terme fonamental?

Quines transicions permesses per l'espín cal esperar?



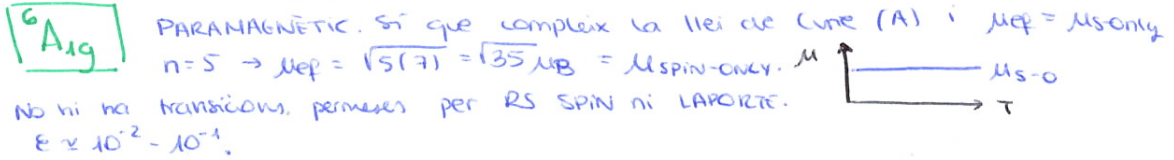
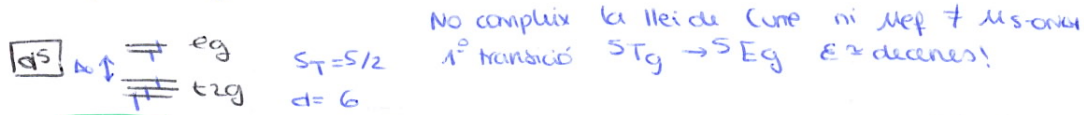
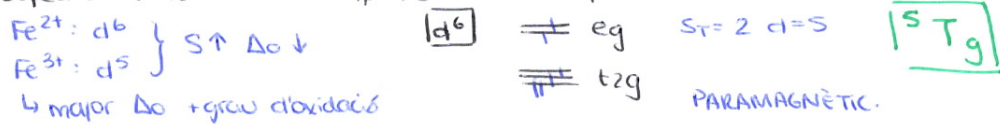
Si  $\chi_M \uparrow \uparrow$   $\mu_{ef} \uparrow \uparrow \rightarrow$  PARAMAGNÈTIC! Camp feble !!



Transicions permesses per spin: DTS  $^5T_g \rightarrow ^5E_g$   $E \approx$  degeneres!

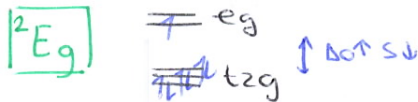
3.6. Establiu les diferències que cal preveure entre:

a) Espectres visibles de complexos Oh d'espín alt de Fe<sup>2+</sup> i de Fe<sup>3+</sup>:



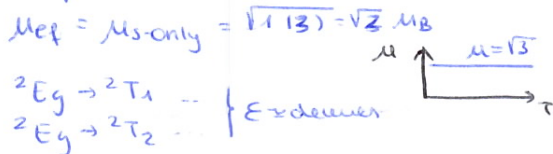
b) Els comportaments magnètics de complexos Oh de Co<sup>2+</sup> d'espín alt i baix?

Co<sup>2+</sup>  $d^7$  CAMP FORT ( $\Delta_o \gg P$ )  
 Spin baix



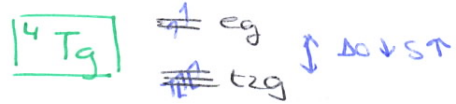
PARAMAGNÈTIC.  $S_T = 1/2 \quad d = 2$

Si que complexa Curie (F).



CAMP FEBLE ( $\Delta_o \ll P$ )

Spin alt



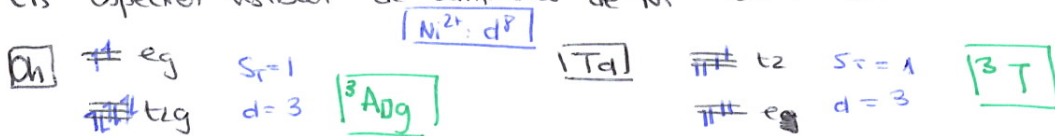
PARAMAGNÈTIC.  $S_T = 3/2 \quad d = 4$

No complexa Curie (T).

$\mu_{ef} \neq \mu_{s-only}$ .

No hi ha més transicions (RS Spin)

c) Els espectres visibles de complexos de Ni<sup>2+</sup> Oh i Td?

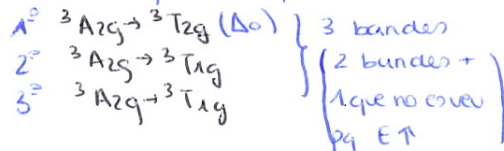


PARAMAGNÈTIC

Complexa Curie (A) i

$\mu_{ef} = \mu_{s-only} = \sqrt{2(4)} = \sqrt{8} \mu_B$

Transicions permeses per RS Spin:



$E \approx$  decenes.

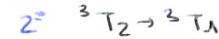
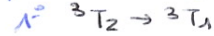


PARAMAGNÈTIC.

No complexa Curie.  $\mu_{ef} \neq \mu_{s-only}$

Transicions permeses per RS Spin i

parcialment per Laporte:



$E \approx$  decenes  $\rightarrow E_{Oh}$  pq està Td  
 permesa per Laporte!!

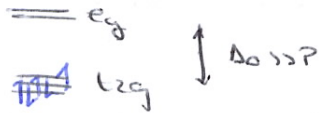
$E (A, B, C). \Delta_o > \Delta_t.$



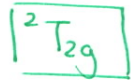
3.10.  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{FeCl}_4]^{-}$   $\Rightarrow \mu_{\text{ef}} = 5,92 \mu_B$  Què pot dir-se sobre la geometria i estructura e- d'aquests complexos?



CAMP FORT

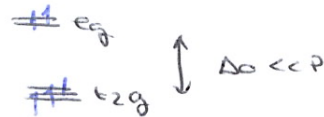


1e<sup>-</sup> desaparellat!  $S_T = 1/2$   
 $d = 2$



Es pot afirmar que són  $d^5$  de camp feble i spin alt!

CAMP FEBLE

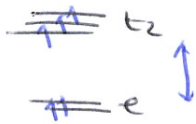


5e<sup>-</sup> desaparellats!  $S_T = 5/2$   
 $d = 6$



$\mu_M = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{5 \cdot 7} = \sqrt{35} \approx \underline{\underline{6}} \mu_B$

$\Downarrow$   
 $\boxed{\mu_{\text{ef}} = 5,92 \mu_B}$

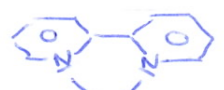
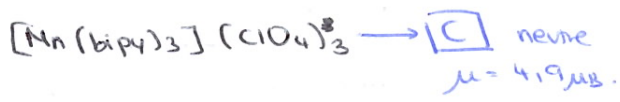
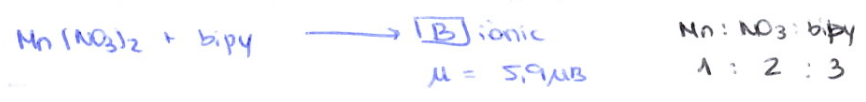
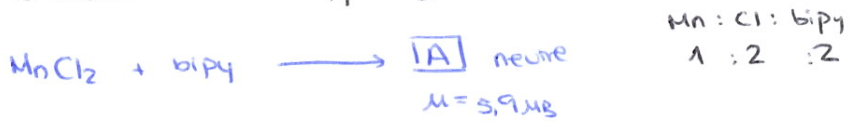


$\Delta_t$  molt petit  $S_T = 5/2 \rightarrow d = 6$

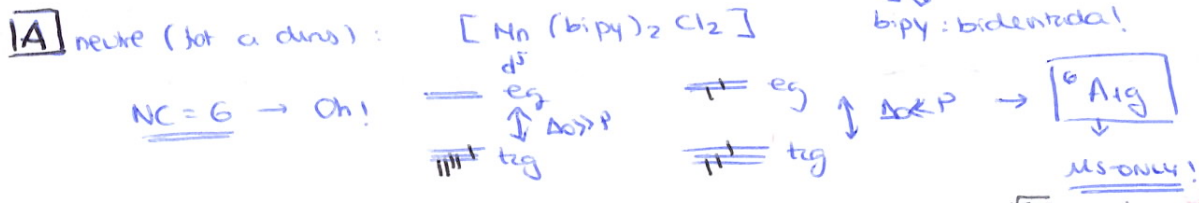


Complex Curie i  $\mu_{\text{spin-only}} (A) \Rightarrow \mu_{\text{ef}} = \mu_{\text{SO}} \approx \underline{\underline{6}} \mu_B$

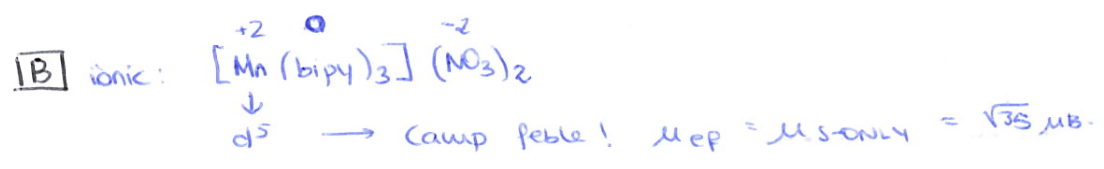
3.5. Per reacció del  $MnCl_2$  i bipy s'obté A (neutre) amb una relació molar  $MnCl_2 : bipy \rightarrow 1:2:2$ . Si es parteix de  $Mn(NO_3)_2$  s'obté B iònic en la relació és  $Mn : bipy : NO_3$  és  $1:3:2$ .



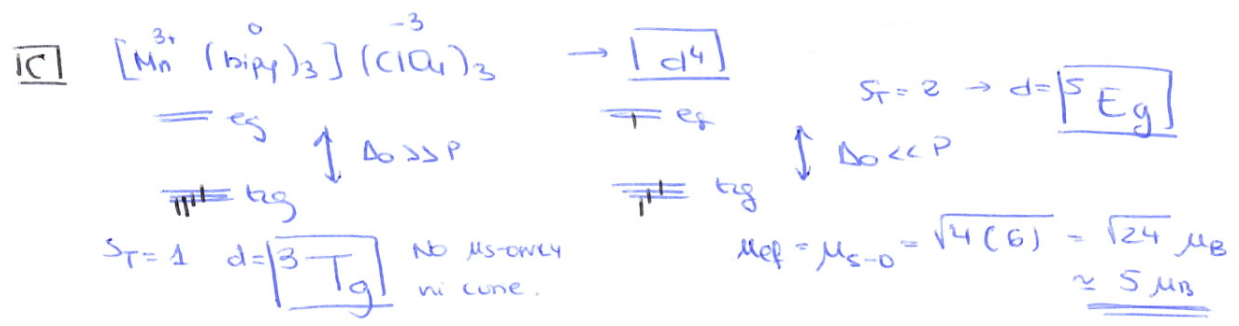
bipy: bidentada!



Es pot afirmar que és de camp feble!!



Com tots dos són de camp feble no hi ha distorsió ni JT ni rombicall



Com que és de camp feble compleix s-only i  $\mu_{ef} \approx 4,9 \mu_B$ . Té distorsió de Jahn-Teller (axial).  $Oh \rightarrow D_{4h}$ !

A i B Transicions d-d:  $[d^5]$

${}^6A_{1g} \rightarrow$  No hi ha bandes permeses RS spin! No hi ha d-d!  
 0 si hi ha  $\epsilon \ll \Delta$  petita.

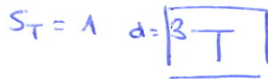
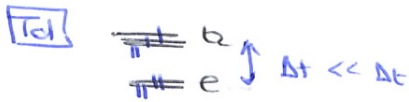
C Transicions d-d:  $[d^4]$



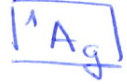
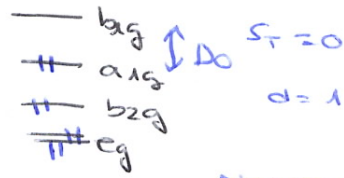


3.9. Per reacció entre  $\text{NiBr}_2$  i  $\text{PEtPh}_2$  s'obtenen uns cristalls verds de  
 $[\text{Ni}(\text{Br}_2)(\text{PEtPh}_2)_2]$   $\mu = 3,2 \mu_B$  verd  
 $[\text{Ni}(\text{Br}_2)(\text{PEtPh}_2)_2]$   $\mu = 0 \mu_B$  vermell  $\xrightarrow{\text{dió}}$   $\mu_{\text{ef}} = 2,69 \mu_B$

$\text{Ni}^{2+}$ :  $d^8$   $\text{NC} = 4 \rightarrow [\text{ML}_4]^{2+}$   $\text{Td} / \text{D}_4\text{h}$ ?



PARAMAGNÈTIC. NO S-ONLY.



DIAMAGNÈTIC!



Dissolució  ~~$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$~~

Equilibri  $\text{Td} \rightleftharpoons \text{D}_4\text{h}$  coexisteixen els  
 2 en dissolució.

★ b) Calculeu la  $K_{\text{equilibri}}$ ?

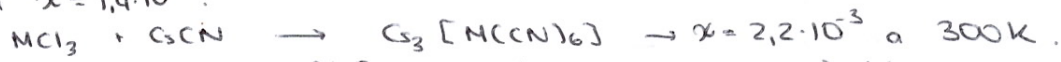
$$\begin{cases} x = \text{fracció del complex D}_{4\text{h}} \\ y = \text{fracció del complex Td} \end{cases} \quad x + y = 1$$

$$x \cdot \mu(\text{D}_{4\text{h}}) + y \cdot \mu(\text{Td}) = 1 \cdot \mu(\text{dió})$$

$$x \cdot 0 + 3,2 y = 2,69 \rightarrow y = \frac{2,69}{3,20} = 0,84 \rightarrow x = 0,16$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{D}_{4\text{h}}]}{[\text{Td}]} = \frac{0,16}{0,84} = \boxed{0,19} = K_{\text{eq}}$$

3.7. Un metall de transició forma un compost  $MCl_3$  que a  $T=300K$  té una  $\chi = 1,4 \cdot 10^{-2}$ .



Configuració? Canvi  $\chi$ ?  $MCl_3$  és oh en estat sòlid!

$\chi_{MT} = \frac{\mu_{eff}^2}{8}$  ;  $\mu_{eff1} = \sqrt{8\chi_{MT}} = 5,18 \mu_B \rightarrow \mu_{eff1}^2 = 33 \rightarrow n=5 e^-$   
 $\mu_{eff2} = \sqrt{8\chi_{MT}} = 2,3 \mu_B \rightarrow \mu_{eff2}^2 = 5,28 \rightarrow n=$

- a) Cl:  $\pi$ -bàsic  $\Delta_0 \ll P$
  - b) CN:  $\pi$ -àcid  $\Delta_0 \gg P$
- Canvi significatiu comp alt/baix!

$M^{3+}: d^x?$   $d^x$   $4 \leq x \leq 7$  segur!

$MCl_3$   $\neq$   $e_g$   $\neq$   $t_{2g}$   $\rightarrow$  complex  $\mu_{SONLY} = \sqrt{35} = 5,91 \mu_B \rightarrow$  (A)  
 També podem pensar que és un  $d^4$  però  $\mu = \sqrt{24}$ !

$d^5 \rightarrow [Fe^{3+}]$

$[M(CN)_6]^{3+} \rightarrow d^5$  CAMP FORT.  $S_T = 1/2$   $d = [3T_g]$  distribució nòrbica.  
 No complex Curie ni SONLY.

3.8. Un element de transició forma els compostos  $M(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  i  $M(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$  amb mes  $\chi_M$ , a  $300K$ , de  $1,04 \cdot 10^{-2}$  i  $0,62 \cdot 10^{-2}$ .

Proposeu les configuracions electròniques i de quin metall es tracta?

$\mu_{eff1}^2 = 8\chi_{M1}T = 24,96 \approx 24 = 4 \times 6 \rightarrow [n=4] e^-$  desparellats

$\mu_{eff2}^2 = 8\chi_{M2}T = 14,88 \approx 15 = 5 \times 3 \rightarrow [n=3] e^-$  desparellats.

1ª sèrie de trans.  
 Per s'ho (A) seria molt gran!

$M^{2+}: d^x \rightarrow 4e^-$  desparellats  $M^{3+}: d^x \rightarrow 3e^-$  desparellats.

Suposem (OH) Possibilitats:

- $d^4: M^{2+}$   $[Cr^{2+}]$  (Camp feble)
- $d^5: M^{2+}$   $[Mn^{2+}]$  (Camp feble)
- $d^3: M^{3+}$   $[Cr^{3+}]$  (Camp feble)
- $d^3: M^{3+}$   $[Mn^{3+}]$  (Camp feble)

Per tant, l'únic que ho complex és el  $Cr^{2+}$ , Oh, camp feble  $\rightarrow 4e^-$  desparellats.  
 $Cr^{3+}$ , Oh,  $3e^-$  desparellats.

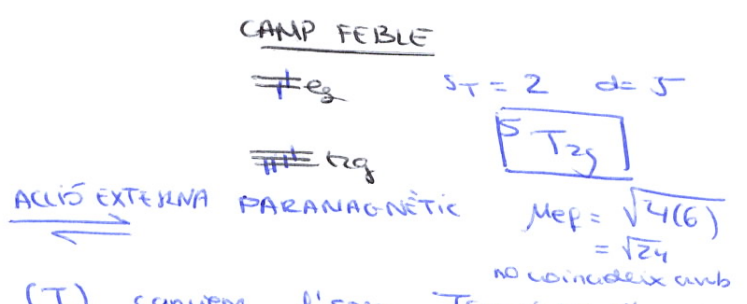
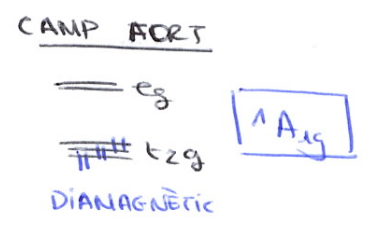
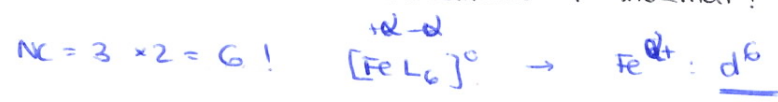
$Cr^{2+}: (t_{2g})^3 (e_g)^1$

$Cr^{3+}: (t_{2g})^3 (e_g)^0$

3.12. T ambient mostra  $0,19 \text{ g}$   $[\text{Fe}^{\text{II}} \text{HB}(\text{1-pirazolil})_3]_2$  pesa el mateix  
 en presència d'un  $\Delta \vec{H}$ .

$T = 449 \text{ K}$   $m = 0,21 \text{ g}$  a  $\Delta \vec{H}$

Tris (pirazolil) borat és monoaniónic i tridentat!

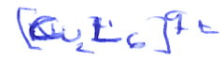
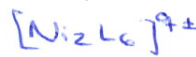
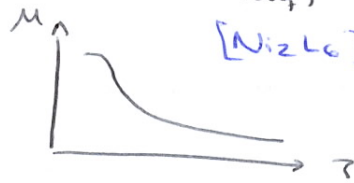
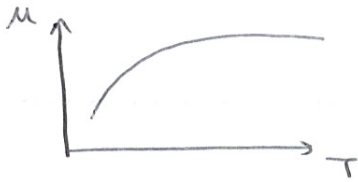


Amb una acció externa!! (T) canviem l'spin. Transició d'spin  
 passem d'un diamagnètic a un paramagnètic!

\*  $\Delta_m$  quasi igual a  $\vec{B}$ !



3.4.  $\mu(T)$  entre 2 i 300K.  $Ni^{2+}$  dinuclear (eq);  $Cu^{2+}$  dinuclear (dreta)

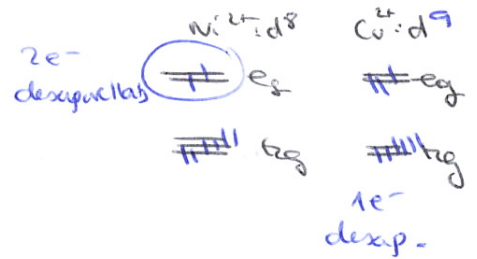


$Ni^{2+}$ :  $300K \rightarrow \mu \approx 4$  }  $S_T \downarrow T \mu \rightarrow 0 \quad S_T = 0$  ANTIFERROMAGNÈTIC  
 $2K \rightarrow \mu = 0$

$\mu = \sqrt{5} (k_B T)_{sol} = \sqrt{5} \cdot 2 (k_B T)_{Ni(300K)} = \sqrt{16} = 4 \mu_B$

$Cu^{2+}$ :  $300K \rightarrow \mu = 2,15$  } Paramagnètic  $\downarrow T \mu \uparrow$  FERROMAGNÈTIC  
 $2K \rightarrow \mu = 2,85$  }  $S_T =$

b) Decòriu S (2K)



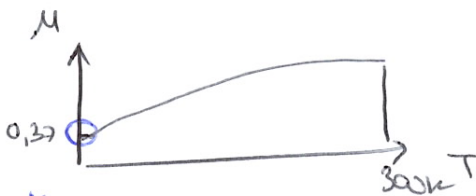
c) Corba dinuclear  $Cu^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  antiferrromagnètic,  $\mu(2K)$ ?

$Cu^{2+} - L_{pont} - Ni^{2+}$  ANTIFERROMAGNÈTIC. No sena ferrromagnètic?

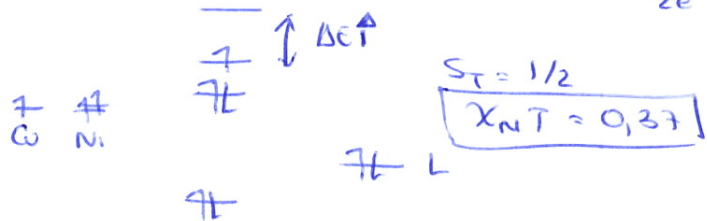
Tambènt (300K) com si estiguessin sols:  $(\chi_{MT})_{300K} = (\chi_{MT})_{Cu^{2+}} + (\chi_{MT})_{Ni^{2+}}$

$(\chi_{MT})_{300K} = 1,37$

a 0K  $S_T = 1/2$ .



Nei arriba a 0!!



3.11 Dels 3 compostos següents, quin podria presentar una transició d'spin i quins podrien donar un comportament antiferromagnètic:



Be perquè és Oh i  $d^x$   $4 < x < 7$ .

$^6A_{1g}$

CAMP FORT  
 $\Delta_{oct} \gg P$   
 $S_T = 0$   
 DIAMAGNÈTIC

CAMP FEBLE  
 $\Delta_{oct} \ll P$   
 $S_T = 2$   
 PARAMAGNÈTIC!

$^5T_{2g}$

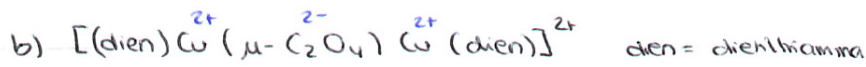
Acció externa

SPIN BAIX



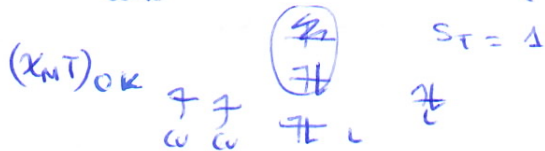
SPIN ALT

Podríem tenir una transició d'spin!!  
 Per mitjà d'una acció externa!

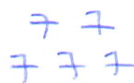
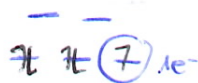
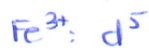
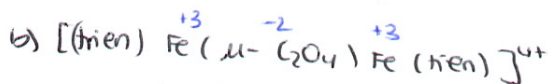


$\mu_{eff} = \mu_{s\text{-only}}$  ;  $\chi_{MT} = \frac{1(3)}{8} = 0,375$

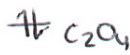
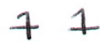
$(\chi_{MT})_{300K} = \sum \chi_{MT} = 2 \cdot (\chi_{MT})_{Cu} = 0,75 \rightarrow \mu = \sqrt{8 \cdot 0,75} = \sqrt{6} = 2,45$



Acoblament ANTI FERROMAGNÈTIC.  
 Solapament ~~de~~ efectiu Super.



$5e^-$



Antiferro !!

