



Insegnamento di Chimica Generale

083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



# Esercizi sui Complessi Metallici

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC “Giulio Natta”

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/education/general-chemistry-exercises/>



## Esercizi 1-3

1. Indicare il numero di coordinazione del metallo e il numero di ossidazione nel complesso  $\text{Na}_2[\text{CdCl}_4]$ .

- a) 6, +2      b) 4, +2      c) 2, +4      d) 6, +4      e) 4, +4

2. Indicare e il numero di coordinazione del metallo e il numero di ossidazione nel complesso  $\text{K}_3[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ .

- a) 3, +3      b) 6, +6      c) 3, 0      d) 3, +6      e) 6, +3

3. Quali sono le geometrie per i seguenti due complessi?

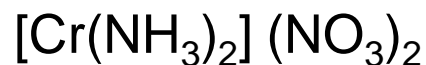
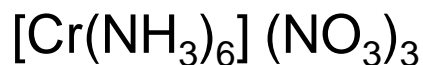
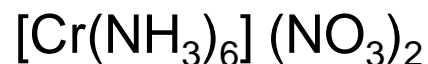
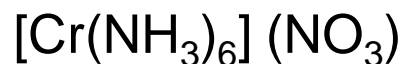


- a) tetraedrico, lineare    b) trigonale piramidale, angolato    c) tetraedrico, angolato  
d) trigonale piramidale, lineare      e) ottaedrico, tetraedrico

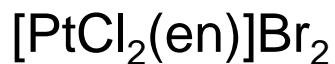
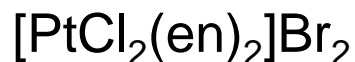
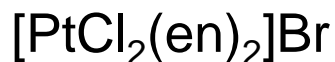


## Esercizi 4-5

4. Quale delle seguenti formule è quella corretta per il nitrato di esaamminocromo(III), usando le parentesi quadre per indicare la sfera di coordinazione?



5. Quale delle seguenti formule è quella corretta per il bromuro di diclorobis (etilendiammino)platino(IV)?





## Esercizi 6-7

6. I leganti polidentati possono variare nel numero di posizioni di coordinazione che occupano. Nel seguente composto, identificare il legante polidentato presente e indicare il probabile numero di posizioni di coordinazione che occupa:  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}$

$\text{H}_2\text{O}$ , 1       $\text{H}_2\text{O}$ , 2       $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , 1       $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , 2      nessuno

7. Indicare quale dei seguenti composti vi aspettate che siano colorati:

(i)  $\text{ZnO}$       (ii)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$       (iii)  $\text{NaAlCl}_4$

(iv)  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$       (v)  $[\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$

i

ii

i, iii, v

iii

iv

ii, v



## Esercizi 8-9

8. Quale tipo di isomeria strutturale mostrano i due complessi:  
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}$  e  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{ClBr}]\text{Cl}$  ?

- a) geometrica; b) stereoisomeria; c) ottica; d) legame  
e) sfera di coordinazione;

12. Quali sono le geometrie dei seguenti due complessi?



- a) tetraedrico, tetraedrico      b) tetraedrico, ottaedrico  
c) ottaedrico, tetraedrico      d) ottaedrico, ottaedrico

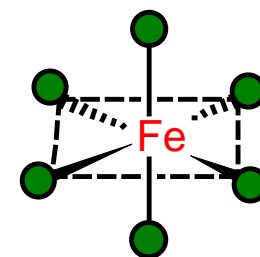
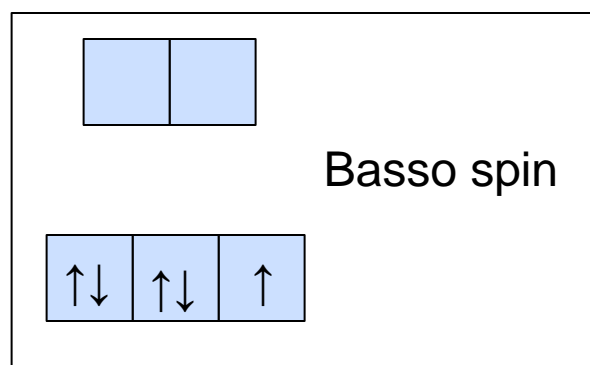
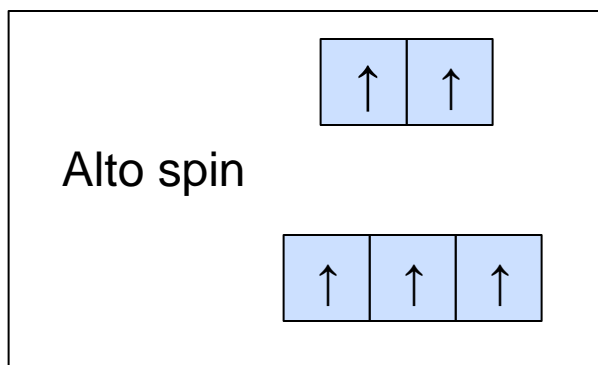


## Esercizio 10

Predire il numero degli elettroni spaiati in complessi di  $\text{Fe}^{3+}$  ottaedrici ad alto spin e a basso spin.

### Risposta:

Lo ione  $\text{Fe}^{3+}$  possiede cinque elettroni  $3d$ . In un complesso ad alto-spin, questi saranno tutti spaiati. In un complesso a basso-spin, gli elettroni sono confinati nel gruppo di orbitali  $d$  ad energia inferiore, con il risultato che c'è solo un elettrone spaiato.



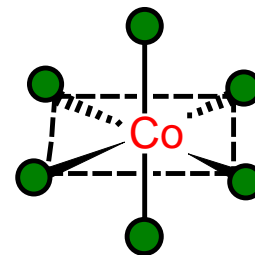


## Esercizio 11

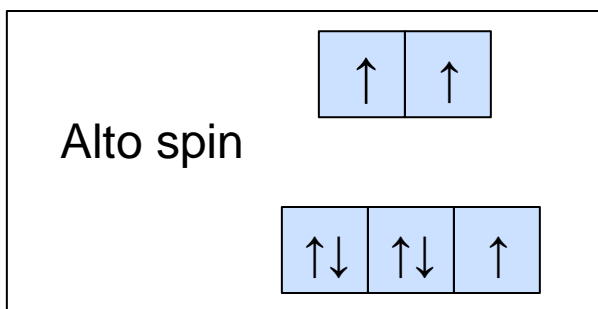
Il momento magnetico di un complesso ottaedrico di Co(II) è  $4.0 \mu_B$ . Qual è la sua configurazione elettronica?

**Risposta:**

$$\mu = [N(N+2)]^{1/2} \mu_B \Rightarrow 4.0 = [N(N+2)]^{1/2} \Rightarrow N \cong 3$$



Un complesso di Co(II) è  $d^7$ . Le due possibili configurazioni sono  $t_{2g}^5 e_g^2$  (alto spin) con tre elettroni spaiati o  $t_{2g}^6 e_g^1$  (basso-spin) con un elettrone spaiato. I rispettivi momenti magnetici solo di spin sono  $3.87 \mu_B$  e  $1.73 \mu_B$ . Perciò, la sola configurazione consistente è quella ad alto spin  $t_{2g}^5 e_g^2$ .





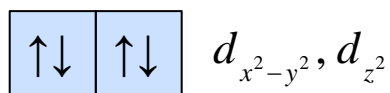
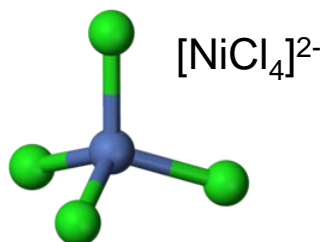
## Esercizio 12

I complessi tetra-coordinati del nichel(II) mostrano sia geometrie planare-quadrata che tetraedrica. Quelle tetraedriche, come in  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ , sono paramagnetiche; quelle planari-quadrate, come in  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , sono diamagnetiche. Mostrare come gli elettroni  $d$  del nichel(II) popolano gli orbitali  $d$  nell'appropriato diagramma del campo cristallino nei due casi.

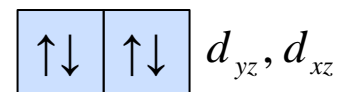
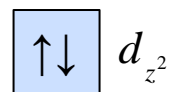
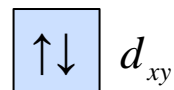
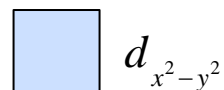
### Risposta:

Il Nichel(II) ha una configurazione elettronica  $[\text{Ar}]3d^8$ .

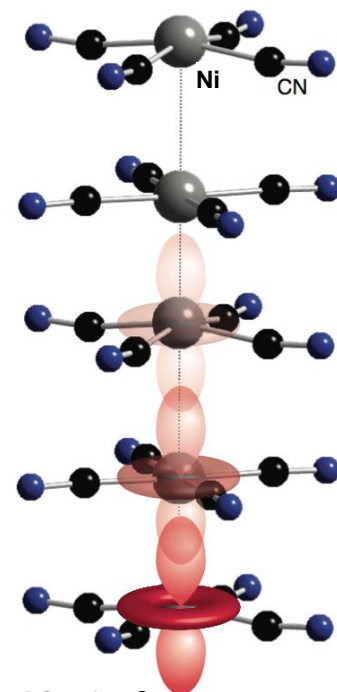
La popolazione degli  $e^- d$  nelle 2 geometrie è quella indicata :



Tetraedrico



Planare quadrato







## Esercizio 13

Spiegare in termini di LFSE il seguente andamento nelle energie reticolari (in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) per gli ossidi di formula MO, che hanno tutti una coordinazione ottaedrica dello ione metallico:

CaO	TiO	VO	MnO
3460	3878	3913	3810

### Risposta:

L'andamento generale lungo il blocco  $d$  prevede un aumento dell'entalpia reticolare da  $\text{CaO}(d^0)$  a  $\text{MnO}(d^5)$  in seguito alla diminuzione del raggio ionico. Sia  $\text{Ca}^{2+}$  che  $\text{Mn}^{2+}$  hanno una LFSE di zero. Poiché  $\text{O}^{2-}$  è un legante a campo debole,  $\text{TiO}(d^2)$  ha una LFSE di  $0.8 \Delta_o$  e  $\text{VO}(d^3)$  ha un LFSE di  $1.2 \Delta_o$ . Ne segue che le entalpie reticolari più alte osservate per TiO e VO derivano dall'energia di stabilizzazione del campo dei leganti.



## Esercizio 14

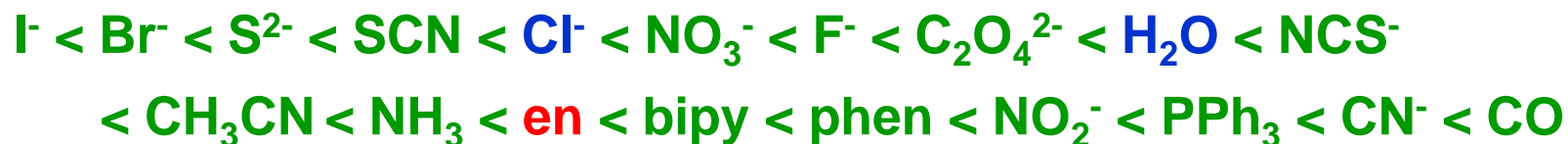
Quale dei seguenti complessi del  $\text{Ti}^{3+}$  mostra l'assorbimento a più bassa lunghezza d'onda nello spettro del visibile:

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ;  $[\text{Ti}(\text{en})_3]^{3+}$ ;  $[\text{TiCl}_6]^{3-}$  ?

**Risposta:** La lunghezza d'onda dell'assorbimento è determinata dalla entità della separazione tra le energie dell'orbitale  $d$  nel campo dei leganti circostanti. Più alta è la separazione, più corta sarà la lunghezza d'onda dell'assorbimento corrispondente alla transizione dell'elettrone dall'orbitale ad energia inferiore a quello ad energia superiore.

La separazione sarà maggiore per l'etilendiammina,  $\text{en}$ , il legante che è più a destra nella serie spettrochimica (riportata sotto).

Perciò, il complesso con la lunghezza d'onda d'assorbimento inferiore è  $[\text{Ti}(\text{en})_3]^{3+}$ .





## Problemi 15-16

15. Lo ione complesso *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  assorbe luce principalmente nella regione del rosso dello spettro visibile (l'assorbimento più intenso è a  $680 \text{ nm}$ ). Che colore ha il complesso?

**Risposta:** Poiché il complesso assorbe luce rossa, il suo colore sarà quello complementare al rosso, cioè il verde.

16. Lo ione complesso  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ha una banda di assorbimento a circa  $630 \text{ nm}$ . Quale tra i seguenti colori è più appropriato per descrivere questo ione: blu cielo, giallo ocra, verde smeraldo, o rosso scuro?

**Risposta:** blu cielo.