

¿Para qué sirven los modelos  
de enlace?

# PROPIEDADES

(de los compuestos de coordinación)  
QUE DESEAMOS PODER EXPLICAR

- COLOR
- GEOMETRÍA
- ESTABILIDAD RELATIVA
- LABILIDAD E INERCIA
- PROPIEDADES MAGNÉTICAS

# Propiedades magnéticas

De los compuestos de  
coordinación



# Michael Faraday

■ 1791-1877

# OBSERVACIONES EMPÍRICAS:

Algunas sustancias son **REPELIDAS** por un campo magnético.



DIAMAGNETISMO

Algunas sustancias son **ATRAÍDAS** por un campo magnético



PARAMAGNETISMO

Algunas sustancias **PRODUCEN** un campo magnético



FERROMAGNETISMO

## INTERPRETACIÓN:

Electrones apareados

Espín total = 0

Electrones desapareados

Espín total  $\neq 0$

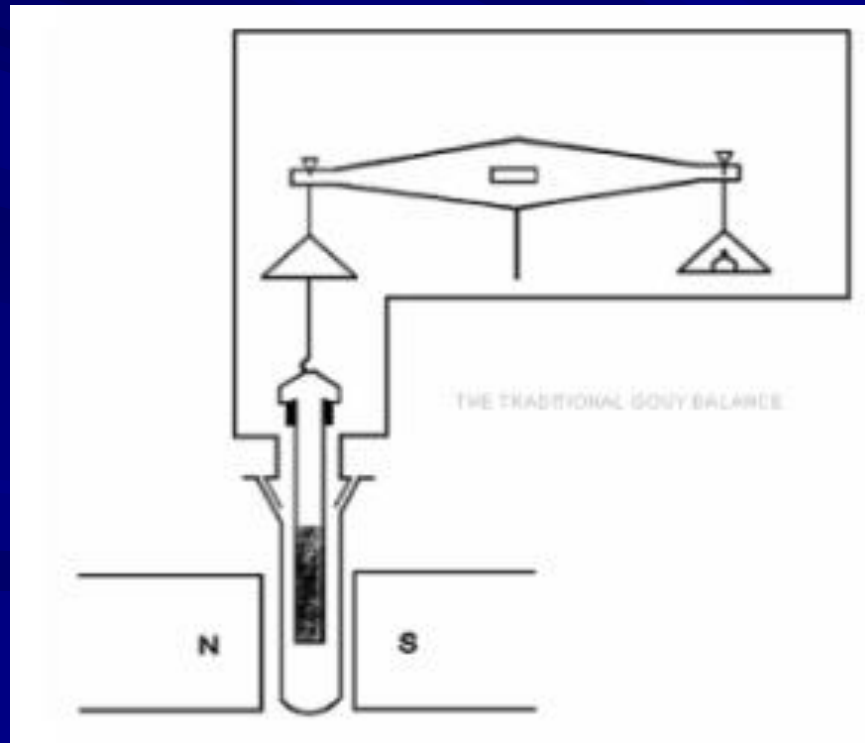
Electrones desapareados

Espines alineados en el **material**

- Se MIDE la susceptibilidad magnética de un material (macro) *experimento*
- Se CALCULA el momento magnético de una molécula (micro) *física clásica*
- Se PROPONE un # de electrones desapareados en la molécula (micro) *cuántica*

# Medición de susceptibilidad magnética: Método de Gouy

- Se basa en la variación del peso de una muestra con y sin campo magnético



# Balanza magnética moderna

- Electroimán
- Tubos especiales





# Procedimiento

- Se muele finamente la muestra (asegurándose de que no esté húmeda).
- Se pesa un tubo propio de la balanza de susceptibilidad magnética ( $m_o$ ) y se registra su lectura en la balanza ( $R_o$ ).
- Se coloca la muestra en el tubo y se empaca (para evitar la presencia de oxígeno que contribuye al efecto paramagnético), hasta llegar a una altura de 1.5 a 2.5 cm.
- Se registra la altura de manera precisa ( $h$ ) usando un Vernier, y la masa ( $m$ ).
- Se coloca el tubo en la balanza y se registra la lectura ( $R$ ).
- El profesor proporcionará el valor de la constante de calibración del aparato ( $C$ ).

# Método de Gouy

- Mediante los valores obtenidos se calcula la susceptibilidad magnética,  $\chi$ , con de la siguiente ecuación:

$$\chi_g = C \cdot h \cdot (R - R_0) / [10^9(m - m_0)]$$

Con el valor de la masa molar, obtenemos

$$\chi_M = \chi_g (MM)$$

# Corrección diamagnética

- El valor  $\chi_M$  contendrá las contribuciones diamagnéticas además de las paramagnéticas
- Hay que corregir este valor tomando en cuenta las contribuciones diamagnéticas D (por átomo o por grupo, de acuerdo a la disponibilidad de datos).
- $\chi_M = \chi_{\text{(paramagnetismo)}} + \chi_{\text{(diamagnetismo)}}$
- Si  $\chi_{\text{(paramagnetismo)}} > 0$      $\chi_{\text{(diamagnetismo)}} < 0$
- $\chi_{\text{(diamagnetismo)}} = \Sigma$  correcciones diamagnéticas (de tablas)
- $\chi_{\text{(paramagnetismo)}} \equiv \chi_{\text{corr}} = \chi_M - (\Sigma \text{ correcciones diamagnéticas})$
- **OJO signos**     $\chi_{\text{corr}} > \chi_M$

Catión	D( <b>10<sup>6</sup></b> )	Átomo	D( <b>10<sup>6</sup></b> )	Grupo	D( <b>10<sup>6</sup></b> )
K <sup>+</sup>	-18.5	C	-6	CN <sup>-</sup>	-13
Na <sup>+</sup>	-9.2	H	-2.9	NO	-10.15
Fe <sup>3+</sup>	-10	N	-5.55	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-14.2
Fe <sup>2+</sup>	-13	O	-4.6	OH <sup>-</sup>	-7.53
Co <sup>2+</sup>	-12	I	-52		
Co <sup>3+</sup>	-10				

$$\chi_{\text{(paramagnetismo)}} = \chi_{\text{corr}} = \chi_{\text{M}} - (\Sigma \text{correcciones diamagnéticas})$$

OJO signos  $\chi_{\text{corr}} > \chi_{\text{M}}$

# ¿Cómo llegamos de la susceptibilidad magnética al número de electrones desapareados?

- Se calcula el momento magnético efectivo

$$\mu_{\text{eff}} = [(3k/N^\circ\beta)(\chi_{\text{corr}} T)]^{1/2}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 (\chi_{\text{corr}} T)^{1/2}$$

- Se obtiene (mediante una aproximación) el número de electrones desapareados

- $\mu_{\text{eff}} \cong \mu_S = [n(n+2)]^{1/2}$

- La aproximación es válida para los elementos de la primera serie de transición

$\chi_M = MM(\chi_g)$	n	$\mu_S = (n(n+2))^{1/2}$ (MB)	valores experimentales
$\chi_{corr} = \chi_M - \text{corr.diamag.}$	1	1.73	1.7-2.2
$\mu_{eff} = 2.84 [(\chi_{corr} T)]^{1/2}$	2	2.82	2.6-3.9
$\mu_{eff} = [(n(n+2))]^{1/2}$	3	3.87	3.8- 4.5
	4	4.89	4.7-5.4
	5	5.91	5.9

# Ejemplo de aplicación

Se obtuvo un compuesto de la reacción entre  $\text{FeCl}_2$  y un exceso de fenantrolina en presencia de oxígeno. Se desconoce el estado de oxidación del Fe en el producto. (\*)

A 300K, se obtuvo un valor de  $\chi_g$  de  $1.4 \times 10^{-5}$ .

Calcular la Susceptibilidad Magnética para  $[\text{Fe}(\text{fen})_3]\text{Cl}_2$  y para  $[\text{Fe}(\text{fen})_3]\text{Cl}_3$  y con base en el resultado, elegir la fórmula correcta.

$$\chi_M = \chi_g \text{ (MM)}$$

$$\chi_{\text{corr}} = \chi_M - (\Sigma \text{correcciones diamagnéticas})$$

$$\text{para el Cl}^- = -20.1 \times 10^{-6},$$

$$\text{para el Fe}^{2+} = -12 \times 10^{-6}$$

$$\text{para el Fe}^{3+} = -12 \times 10^{-6}$$

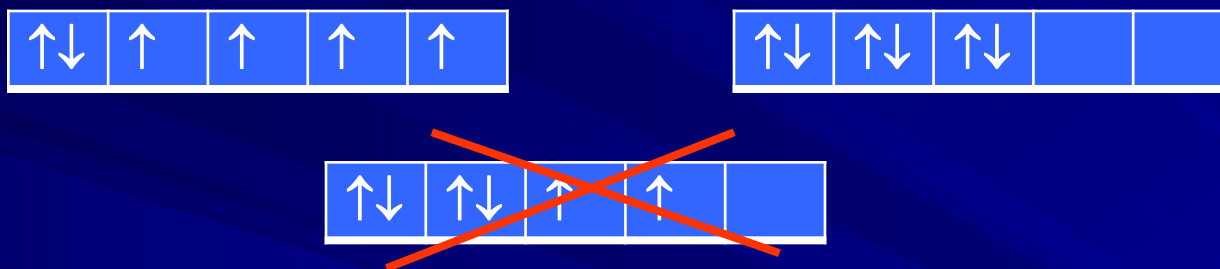
$$\text{para el C} = -6 \times 10^{-6}$$

$$\text{para el N} = -4.61 \times 10^{-6}$$

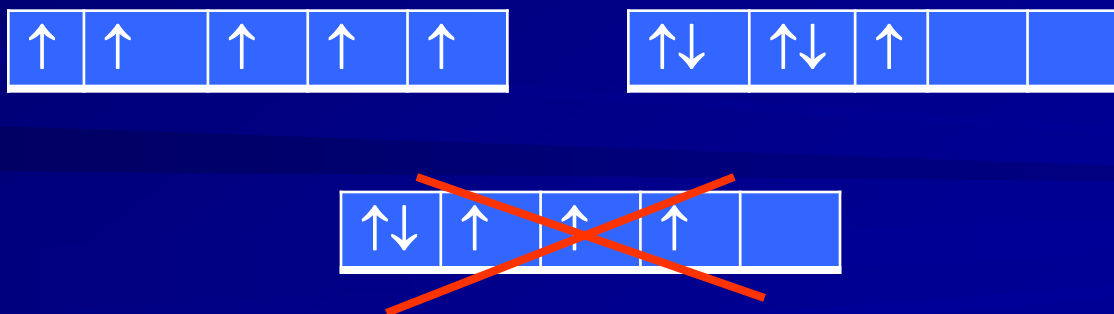
$$\text{para el H} = -2.93 \times 10^{-6}$$

¿Cuántos electrones desapareados puede tener un compuesto de  $\text{Fe}^{2+}$  ?

Sólo se presenta el caso de 4e- desapareados (alto espín) y el de 0 e- desapareados (bajo espín)



¿Cuántos electrones desapareados puede tener un compuesto de  $\text{Fe}^{3+}$  ?





# Suponiendo $[\text{Fe}(\text{fen})_3]\text{Cl}_3$

- $\chi_g = 1.4 \times 10^{-5}$ .
- $\chi_M = \chi_g (\text{MM}) =$ 
  - $1.4 \times 10^{-5} (7020) = 9.8 \times 10^{-3}$
- $\Sigma_{\text{correcciones diamagnéticas}} =$ 
  - $- 3.75 \times 10^{-4}$

Catión	D( <b>10<sup>6</sup></b> )	Átomo	D( <b>10<sup>6</sup></b> )	Grupo	D( <b>10<sup>6</sup></b> )
K <sup>+</sup>	-18.5	C	-6	CN <sup>-</sup>	-13
Na <sup>+</sup>	-9.2	H	-2.9	NO	-10.15
Fe <sup>3+</sup>	-10	N	-5.55	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-14.2
Fe <sup>2+</sup>	-13	O	-4.6	OH <sup>-</sup>	-7.53
Co <sup>2+</sup>	-12	I	-52		
Co <sup>3+</sup>	-10				

$$\chi_{\text{(paramagnetismo)}} = \chi_{\text{corr}} = \chi_{\text{M}} - (\Sigma \text{correcciones diamagnéticas})$$

OJO signos  $\chi_{\text{corr}} > \chi_{\text{M}}$

$$\blacksquare \chi_{\text{corr}} = \chi_{\text{M}} - (\Sigma \text{correcciones diamagnéticas})$$

=

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 [(\chi_{\text{corr}} \text{ T})]^{1/2} =$$

$$= 4.96 \text{ MB}$$

¿Es este valor de  $\mu_{\text{eff}}$  consistente con algún número de electrones desapareados para  $\text{Fe}^{3+}$

$\chi_M = MM(\chi_g)$	n	$\mu_S = (n(n+2))^{1/2}$ (MB)	valores experimentales
$\chi_{\text{corr}} = \chi_M - \text{corr.diamag.}$	1	1.73	1.7-2.2
	2	2.82	2.6-3.9
$\mu_{\text{eff}} = 2.84 [(\chi_{\text{corr}} T)]^{1/2}$	3	3.87	3.8- 4.5
	4	4.89	4.6-5.4
$\mu_{\text{eff}} = [(n (n+2))]^{1/2}$	5	5.91	5.9

# Suponiendo $[\text{Fe}(\text{fen})_3]\text{Cl}_2$

■  $\chi_g = 1.4 \times 10^{-5}$ .

■  $\chi_M = \chi_g (\text{MM})$

■  $\Sigma_{\text{correcciones diamagnéticas}} =$

■  $\chi_{\text{corr}} = \chi_M - (\Sigma_{\text{correcciones diamagnéticas}})$

=

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 [(\chi_{\text{corr}} \text{ T})]^{1/2} =$$

$$= 4.67 \text{ MB}$$

¿Es este valor de  $\mu_{\text{eff}}$  consistente con un número de electrones desapareados para  $\text{Fe}^{2+}$ ?

¿Cuántos electrones desapareados puede tener cada uno de los siguientes iones?

a)  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$

b)  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$

c)  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$

d)  $\text{Ni}^{2+}$

e)  $\text{Cu}^{2+}$

f)  $\text{Cu}^{1+}$