



Profesor Responsable: José María Moratal Mascarell.

2019

**EJERCICIOS. Tema 9: Química de Ti, V, Cr, Mn**
**1.-** Completa y ajusta las reacciones siguientes:

a) calentar a alta temperatura cloruro de titanio(IV) y oxígeno(g)

b) cloruro de titanio(IV) (l) y agua(l)

 c)  $\text{TiCl}_4(g) + \text{Mg}(l) \xrightarrow{\Delta}$ 

 d)  $\text{TiO}_2(s) + \text{C}(s) + \text{Cl}_2(g) \xrightarrow{\Delta}$ 

e) calentar dicromato de sodio con azufre

 f)  $\text{FeCr}_2\text{O}_4(s) + \text{Na}_2\text{CO}_3(l) + \text{O}_2(g) \xrightarrow{\Delta} \text{CO}_2(g) + ..$ 

 g)  $\text{CrO}_4^{2-}(ac) + \dots \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(ac) + \dots$ 

 h)  $\text{Mn}(s) + \text{HCl}(ac) \rightarrow$ 

 i)  $\text{MnO}_4^-(ac) + \text{HCl}(ac) + \text{H}_3\text{O}^+(ac) \rightarrow$ 

 j)  $\text{MnO}_2(s) + \text{HCl}(conc) \xrightarrow{\Delta}$ 

k) dicromato con etanol en medio ácido

**2.-** Con referencia al proceso Kroll de obtención de titanio metálico a partir de la mena rutilo, responde, **justificando** la respuesta, las siguientes preguntas (**nota:** el rutilo está contaminado por compuestos de hierro):

DATOS.-

	TiO <sub>2</sub> (s)	Cl <sub>2</sub> (g)	TiCl <sub>4</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)		TiCl <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub>	Mg	MgCl <sub>2</sub>
$\Delta H_f^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-944	----	-763,2	----	<b>p.f.</b> (°C)	-24°	308°	650°	714°
$S^\circ$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	51	223	353,2	205	<b>p.e.</b> (°C)	137°	333°	1090°	1412°

 a) ¿Se podría obtener el metal titanio mediante reducción del rutilo con C o H<sub>2</sub>?

 b) Escribe la reacción ajustada para la **simple cloración** del rutilo y determina cuál sería la temperatura mínima necesaria para dicha cloración ¿es industrialmente viable?

c) Explica la primera etapa del proceso Kroll (ajusta la reacción) y describe si procede alguna purificación previa a la segunda etapa.

 d) ¿En la 2ª etapa se podría utilizar como atmósfera inerte N<sub>2</sub>(g)? Describe la segunda etapa del proceso Kroll, incluyendo la reacción ajustada y la separación/eliminación de los contaminantes propios de la reacción redox (exceso de reductor y producto de la reacción).

**3.-** Del análisis comparado de los puntos de fusión de los compuestos de titanio que se indican en la siguiente tabla, **explica razonadamente** el tipo de enlace y de compuesto que forma el Ti<sup>IV</sup> en cada uno de dichos compuestos.

	TiF <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	TiBr <sub>4</sub>	TiI <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>
p.f. (°C)	+284(sb)	-24,1	+38,3	+155	+1843

4.- El titanio no es atacado en frío por los ácidos minerales, como HCl (ac), debido a efectos de pasivado; sin embargo, si que es atacado por HCl(ac) en caliente. Datos E°(V) a pH=0



a) Escribe las semirreacciones y la reacción global correspondiente, en el supuesto de que la reacción ocurra en atmósfera inerte [Ar o N<sub>2</sub> (g)].

b) ¿qué ocurrirá si la disolución anterior se expone al aire?

5.- El cromo forma diversas especies dinucleares como p. ej. el ión azul [(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cr-O-Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>4+</sup>.

a) ¿Cuál es el estado de oxidación del cromo en esta especie?, b) Nombra este catión complejo.

6.- En los complejos octaédricos de Cr<sup>III</sup> y de Co<sup>III</sup> el canje de ligando es muy lento (son cinéticamente inertes), lo cual facilita la obtención de los posibles isómeros. Se ha obtenido un complejo de color verde oscuro cuyo análisis químico indica la composición CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Este complejo se disuelve en agua y al adicionar AgNO<sub>3</sub> (ac) sólo precipita un mol de AgCl por cada mol de complejo disuelto. DATOS: n° atómico del Cr, Z = 24; momento magnético experimental del complejo verde oscuro, μ<sub>ef</sub> = 3,83 MB, N<sub>A</sub> = 6,022x10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>; h = 6,63·10<sup>-34</sup> J·s ; c = 3·10<sup>8</sup> m·s<sup>-1</sup>; 1 nm = 10<sup>-9</sup> m

Responde *razonadamente* a las siguientes cuestiones referidas al complejo verde oscuro:

a) Deduce razonadamente la fórmula del complejo y después nómbralo

b) El espectro electrónico del complejo verde oscuro presenta la transición de menor energía λ<sub>1</sub> a 611,5 nm. Calcula a partir de este dato el valor de Δ<sub>0</sub> en kJ/mol.

c) Escribe la configuración electrónica del citado complejo y calcula la energía de estabilización de campo cristalino, EECC, en kJ/mol.

d) Explica si en el complejo verde oscuro cabe esperar contribución orbital al momento magnético, calcula el valor del momento magnético de spin-sólo (μ<sub>ss</sub>), y justifica si cabría esperar alguna desviación entre los valores de μ<sub>ef</sub> y de μ<sub>ss</sub>.

7.- Nombra o formula, según corresponda, las siguientes especies:

a) catión triacuocianobis(piridina)cromo(III). Nota: (piridina ≡ py)

b) nitrato de triacuodiamminohidroxocromo(III)

c) sulfato de amminoclorobis(etano-1,2-diamina)cromo(III)

d) K<sub>4</sub>[Mn(CN)<sub>6</sub>]

e) K<sub>2</sub>[Cr(NCS)<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)].

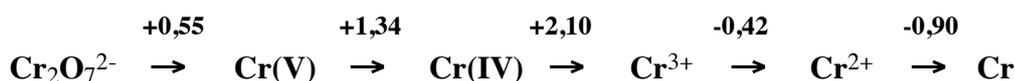
f) tris(oxalato)cromato(III) de hexaamminovanadio(III).

8.- Completa y ajusta la siguiente reacción redox en medio ácido y calcula su constante de equilibrio:



Datos.- E°(V): (VO<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup>) = +0,337 ; (V<sup>3+</sup>/V<sup>2+</sup>) = - 0,255 ; (Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>2+</sup>) = - 0,424.

9.- El diagrama de Latimer para las especies del cromo en medio ácido es el siguiente:





verde (C), y si a ésta última disolución se le añade granalla de cinc la disolución cambia a color azul (D). Identifica cada una de las especies A-D y escribe las correspondientes reacciones ajustadas.

16.- En medio básico, el permanganato oxida el ión cianuro ( $\text{CN}^-$ ) a cianato ( $\text{CNO}^-$ ). Escribe la correspondiente reacción ajustada.

17.- El oxalato complejo  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$  tiene un momento magnético efectivo  $\mu_{\text{ef}} = 3,84 \text{ MB}$ . El espectro electrónico de una disolución acuosa de  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  presenta la banda de absorción de menor energía a  $\lambda_1 = 575 \text{ nm}$  (presenta otra banda a 424 nm y una tercera en la zona UV).

**Datos:** número atómico del cromo,  $Z(\text{Cr}) = 24$ ;  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  ;  
 $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

a) Nombra el compuesto  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$  y escribe la configuración electrónica de la especie compleja  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$

b) Determina el valor de  $\Delta_0$  de  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  en  $\text{cm}^{-1}$  y en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

c) Calcula la energía de estabilización de campo cristalino, EECC, de  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

d) i) *Explica* si en el complejo  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ , cabe esperar contribución orbital al momento magnético. ii) Calcula el valor del momento magnético de spin-sólo,  $\mu_{\text{ss}}$ , del citado complejo.

iii) Compara el valor calculado de  $\mu_{\text{ss}}$ , con el valor experimental,  $\mu_{\text{ef}} = 3,84 \text{ MB}$  justificando si cabría esperar alguna desviación entre ambos valores

18.- El diagrama de Latimer para las especies del Vanadio en medio ácido es el siguiente:



Datos.-  $E^\circ(\text{V})$ :  $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1,23$ ;  $(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})= 0,15$ ;  $\mathcal{F}= 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

a) representa el diagrama de Frost

b) en atmósfera exenta de aire, explica qué especies **no** serán estables en medio ácido

c) explica que especies **serán estables** en presencia de aire, en medio ácido

d) explica qué ocurrirá si a una disolución acidificada de  $\text{VO}_2^+$  se le añade  $\text{Sn}^{2+}$  y escribe las correspondientes semirreacciones, la reacción global ajustada y calcula el valor de  $\Delta G^\circ$ .