

Ampliación de Química Inorgánica (IA-24)

Tema 6: Espectroscopía Electrónica

1.- El complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tiene una banda de absorción desdoblada a 1000 nm. Utilizando el diagrama de Tanabe-Sugano correspondiente explica el origen de esta absorción y a qué se debe e desdoblamiento.

2.- La absorción más intensa del espectro visible del $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ es a 24.900 cm^{-1} , y tiene un coeficiente de absorción molar de $0.038 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. ¿Cuál es la concentración de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ necesaria para dar una absorbancia de 0.1 en una celda de 1.00 cm?

3.- El espectro de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ muestra tres absorciones, con dos de las señales desdobladas (ver fotocopias entregadas en clase). Haciendo uso del correspondiente diagrama de T-S estimad el valor de Δ_0 y explicad de forma razonada la existencia de los desdoblamientos.

4.- A partir de los siguientes datos, calculad Δ_0 para los siguientes complejos (datos en cm^{-1}):

- $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, bandas a 23.600 y 17.400.
- $[\text{Ti}(\text{NCS})_6]^{3+}$, banda desdoblada a 18.400.
- $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, tres bandas a 11.200, 18.350 y 29.000.
- $[\text{VF}_6]^{3-}$, bandas a 14.800, 23.250 (calculad B para este ión)

5.- Los complejos $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ y $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ muestran dos y una banda de transferencia de carga respectivamente. En el primero las dos bandas aparecen a 600 y 270 nm. Calculad Δ_0 para $[\text{IrBr}_6]^{2-}$.

6.- El complejo lineal $[\text{NiO}_2]^{2-}$, presenta dos bandas de absorción muy débiles a 9.000 y 16.000 cm^{-1} . Construid un modelo de desdoblamiento orbital (según el modelo de solapamiento orbital) y justificad la existencia de las dos bandas. ¿Cabe esperar algún desdoblamiento en alguna de ellas? Calculad de forma aproximada los valores de $e\sigma$ y $e\pi$.

7.- El complejo CoCl_4^{2-} muestra dos bandas de absorción a 3.000 y 8.000 cm^{-1} . Calcula B y Δ_0 para este complejo.

8.- Explicad las diferencias entre el número de bandas de absorción previsible en los complejos $[\text{CoF}_6]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$.

9.- El complejo diamagnético NiL_4^{n-} ($\text{L} = \text{CO}$ ó CN^- ; $n = 0$ ó 2) presenta una banda en el IR. Determinar el número de bandas en el espectro UV-Vis. Asignar estas bandas a los correspondientes valores de $e\sigma$. ¿De cuál de los dos complejos se trata?

10.- A partir de una disolución de V^{2+} se intenta aislar un complejo con un ligando algo oxidante. El espectro de la disolución resultante presenta bandas de absorción a 12.300, 18.500 y 27.900 cm^{-1} . Indicar si el V^{2+} se ha oxidado. Admitiendo que el complejo sea octaédrico calcular Δ_0 y B'

12.- Las siguientes bandas se observan para el espectro UV-vis. del complejo $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$: 264, 310 y 378 nm, siendo una de ellas de transferencia de carga. Determina los valores de Δ_0 y B explicando mediante un diagrama de orbitales moleculares cuál es el origen de la aparición de la banda TC.

13.- En las reducciones de permanganato de potasio a $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se observa una disminución de la intensidad del color. Si al producto reducido le añadimos un exceso de NaCN, se observa que el color de la muestra vuelve a ser intenso. Explica a qué son debidos estos efectos apoyándote en diagramas de orbitales. ¿Cuántas bandas deberemos esperar para cada uno de estos compuestos?