

# 4 Magnetismo

- 4.1 Tipos de comportamiento magnético
- 4.2 Diamagnetismo. Constantes de Pascal
- 4.3 Paramagnetismo
- 4.4 El magnetismo de los complejos de los metales de transición

En este tema vamos a considerar algunos aspectos del magnetismo que serán fundamentales para entender los espectros de RMN y RSE de los complejos de los metales de transición, pero también para obtener información directa sobre su estructura electrónica.

## 4.1 Tipos de comportamiento magnético

**Susceptibilidad magnética.** El campo magnético dentro de una sustancia, llamado *inducción magnética*  $B$ , difiere del valor, en el vacío, del campo aplicado,  $H_0$ . La diferencia está relacionada con la *magnetización*  $M$  de la muestra:

$$B = H_0 + 4\pi M$$

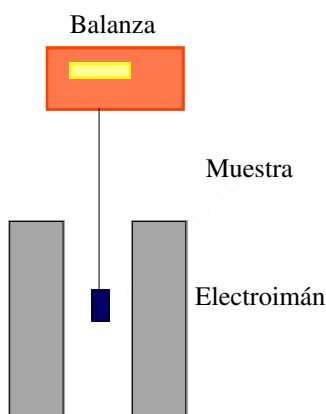
El comportamiento magnético de una sustancia se determina midiendo su magnetización en el seno de un campo magnético. La *susceptibilidad magnética por unidad de volumen*  $\chi_v$  mide lo susceptible que es una sustancia a la magnetización y se define como:

$$\chi_v = \frac{M}{H_0}$$

La *susceptibilidad magnética molar*  $\chi$  se obtiene de la siguiente forma ( $V_m$  es el volumen molar):

$$\chi_v \times V_m = \chi$$

El valor de la susceptibilidad puede ser positivo, si la magnetización de la muestra refuerza el campo, o negativo, si se opone al campo. La susceptibilidad magnética puede determinarse mediante una balanza de Gouy (figura 4.1).



**Figura 4.1.** Balanza de Gouy. Al aplicar un campo magnético, se modifica el peso aparente de la muestra debido a que se ejerce una fuerza sobre ella proporcional al gradiente del campo. El peso puede aumentar o disminuir, dependiendo del signo de la susceptibilidad magnética.

Existen varios tipos de comportamiento magnético, algunos de los cuales se resumen en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Algunos tipos de comportamiento magnético

Tipo	Susceptibilidad magnética, $\chi$			Origen
	Signo	Magnitud	Dependencia del campo	
<b>Diamagnetismo</b>	-	$10^{-5}$ uem	Independiente	Campo inducido, circulaciones electrónicas de pares de electrones
<b>Paramagnetismo</b>	+	0 a $10^{-4}$ uem	Independiente	Momento angular del electrón
<b>Ferromagnetismo</b>	+	$10^{-4}$ a $10^{-2}$ uem	Dependiente	Alineamiento de los espines por interacción dipolo-dipolo de los momentos de átomos adyacentes
<b>Antiferromagnetismo</b>	+	0 a $10^{-4}$ uem	Dependiente	Apareamiento de los espines por interacción dipolo-dipolo

**Diamagnetismo.** Su origen está en las circulaciones de los pares electrónicos inducidas por el campo, que

se oponen a él y que tienden a desplazar la muestra fuera del campo. Por tanto, el signo de la susceptibilidad magnética de las sustancias diamagnéticas es negativo. Como la intensidad de la magnetización  $M$  es proporcional al campo (la magnetización es nula si el campo es nulo), la susceptibilidad es independiente del propio campo.

**Paramagnetismo. Ley de Curie.** Tiene su origen en los momentos angulares de las partículas cargadas, los cuales tienen asociado un momento magnético. Aunque el núcleo atómico es una partícula cargada y puede presentar momento angular de espín, sus momentos magnéticos son más de  $10^3$  veces inferiores a los que genera un electrón, y por tanto despreciables. En un electrón, tanto el momento de espín como el angular aportan paramagnetismo, aunque generalmente la aportación del espín es más significativa.

El momento magnético del electrón tiende a alinearse con el campo externo, reforzándolo, por lo que la susceptibilidad paramagnética es positiva. La magnetización paramagnética de una sustancia en ausencia de campo es nula ya que los momentos magnéticos individuales de los electrones se orientan al azar resultando en su mutua anulación. En presencia del campo, la magnetización aparece como consecuencia de que los estados que alinean el momento magnético con el campo se hacen más estables, y, por tanto, más poblados, tanto más cuanto mayor es la intensidad del campo: la magnetización  $M$  es proporcional al campo y la susceptibilidad independiente del propio campo.

Por otra parte, la diferencia de población entre estados y, por ende, la magnetización y susceptibilidad, disminuyen al incrementarse la temperatura. Este comportamiento se resume en la ley de Curie:

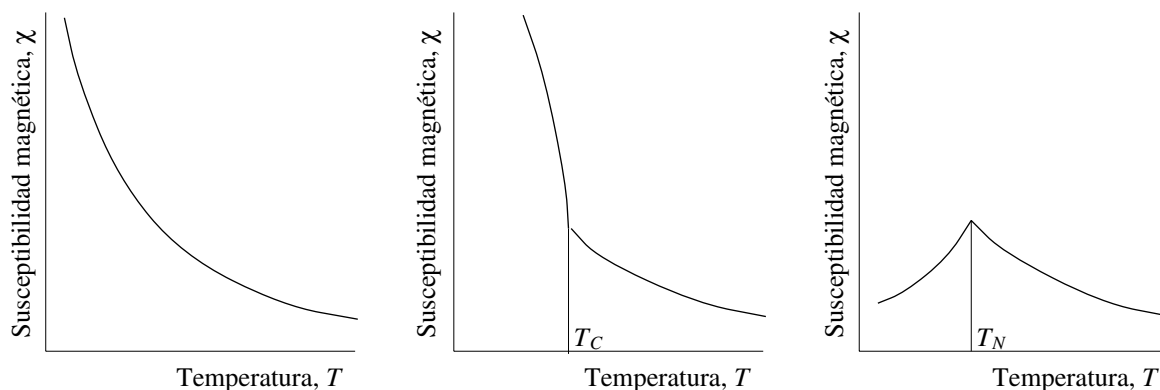
$$\chi = \frac{C}{T}$$

donde  $C$  es una constante (figura 4.2a). Una mejor aproximación al comportamiento de muchos sistemas reales se obtiene a partir de la ecuación de Curie–Weiss:

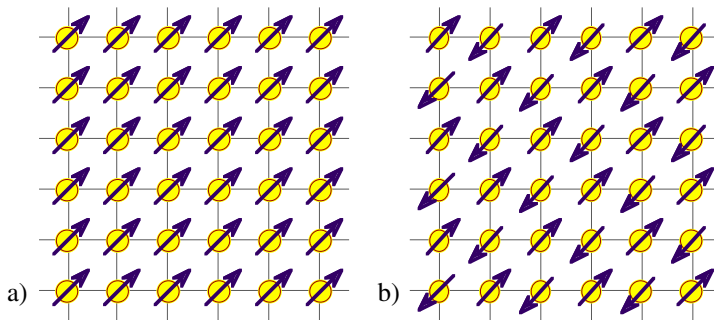
$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

donde  $\theta$  es otra constante. A baja temperatura, los sistemas se apartan del comportamiento descrito por la ley de Curie.

**Ferromagnetismo.** Diamagnetismo y paramagnetismo son características de los átomos aislados. Ferromagnetismo y antiferromagnetismo son comportamientos que precisan de la cooperación de muchos átomos en un sólido. En una sustancia ferromagnética, los espines de los distintos centros metálicos se acoplan en orientaciones paralelas (figura 4.3a), reforzándose entre sí y dando momentos magnéticos fuertes. Este comportamiento lo presentan sustancias con electrones desapareados en orbitales  $d$  o  $f$  que



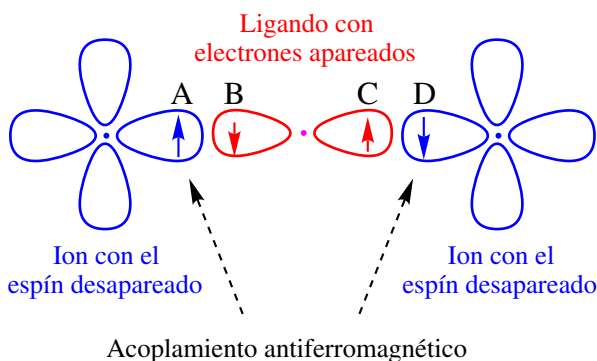
**Figura 4.2.** Comparación de la dependencia de la temperatura de sustancias paramagnéticas, ferromagnéticas y antiferromagnéticas. a) Una muestra paramagnética siguiendo la ley de Curie. b) En una sustancia ferromagnética, por debajo de la temperatura de Curie  $T_C$ , el efecto cooperativo de los iones se traduce en un fuerte aumento de la susceptibilidad. c) En una sustancia antiferromagnética, por debajo de la temperatura de Néel  $T_N$ , la interacción de los iones se traduce en una disminución de la susceptibilidad.



**Figura 4.3.** a) Alineamiento paralelo de los momentos magnéticos individuales de un material ferromagnético y b) alineamiento antiparalelo de los espines en un material antiferromagnético.

se acoplan con electrones desapareados de orbitales semejantes de átomos vecinos. El aspecto clave es que la interacción debe ser lo suficientemente fuerte como para alinear los espines pero no lo suficiente como para que los espines se apareen formando un enlace covalente. La temperatura tiende a desordenar los espines, de forma que por encima de una temperatura, llamada de Curie (figura 4.2b), el efecto cooperativo de los espines desaparece y el comportamiento del material es el típico del paramagnetismo. Por debajo de la temperatura de Curie, los electrones se mantienen acoplados y la magnetización se mantiene incluso cuando el campo ha desaparecido: la magnetización no es proporcional al campo y la susceptibilidad depende del campo.

**Antiferromagnetismo.** En una sustancia antiferromagnética, el acoplamiento tiende a aparear los espines (figura 4.3b), que se anulan entre sí. El resultado es una disminución de la susceptibilidad que se observa por debajo de la temperatura de Néel (figura 4.2c). Como en el ferromagnetismo, la susceptibilidad es positiva y dependiente del campo. El acoplamiento entre espines típico del antiferromagnetismo suele producirse con intervención de ligandos por un mecanismo llamado de *supercambio* (figura 4.4).



**Figura 4.4.** Acoplamiento antiferromagnético entre dos centros creado por la polarización del espín de un ligando puente. El espín del electrón desapareado A de un ion metálico polariza hacia sí el electrón con espín contrario B del par electrónico del ligando. De esta forma, el otro electrón del par electrónico del ligando C se polariza hacia el segundo ion y favorece el estado en el que el electrón desapareado D está apareado con A.

## 4.2 Diamagnetismo. Constantes de Pascal

El diamagnetismo proviene de circulaciones de electrones inducidas por el campo magnético externo, por lo que todos los átomos y moléculas tienen contribuciones al magnetismo de origen diamagnético. Las circulaciones electrónicas diamagnéticas de una molécula no se circunscriben dentro de cada uno de sus átomos, sino que abarcan toda ella. A pesar de ello, en la mayoría de casos, la susceptibilidad diamagnética de una molécula puede ser obtenida con una buena aproximación sumando las contribuciones de cada uno de sus átomos y enlaces:

$$\chi = \sum_i \chi_{A_i} + \sum_j \chi_{B_j}$$

Los valores  $\chi_A$  y  $\chi_B$  representan las contribuciones diamagnéticas de átomos y enlaces, respectivamente, y se llaman *constantes de Pascal* (tabla 4.2). La susceptibilidad diamagnética viene determinada por la movilidad de los electrones, por lo que es mayor en átomos grandes y con muchos electrones que en átomos pequeños con menos electrones.

Tabla 4.2. Constantes de Pascal

Átomos, $\chi_A$		Enlaces, $\chi_B$			
Átomo	$\chi_A$ ( $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	Átomo	$\chi_A$ ( $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	Enlace	$\chi_B$ ( $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
H	-2,93	F	-6,3	C=C	+5,5
C	-6,00	Cl	-20,1	C≡C	+0,8
C (aromático)	-6,24	Br	-30,6	C=N	+8,2
N	-5,57	I	-44,6	C≡N	+0,8
N (aromático)	-4,61	Mg <sup>2+</sup>	-5	N=N	+1,8
N (monoamida)	-1,54	Zn <sup>2+</sup>	-15	N=O	+1,7
N (diamida, imida)	-2,11	Pb <sup>2+</sup>	-32,0	C=O	+6,3
O	-4,61	Ca <sup>2+</sup>	-10,4		
O <sub>2</sub> (carboxilato)	-7,95	Fe <sup>2+</sup>	-12,8		
S	-15,0	Cu <sup>2+</sup>	-12,8		
P	-26,3	Co <sup>2+</sup>	-12,8		
		Ni <sup>2+</sup>	-12,8		

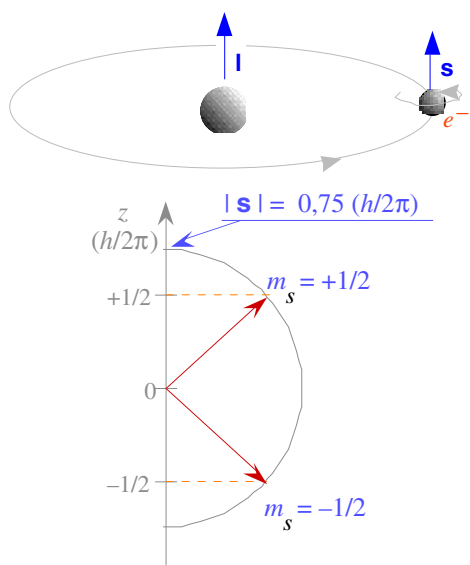
### 4.3 Paramagnetismo

**Susceptibilidad paramagnética.** Al calcular el paramagnetismo de una sustancia, hay que considerar la aportación diamagnética a la susceptibilidad total:

$$\chi_{\text{PARA}} = \chi_{\text{MEDIDA}} - \chi_{\text{DIA}}$$

La susceptibilidad diamagnética se puede estimar mediante las constantes de Pascal o la  $\chi_{\text{DIA}}$  de alguna sustancia diamagnética similar.

**Contribuciones al paramagnetismo en átomos.** La contribución paramagnética a la susceptibilidad proviene de los momentos angulares de espín y orbital. Las ecuaciones relacionadas con la cuantización del módulo y orientación de los momentos angulares de un electrón se repasan en la figura 4.5.



**Figura 4.5.** Representación de los momentos angulares orbital y de espín de un electrón. Sus módulo y orientaciones están cuantizados de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$s = \text{número cuántico de espín} \quad |\mathbf{s}| = \sqrt{s(s+1)} (h/2\pi)$$

$$\mathbf{s} = \text{momento angular de espín} \quad |\mathbf{s}| = \sqrt{s(s+1)} (h/2\pi)$$

$$m_s = \text{número cuántico magnético de espín} \quad |\mathbf{m}_s| = m_s (h/2\pi)$$

$$\mathbf{m}_s = \text{proyección del momento angular de espín en el eje de referencia}$$

Las ecuaciones se dan para el momento angular de espín de un electrón ( $s$ ). Ecuaciones análogas sirven para el momento angular orbital de un electrón ( $l$ ), de espín total ( $S$ ), orbital total ( $L$ ) y angular total ( $J$ ).

**Momentos magnéticos.** El momento magnético asociado al momento angular orbital se relaciona con éste según la ecuación que se deduce del electromagnetismo clásico ( $e$  es la carga y  $m_e$  es la masa del electrón):

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\mathbf{L} (e/2m_e) \quad \mu_L = -[L(L+1)]^{1/2} (eh/4\pi m_e) = -[L(L+1)]^{1/2} \mu_B$$

donde  $\mu_B = (eh/4\pi m)$  es una constante llamada *magnetón de Bohr*. Sin embargo, el momento magnético de espín es dos veces mayor que el esperado por el electromagnetismo clásico:

$$\mu_S = -g_e \mathbf{S} \quad (e/2m_e) \quad \mu_S = -g_e [S(S+1)]^{1/2} \mu_B$$

donde  $g_e$  se llama *factor-g* y vale 2,0023.

Otras ecuaciones importantes son las correspondientes a las proyecciones en el eje de referencia ( $z$ ):

$$\text{Orbital: } \mu_L(z) = -m_l \mu_B \quad \text{Espín: } \mu_S(z) = -g_e m_s \mu_B$$

**Paramagnetismo de un átomo sin contribución orbital.** Consideremos un átomo cuyo estado fundamental tiene simetría esférica ( $L = 0$ ), para el que sólo existirá la contribución de espín.

a) *Energía de interacción entre espín y campo:* La energía de interacción del espín con un campo  $H_0$  para una orientación  $m_s$  valdrá

$$E = -\mu \mathbf{H}_0 = -\mu(z) H_0 = +g_e m_s \mu_B H_0$$

y la diferencia de energía entre dos orientaciones consecutivas  $m_s$  y  $m_s + 1$  vale

$$\Delta E_{m_s}^{m_s+1} = g_e \mu_B H_0$$

b) *Relación entre la susceptibilidad molar paramagnética (propiedad macroscópica) y el momento magnético (propiedad microscópica):* La magnetización molar paramagnética vendrá dada por la ecuación

$$M = N_A \sum_{m_s=-S}^{+S} P_{m_s} \mu(z)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $P_{m_s}$  es la probabilidad de la orientación  $m_s$  del espín, y  $\mu(z)$  es la proyección del momento magnético sobre el eje  $z$  para dicha orientación. El desarrollo de la ecuación anterior nos lleva a otra en la que intervienen  $g_e$ ,  $\mu_B$  (recordar que  $\mu(z) = g_e \mu_B$ ),  $H_0$  y  $kT$  (las probabilidades de las orientaciones, según la ecuación de Boltzmann, vendrán determinadas por  $kT$  y por la diferencia de energía entre orientaciones, que a su vez aumenta con el campo  $H_0$ ), y el número cuántico de espín  $S$ :

$$M = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2 H_0}{3kT} S(S+1)$$

Teniendo en cuenta que  $\chi = M/H_0$

$$\chi = \frac{M}{H_0} = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2}{3kT} S(S+1)$$

ecuación análoga a la Ley de Curie, siendo  $C = [N_A g_e^2 \mu_B^2 S(S+1)]/3k$ .

Teniendo en cuenta que  $\mu^2 = g_e^2 S(S+1) \mu_B^2$ , se deduce que

$$\mu = \left( \frac{3k}{N_A} \right)^{1/2} (\chi T)^{1/2} = 2,828 \mu_B (\chi T)^{1/2}$$

$M$  y  $\chi$  son magnitudes macroscópicas directamente medibles, mientras que  $\mu$  es una magnitud microscópica. Los valores obtenidos mediante la ecuación anterior son sólo una aproximación en las condiciones indicadas, siendo usual referirse a dicho valor como *momento magnético efectivo*  $\mu_{\text{eff}}$ , magnitud que se *define* como

$$\mu_{\text{eff}} = \left( \frac{3k}{N_A} \right)^{1/2} (\chi T)^{1/2} = 2,828 \mu_B (\chi T)^{1/2}$$

Como, en general,  $\mu_{\text{eff}}$  no procede únicamente de la contribución de espín, cualquier efecto que hace que su valor no se ajuste al obtenido mediante la ecuación  $\mu = g_e [S(S+1) \mu_B]^{1/2}$ , se incorpora en la constante  $g_e$  (*factor-g de electrón libre*), que se sustituye por  $g$  (*factor-g del electrón en un átomo*):

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)} \mu_B$$

**Paramagnetismo de un átomo con contribución orbital.** En un átomo con contribución orbital, el

momento angular total  $\mathbf{J}$  es la suma de los momentos de espín  $\mathbf{S}$  y orbital  $\mathbf{L}$ . El momento magnético en la dirección  $z$  es igual a

$$\mu_z = \mu_z(S) + \mu_z(L) = -g_e m_S \mu_B - m_L \mu_B$$

Siguiendo un desarrollo paralelo al apuntado en el apartado anterior, se llega a la ecuación

$$\mu = \left( 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \right) \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

A la expresión encerrada entre paréntesis se le llama *factor-g de Landé* y se le denota  $g_J$ :

$$\mu = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

Considerando el caso en el que únicamente hay contribución de espín, tenemos que  $J = S$ ,  $L = 0$  y  $g_J = 2$ , con lo que se deduce como caso particular la ecuación del momento magnético deducida en el apartado anterior:

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B$$

Análogamente se deduce la ecuación para cuando sólo hay contribución orbital ( $J = L$ ,  $S = 0$ ,  $g_J = 1$ ):

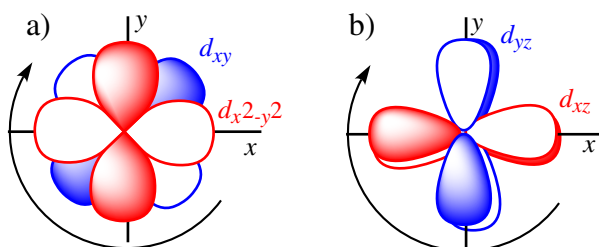
$$\mu = \sqrt{L(L+1)} \mu_B$$

En general, vamos a tener efectos que no son fáciles de calcular y que influyen en el momento magnético medido  $\mu_{\text{eff}}$ . Todos estos efectos se suelen incorporar en el *factor-g*:

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

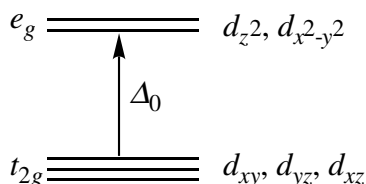
#### 4.4 El magnetismo de los complejos de metales de transición

**Contribución orbital en una molécula.** En una molécula, el momento angular orbital es colapsado, al menos parcialmente, por la formación de enlaces que limitan las posibilidades de circulaciones orbitales. La existencia de momento angular orbital en un eje determinado exige que haya un orbital o combinación de orbitales de la misma energía cuya simetría total sea cilíndrica respecto del eje considerado (figura 4.6).



**Figura 4.6.** Los orbitales  $d$  representados no presentan aisladamente simetría cilíndrica con respecto a ningún eje. (a) Sin embargo, el conjunto de orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$ , presenta simetría cilíndrica respecto del eje  $z$  y permite la aparición de un momento a lo largo de dicho eje por circulación de un electrón entre ambos orbitales. (b) De la misma forma cualquier par de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  presenta simetría cilíndrica.

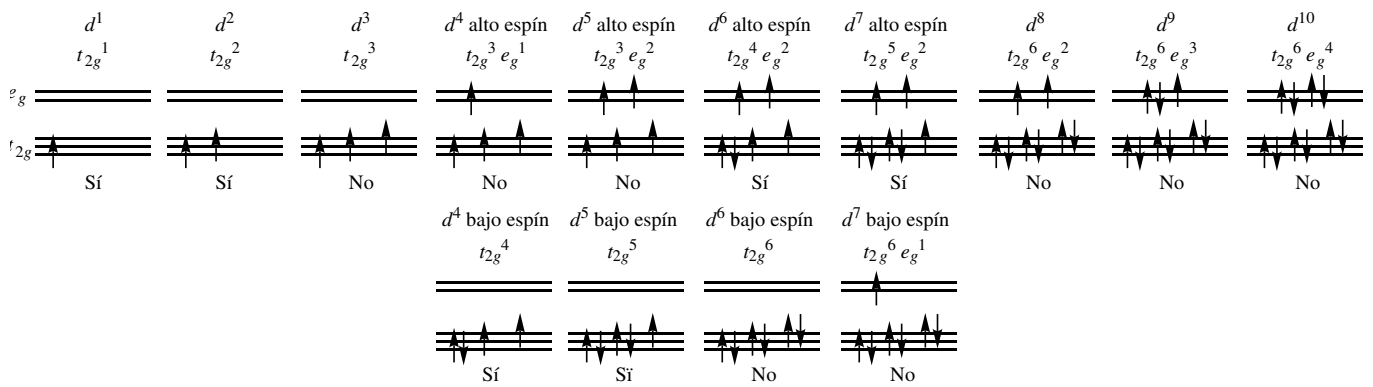
El colapso total o parcial del momento angular en un compuesto se explica, en términos de orbitales, teniendo en cuenta que las circulaciones están limitadas porque orbitales degenerados en el átomo dejan de estarlo en la molécula debido a la formación de enlaces (figura 4.7).



**Figura 4.7.** En un complejo octaédrico, los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  presentan simetría  $t_{2g}$  y están degenerados: las circulaciones orbitales entre ellos siguen siendo posibles. Sin embargo los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$  tiene distinta energía, por lo que las circulaciones entre ellos están limitadas.

La segunda condición para que exista contribución orbital es que en uno de los orbitales haya algún electrón que, para poder circular, necesitará no tener ningún electrón con el mismo espín en el orbital vecino.

**Contribución orbital en complejos octaédricos de metales de transición.** De acuerdo a lo explicado en el párrafo anterior, en complejos octaédricos de metales de transición, se espera que pueda existir contribución orbital apreciable en las configuraciones que tienen 1, 2, 4 o 5 electrones en los orbitales  $t_{2g}$ :



La tabla 4.3 compara para diversos complejos octaédricos, el momento efectivo medido, el momento sólo de espín esperado y el momento con contribución orbital calculado para el ion metálico libre.

**Tabla 4.3. Momentos calculados y observados para iones 3d (alto espín)**

Ion	Ion libre			Complejo			$\mu_{eff}(exp)$
	Configuración	Término	$g_J[J(J+1)]^{1/2}$	Configuración	Término	$2[S(S+1)]^{1/2}$	
Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	$3d^1$	${}^2D_{3/2}$	1,55	$t_{2g}^1$	${}^2T_{2g}(S=1/2)$	1,73	1,7 - 1,8
V <sup>3+</sup>	$3d^2$	${}^3F_2$	1,63	$t_{2g}^2$	${}^3T_{1g}(S=1)$	2,83	2,6 - 2,8
Cr <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	0,77	$t_{2g}^3$	${}^4A_{2g}(S=3/2)$	3,87	~ 3,8
Mn <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	$3d^4$	${}^5D_0$	0	$t_{2g}^3 e_g^1$	${}^5E_g(S=2)$	4,90	~ 4,9
Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	5,92	$t_{2g}^3 e_g^2$	${}^6A_{1g}(S=5/2)$	5,92	~ 5,9
Fe <sup>2+</sup>	$3d^6$	${}^5D_4$	6,70	$t_{2g}^4 e_g^2$	${}^5T_{2g}(S=2)$	4,90	5,1 - 5,5
Co <sup>2+</sup>	$3d^7$	${}^4F_{9/2}$	6,63	$t_{2g}^5 e_g^2$	${}^4T_{1g}(S=3/2)$	3,87	4,1 - 5,2
Ni <sup>2+</sup>	$3d^8$	${}^3F_4$	5,59	$t_{2g}^6 e_g^2$	${}^3A_{2g}(S=1)$	2,83	2,8 - 4,0
Cu <sup>2+</sup>	$3d^9$	${}^2D_{5/2}$	3,55	$t_{2g}^6 e_g^3$	${}^2E_g(S=1/2)$	1,73	1,7 - 2,2

**Metales de transición interna.** Los orbitales  $(n-2)f$ , mucho más internos, son escasamente afectados por la formación de enlaces. Esta es la razón por la que el momento del ion libre cambia poco al coordinarse (tabla 4.4).

**Tabla 4.4. Momentos calculados y observados para algunos iones trivalentes de los lantánidos**

Ion	Ion libre			$\mu_{eff}(exp)$
	Configuración	Término	$g_J[J(J+1)]^{1/2}$	
Ce <sup>3+</sup>	$4f^1 5s^2 5p^6$	${}^2F_{5/2}$	2,54	2,4
Pr <sup>3+</sup>	$4f^2$	${}^3H_2$	3,58	3,5
Nd <sup>3+</sup>	$4f^3$	${}^4I_{9/2}$	3,62	3,5
Sm <sup>3+</sup>	$4f^5$	${}^6H_{5/2}$	0,84	1,5
Eu <sup>3+</sup>	$4f^6$	${}^7F_0$	0	3,4
Gd <sup>3+</sup>	$4f^7$	${}^8S_{7/2}$	7,94	8,0
Tb <sup>3+</sup>	$4f^8$	${}^7F_6$	9,72	9,5
Ho <sup>3+</sup>	$4f^10$	${}^5I_8$	10,60	10,4

**Paramagnetismo independiente de la temperatura.** El paramagnetismo puede tener otra contribución que es independiente de la temperatura. El origen de este paramagnetismo se encuentra en momentos angulares orbitales inducidos por el campo magnético en los que las circulaciones se realizan a través de orbitales vacíos de mayor energía. Un ejemplo en un complejo octaédrico serían las circulaciones de

electrones de orbitales  $d_{xy}$  llenos a través de orbitales  $d_{x^2-y^2}$  vacíos (figura 4.6a), que son de mayor energía. Este paramagnetismo puede ser cualitativamente importante en sustancias con espines apareados, cuyo comportamiento se esperaría diamagnético pero que, de hecho, es paramagnético. Ejemplos de este tipo de sustancias son los iones  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  y  $\text{MnO}_4^-$ .

### Bibliografía complementaria

- B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields", Interscience Publishers, New York, 1966, 351 páginas.  
R. S. Drago, "Physical Methods in Chemistry", W. B. Saunders Co. Philadelphia, 1977, 660 páginas.

### Seminarios

#### diamagnetismo

4.1 Mediante las constantes de Pascal, estima el momento diamagnético de las siguientes moléculas:

- a)  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ; b)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (piridina).

#### paramagnetismo

4.2 Haz una estimación de la contribución sólo de espín al momento magnético para los complejos

- a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  bajo espín; b)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  alto espín; c)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  bajo espín; d)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ; e)  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  bajo espín; f)  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  tetraédrico; g)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  tetraédrico.  
4.3 ¿En qué configuraciones  $d^1-d^{10}$  se espera que exista significativa contribución orbital para complejos tetraédricos de metales de transición?  
4.4 El complejo octaédrico  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$  presenta un  $\mu_{\text{eff}}$  a 300 K de  $4,82 \mu_{\text{B}}$ . ¿Es un complejo de alto o bajo espín?  
4.5 Un complejo octaédrico de Co(II) de alto espín tiene un  $\mu_{\text{eff}}$  a 300 K de  $5,10 \mu_{\text{B}}$ . Sin embargo, el momento magnético de espín para un complejo como el anterior, que tiene 3 electrones desapareados, se espera que sea de sólo  $2[S(S+1)]^{1/2} \mu_{\text{B}} = 3,87 \mu_{\text{B}}$ . ¿Cómo se puede explicar la diferencia?  
4.6 El complejo octaédrico  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  presenta un comportamiento paramagnético con  $\mu_{\text{eff}}$  a 300 K de  $+0,46 \mu_{\text{B}}$ . Explica este comportamiento.

### Soluciones a los seminarios

- 4.1 a)  $-33,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ; b)  $-50,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ; tener en cuenta que los enlaces múltiples del anillo ya se están considerando si se toman los valores de C(aromático) y N(aromático).  
4.2 a)  $S = 0$ ,  $\mu(\text{espín}) = 2[S(S+1)]^{1/2} \mu_{\text{B}} = 0$ ; b)  $S = 2$ ,  $\mu(\text{espín}) = 4,90 \mu_{\text{B}}$ ; c)  $S = 1/2$ ,  $\mu(\text{espín}) = 1,73 \mu_{\text{B}}$ ; d)  $S = 3/2$ ,  $\mu(\text{espín}) = 3,87 \mu_{\text{B}}$ ; e)  $S = 0$ ,  $\mu(\text{espín}) = 0$ ; f)  $S = 2$ ,  $\mu(\text{espín}) = 4,90 \mu_{\text{B}}$ ; g)  $S = 0$ ,  $\mu(\text{espín}) = 0$ .  
4.3 En un complejo octaédrico los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  tienen simetría  $t_2$  y están degenerados. Habrá contribución orbital en aquellas configuraciones en las que uno de estos orbitales tenga un electrón con un espín que en otro de ellos está vacío. Ello ocurre siempre que haya 1, 2, 4 o 5 electrones en los orbitales  $t_2$ , es decir, para las configuraciones  $d^3$  ( $e^2 t^1$ ),  $d^4$  ( $e^2 t^2$ ),  $d^8$  ( $e^4 t^4$ ) y  $d^9$  ( $e^4 t^5$ ).  
4.4 Un complejo  $d^4$  octaédrico puede ser de alto ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ,  $S = 2$ ) o bajo espín ( $t_{2g}^4$ ,  $S = 1$ ). Para alto espín, la contribución sólo de espín sería  $\mu(\text{espín}) = 2[S(S+1)]^{1/2} \mu_{\text{B}} = 4,9 \mu_{\text{B}}$ . Para bajo espín, la contribución sólo de espín sería  $\mu(\text{espín}) = 2,8 \mu_{\text{B}}$ . Por tanto, debe tratarse de un complejo de alto espín.  
4.5 Un complejo  $d^7$  octaédrico de alto espín tiene una configuración con 5 electrones en los orbitales  $t_{2g}$  ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ), por lo que es esperable una fuerte contribución orbital.  
4.6 Un complejo  $d^6$  octaédrico puede ser de alto ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S = 2$ ) o bajo espín ( $t_{2g}^6$ ,  $S = 0$ ). En el primer caso, el comportamiento sería paramagnético pero el valor del  $\mu(\text{espín})$  esperado para 4 electrones desapareados ( $4,9 \mu_{\text{B}}$ ) es muy superior al valor encontrado. El complejo es de bajo espín, pero su momento no es negativo (diamagnetismo) porque el *Paramagnetismo independiente de la temperatura* compensa el momento diamagnético.