



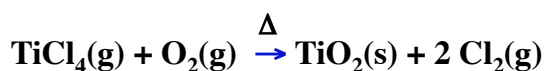
Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr y Mn

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell, Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)

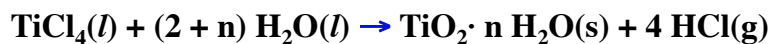
Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

1.- Completa y ajusta las siguientes reacciones:

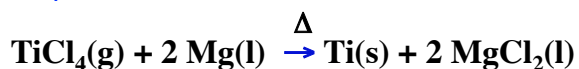
a) calentar a alta temperatura cloruro de titanio(IV) y oxígeno(g)



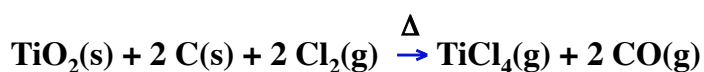
b) cloruro de titanio(IV) (l) y agua(l)



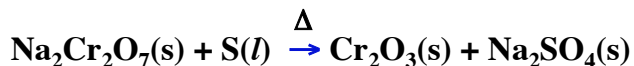
c) $\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{Mg}(\text{l}) \xrightarrow{\Delta}$



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

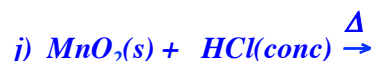
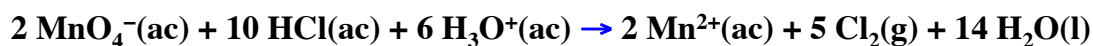
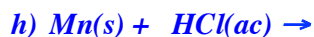
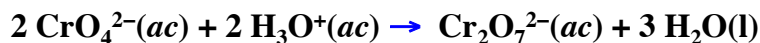
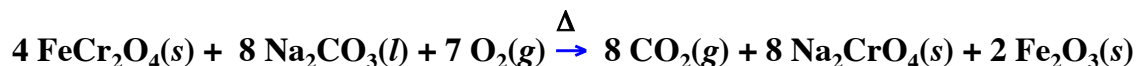
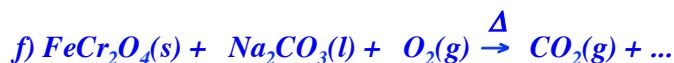


e) calentar dicromato de sodio con azufre



Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

1.- Completa y ajusta las siguientes reacciones:



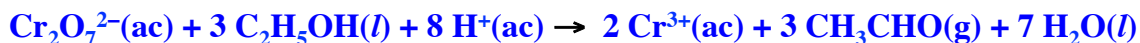
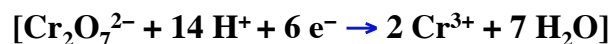
3

1.- Completa y ajusta las siguientes reacciones:

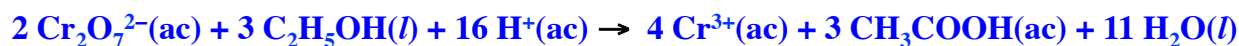
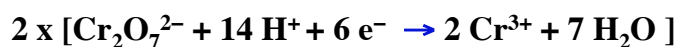
k) *dicromato con etanol en medio ácido* → 2 opciones

- El $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxida al etanol en medio ácido a etanal, pero en presencia de exceso de dicromato lo podría oxidar hasta ácido acético

- Opción 1 → *oxidación a etanal*



- Opción 2 : con exceso de dicromato → *oxidación a ácido acético*



– en recipiente abierto la oxidación no llegaría hasta ácido acético ya que el etanal es volátil y se desprende

4

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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 ₂ (s)	Cl ₂ (g)	TiCl ₄ (g)	O ₂ (g)			TiCl ₄	FeCl ₃	Mg	MgCl ₂
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	- 944	----	- 763,2	----		p. f. (°C)	- 24°	308°	650°	714°
$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	51	223	353,2	205		p. e. (°C)	137°	333°	1090°	1412°

- ¿Se podría obtener el metal titanio mediante reducción del rutilo con C o H₂?
- Escribe la reacción ajustada para la simple cloración del rutilo y determina cuál sería la temperatura mínima necesaria para dicha cloración ¿es industrialmente viable?
- Explica la primera etapa del proceso Kroll (ajusta la reacción) y describe si procede alguna purificación previa a la segunda etapa.
- ¿En la 2ª etapa se podría utilizar como atmósfera inerte N₂(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)

• **Solución:**

- a) ¿Se podría obtener el metal titanio mediante reducción del rutilo con C o H₂?
– NO, ya que ...
» con C el Ti forma un carburo TiC y con hidrógeno un hidruro metálico TiH_{1,7}

5

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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 ₂ (s)	Cl ₂ (g)	TiCl ₄ (g)	O ₂ (g)			TiCl ₄	FeCl ₃	Mg	MgCl ₂
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	- 944	----	- 763,2	----		p. f. (°C)	- 24°	308°	650°	714°
$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	51	223	353,2	205		p. e. (°C)	137°	333°	1090°	1412°

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

• **Solución: b)**

- $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- $\Delta H_r^\circ = - 763,2 - (- 944) = + 180,8 \text{ kJ}$
- $\Delta S_r^\circ = 353,2 + 205 - [2 \cdot 223 + 51] = 558,2 - 497 = + 61,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.
- $T > \Delta H_r^\circ / \Delta S_r^\circ = 180,8 / 0,0612 = 2954,25 \text{ K} \approx 2681,1 \text{ °C}$
- no es viable industrialmente → hay que acoplar una reacción espontánea

6

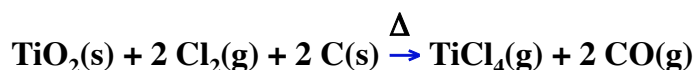
Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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).

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 $N_2(g)$? 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)

• Solución: c)



- debido a las impurezas del rutilo se formará $FeCl_3$
 - separar por destilación fraccionada el $TiCl_4$ del $FeCl_3$, ($TiCl_4$ es más volátil)
 - p. e. ($^{\circ}C$): $TiCl_4 = 137$; $FeCl_3 = 333$

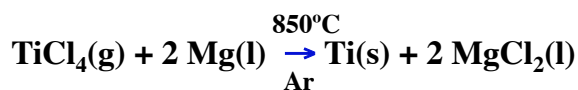
Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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).

d) ¿En la 2ª etapa se podría utilizar como atmósfera inerte $N_2(g)$? 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)

• Solución: d)

- a temperatura elevada, el Ti reacciona con el O_2 y también con N_2
- con N_2 se forma un nitruro $\rightarrow$ el N_2 no se puede utilizar como atmósfera inerte
 - utilizar argón



- las impurezas de Mg y $MgCl_2$ se eliminan con ácido clorhídrico diluido, $HCl(ac)$, ya que el HCl no ataca al Ti a temperatura ambiente

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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^{IV} en cada uno de dichos compuestos.

	TiF_4	$TiCl_4$	$TiBr_4$	TiI_4	TiO_2
p. f. (°C)	+284(sb)	-24,1	+38,3	+155	+1843

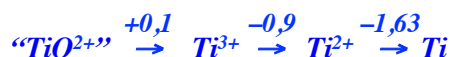
• **Solución:**

- El Ti^{IV} es un catión muy polarizante.
- El p. f. del $TiCl_4$ es muy bajo indicando que es un compuesto molecular, con enlace covalente polarizado
 - » por lo tanto, el Ti^{IV} con los haluros aún más polarizables, Br^- y I^- , forma compuestos moleculares donde el enlace es esencialmente covalente
 - » el p. f. aumenta de $TiCl_4$ a TiI_4 , ya que las fuerzas intermoleculares aumentan con la masa molecular
- el TiF_4 (el haluro menos polarizable), presenta p. f./sb muy bajo para ser un compuesto iónico, lo que sugiere un enlace intermedio, donde la componente covalente es importante. De hecho el compuesto es de tipo polimérico.
- El anión óxido es más polarizable que el fluoruro, y por lo tanto el TiO_2 es un compuesto de red covalente con enlace covalente-polarizado.

9

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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 $E^0(V)$ a $pH = 0$

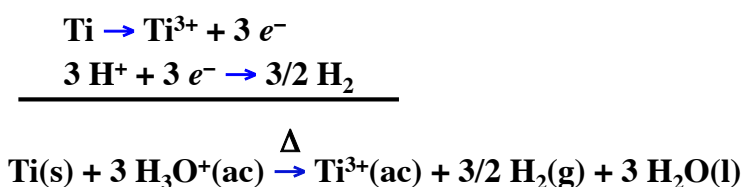


a) escribe las semirreacciones y la reacción global correspondiente, en el supuesto de que la reacción ocurra en atmósfera inerte [Ar o N_2]

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

• **Solución:**

- a) De acuerdo con los potenciales redox el Titanio se oxidaría hasta Ti^{3+} con desprendimiento de hidrógeno



- b) El Ti^{3+} sería oxidado a “ TiO^{2+} ” por el O_2 atmosférico y el O_2 se reduciría a H_2O

10

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

5.- El cromo forma diversas especies dinucleares como, por ejemplo, el ión azul $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$.

- ¿Cuál es el estado de oxidación del cromo en esta especie?
- Nombra este catión complejo.

• **Solución:**

- a) E.O. del cromo = 3
- b) catión μ -oxo-bis[pentaamminocromo(III)]

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

6.- En los complejos octaédricos de Cr^{III} y de Co^{III} 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 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este complejo se disuelve en agua y al adicionar $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ sólo precipita un mol de AgCl por cada mol de complejo disuelto.

Datos.- n° atómico Cr, $Z = 24$; momento magnético experimental del complejo verde oscuro, $\mu_{\text{ef}} = 3,83 \text{ MB}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

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

- Deduce razonadamente la fórmula del complejo y después nómbralo.
- El espectro electrónico del complejo verde oscuro presenta la transición de menor energía λ_1 a $611,5 \text{ nm}$. Calcula a partir de este dato el valor de Δ_0 en kJ/mol .
- Escribe la configuración electrónica del citado complejo y calcula la energía de estabilización de campo cristalino, EECC, en kJ/mol .
- Explica si en el complejo verde oscuro cabe esperar contribución orbital al momento magnético, calcula el valor del momento magnético de spin-sólo (μ_{ss}), y justifica si cabría esperar alguna desviación entre los valores de μ_{ef} y de μ_{ss} .

• **Solución: a)**

- Como sólo un Cl^- es ionizable, significa que 2 Cl^- están coordinados al Cr^{III} , además de 4 moléculas de H_2O
- $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ cloruro de tetraacuodiclorocromo(III) dihidratado

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

6.- En los complejos octaédricos de Cr^{III} y de Co^{III} 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 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este complejo se disuelve en agua y al adicionar $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ sólo precipita un mol de AgCl por cada mol de complejo disuelto.

Datos.- n° atómico Cr, $Z = 24$; momento magnético experimental del complejo verde oscuro, $\mu_{\text{ef}} = 3,83 \text{ MB}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

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

b) El espectro electrónico del complejo verde oscuro presenta la transición de menor energía λ_1 a $611,5 \text{ nm}$. Calcula a partir de este dato el valor de Δ_0 en kJ/mol .

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

• Solución:

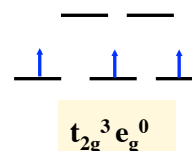
■ b) valor de Δ_0 en kJ/mol ,

$$- E = N_A \cdot h \cdot \nu = N_A \cdot h \cdot (c/\lambda) = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 611,5 \cdot 10^{-9} = 195,875 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$- \Delta_0 = 195,875 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

■ c) configuración electrónica y EECC

$$- \text{EECC} = 3 \cdot (-0,4 \cdot \Delta_0) = -1,2 \cdot \Delta_0 = -1,2 \cdot 195,875 = -235,05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



13

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

6.- En los complejos octaédricos de Cr^{III} y de Co^{III} 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 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este complejo se disuelve en agua y al adicionar $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ sólo precipita un mol de AgCl por cada mol de complejo disuelto.

Datos.- n° atómico Cr, $Z = 24$; momento magnético experimental del complejo verde oscuro, $\mu_{\text{ef}} = 3,83 \text{ MB}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

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

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_{ss}), y justifica si cabría esperar alguna desviación entre los valores de μ_{ef} y de μ_{ss} .

• Solución:

■ d)

– como los orbitales t_{2g} tienen la misma ocupación electrónica no hay contribución orbital de 1er orden al momento magnético

$$- \mu_{\text{ss}} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{15} = 3,87 \text{ MB}$$

– como no hay contribución orbital de 1er orden no cabe esperar una desviación significativa entre μ_{ef} y μ_{ss} $\rightarrow \mu_{\text{ef}} \approx \mu_{\text{ss}}$

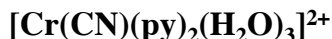
14

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

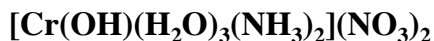
7.- Nombra o formula, según corresponda, las siguientes especies:

a) catión triacuocianobis(piridina)cromo(III)

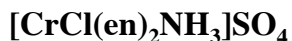
Nota: (piridina = py)



b) nitrato de triacuodiamminohidroxocromo(III)



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



d) $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$

hexacianomanganato(II) de potasio

e) $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})]$

acuotricianoditiocianato-N-cromato(III) de potasio

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



15

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

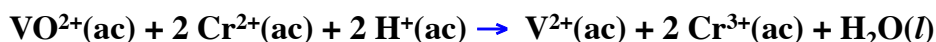
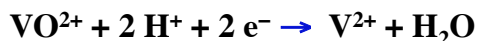
8.- Completa y ajusta la siguiente reacción redox en medio ácido y calcula su constante de equilibrio,



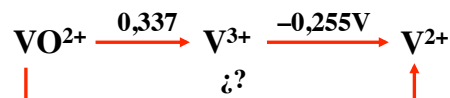
Datos.- $E^\circ(\text{V})$: $(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}) = +0,337$; $(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = -0,255$; $(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,424$.

• **Solución:** según los datos de potenciales redox el Cr^{2+} reduce al VO^{2+} a V^{2+}

■ a) Ajustar la reacción: $\text{VO}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cr}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{V}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$



■ b) constante de equilibrio



– i) cálculo del potencial ($\text{VO}^{2+}/\text{V}^{2+}$):

$$\gg -2 \cdot \mathcal{F} \cdot E^\circ(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{2+}) = -1 \cdot \mathcal{F} \cdot 0,337 + [(-1) \cdot \mathcal{F} \cdot (-0,225)]; \quad E^\circ(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{2+}) = 0,041 \text{ V}$$

– ii) $\Delta G_r^\circ = -n \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta E^\circ$; $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,041 - (-0,424) = 0,465 \text{ V}$

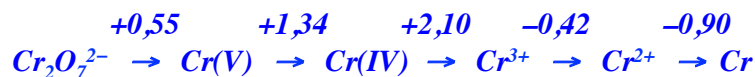
$$\gg \Delta G_r^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot 0,465 \text{ J}; \quad \ln K = -\Delta G_r^\circ / 8,31 \cdot 298 = 36,24$$

$$\gg K = 5,48 \cdot 10^{15}$$

16

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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



Datos.- $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

a) Representa el diagrama de Frost

b) Determina el potencial redox $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$ en medio ácido.

c) Explica qué especies serán inestables respecto a la dismutación en medio ácido (indicando las especies resultantes).

d) Además de las especies que se dismutan, explica qué otras especies no deberían ser estables en medio ácido en atmósfera exenta de aire.

e) Explica que especies serán estables en presencia de aire, en medio ácido.

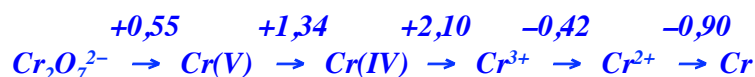
• **Solución:** a) diagrama de Frost

Par	E.O.	n	ΔE°	$-n \cdot \Delta E^\circ$	y	x
Cr / Cr ²⁺	0 → 2	2	+0,90	$-2 \cdot (+0,90) = -1,80$	-1,80	+2
Cr ²⁺ / Cr ³⁺	2 → 3	1	+0,42	$-1 \cdot (+0,42) = -0,42$	-2,22	+3
Cr ³⁺ / Cr(IV)	3 → 4	1	-2,10	$-1 \cdot (-2,10) = +2,10$	-0,12	+4
Cr(IV) / Cr(V)	4 → 5	1	-1,34	$-1 \cdot (-1,34) = +1,34$	+1,22	+5
Cr(V) / Cr ₂ O ₇ ²⁻	5 → 6	1	-0,55	$-1 \cdot (-0,55) = +0,55$	+1,77	+6

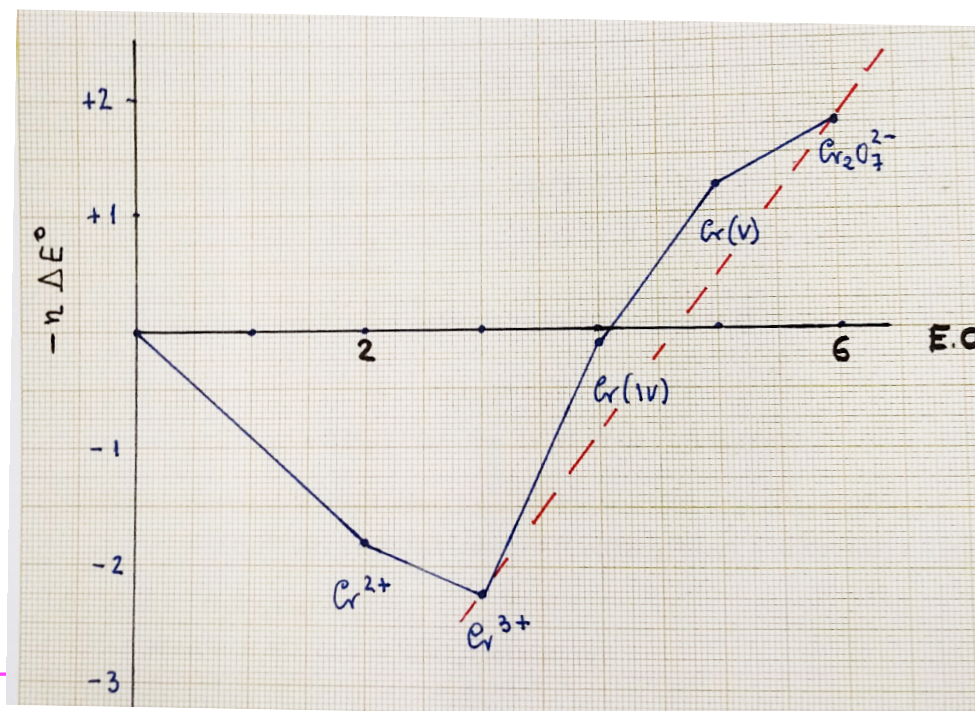
17

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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



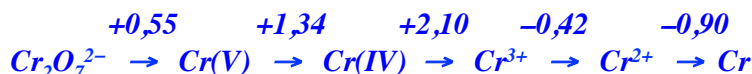
a) Representa el diagrama de Frost



18

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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



Datos.- $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

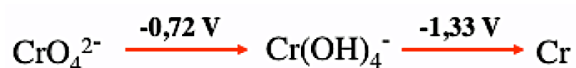
- b) Determina el potencial redox $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$ en medio ácido.
 - $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = \Delta y/\Delta x = [1,77 - (-2,22)]/(6-3) = 1,33 \text{ V}$
- c) Explica qué especies serán inestables respecto a la dismutación en medio ácido (indicando las especies resultantes).
 - Cr(IV) y Cr(V) se dismutan dando Cr^{3+} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
- d) Además de las especies que se dismutan, explica qué otras especies no deberían ser estables en medio ácido en atmósfera exenta de aire.
 - El Cr y el Cr^{2+} son reductores, se oxidan a Cr^{3+} y reducen al agua desprendiendo H_2
 - El $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ tampoco sería estable y debería oxidar al agua con desprendimiento de O_2 , y reducirse a Cr^{3+} [$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) > E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$]
- e) Explica que especies serán estables en presencia de aire, en medio ácido.
 - El Cr^{3+} es la única especie estable ya que el O_2 no puede oxidarlo a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

19

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

10.- Explica qué ocurrirá si a una disolución acuosa de $\text{Cr}^{3+}(\text{ac})$ se le adiciona un exceso de NaOH, y a continuación se le añade peróxido de hidrógeno. Escribe las correspondientes reacciones ajustadas.

Datos.- potenciales redox (V) a $\text{pH} = 14$: $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,828$; $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0,87$;



• Solución:

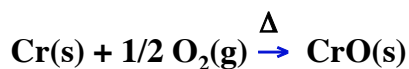
- al adicionar NaOH en primer lugar precipitará el $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ que se redisolverá en exceso de NaOH dando Cr(OH)_4^-
- como el potencial del $(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ es mayor que $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr(OH)}_4^-$, el agua oxigenada oxida el Cr(III) a Cr(VI)
 - $3x [\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-]$
 - $2x [\text{Cr(OH)}_4^- + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^-]$
 - $\underline{\hspace{10em}}$
 - $2 \text{Cr(OH)}_4^- + 2 \text{OH}^- + 3 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}_2\text{O}$

20

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

11.- Cuando se sintetiza óxido de cromo(II), CrO , a partir de cromo puro y oxígeno, se encuentra que la composición real del óxido obtenido es $\text{Cr}_{0,92}\text{O}_{1,00}$; sin embargo, los cristales son eléctricamente neutros. Sugiere una explicación e intenta “cuantificarla”.

• **Solución:**



$\text{Cr}_{0,92}\text{O}_{1,00}(\text{s}) \rightarrow$ óxido no estequiométrico

■ algo de $\text{Cr}^{2+} \rightarrow$ oxidado a Cr^{3+}

■ ¿cuánto?

■ por cada 100 átomos de oxígeno, habrán:

– átomos de $\text{Cr(III)} = x$; átomos de $\text{Cr(II)} = 92-x$

– balance de cargas $\rightarrow$ cargas positivas = cargas negativas

» cargas positivas = $x \cdot (+3) + (92-x) \cdot (+2)$; cargas negativas = $2 \cdot 100$

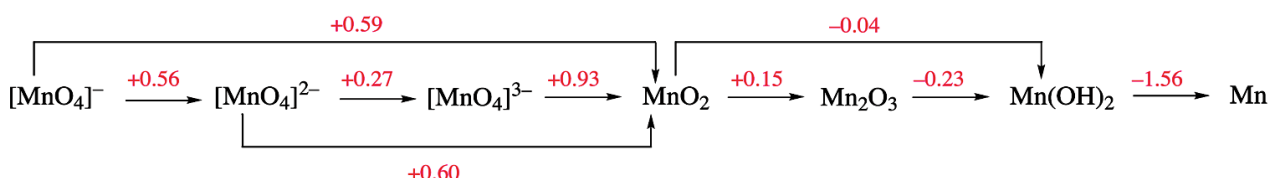
» $x = 16 \rightarrow$ de cada 92 átomos de cromo 16 son de Cr^{III} y 76 de Cr^{II}

■ $\text{Cr(III)} \rightarrow 17,39\%$; $\text{Cr(II)} \rightarrow 82,61\%$

21

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

12.- A partir del diagrama de Latimer para las especies del manganeso, en medio básico ($\text{pH}=14$),



a) representa el correspondiente diagrama de Frost

b) explica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio básico y escribe las correspondientes reacciones de dismutación ajustadas

c) ¿qué especies serán estables en atmósfera exenta de oxígeno? ¿y en presencia de oxígeno?

Datos.- potenciales redox a $\text{pH} = 14$: $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,828 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0,401 \text{ V}$

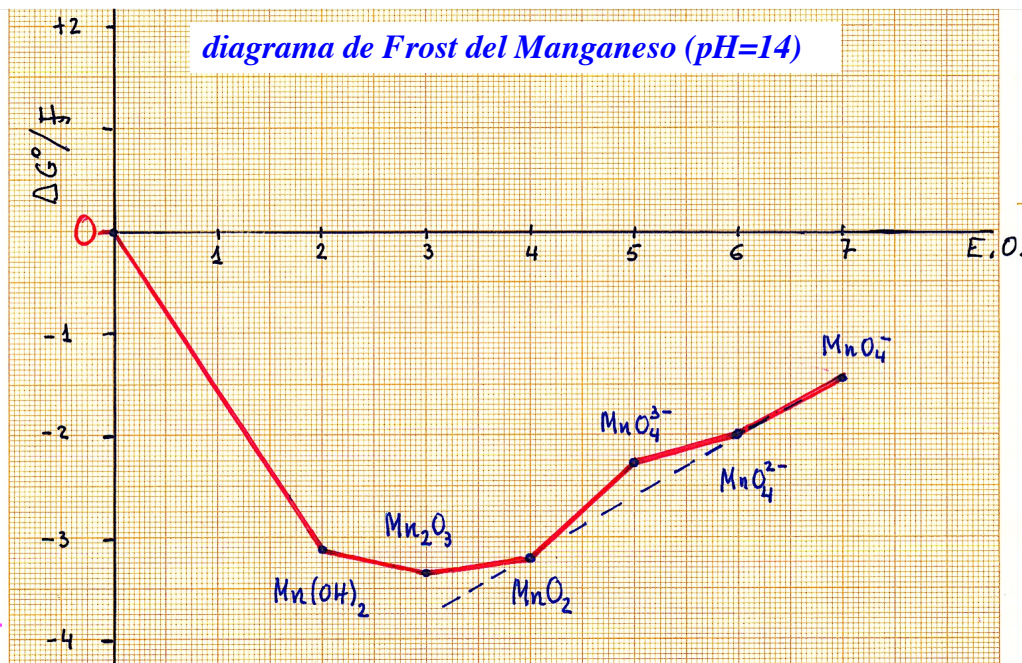
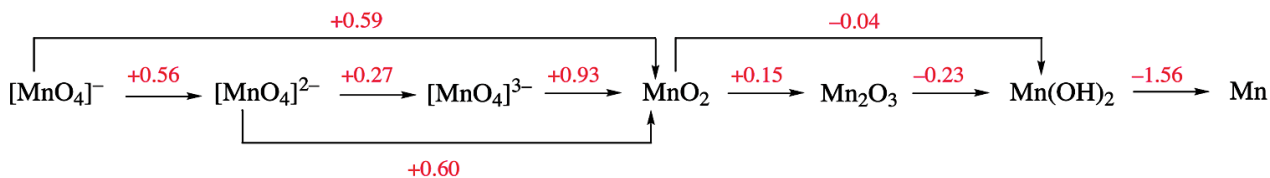
• **Solución:** a) diagrama de Frost

Par	E.O.	ΔE°	$-n \cdot \Delta E^\circ$	y	x
$\text{Mn}/\text{Mn(OH)}_2$	$0 \rightarrow 2$	+1,56	$-2 \cdot (+1,56) = -3,12$	-3,12	+2
$\text{Mn(OH)}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$	$2 \rightarrow 3$	+0,23	$-1 \cdot (0,23) = -0,23$	-3,35	+3
$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$	$3 \rightarrow 4$	-0,15	$-1 \cdot (-0,15) = +0,15$	-3,20	+4
$\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^{3-}$	$4 \rightarrow 5$	-0,93	$-1 \cdot (-0,93) = +0,93$	-2,27	+5
$\text{MnO}_4^{3-}/\text{MnO}_4^{2-}$	$5 \rightarrow 6$	-0,27	$-1 \cdot (-0,27) = +0,27$	-2,00	+6
$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_4^-$	$6 \rightarrow 7$	-0,56	$-1 \cdot (-0,56) = +0,56$	-1,44	+7

22

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

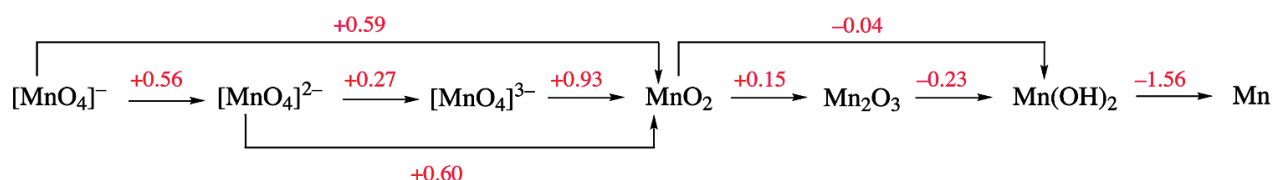
12.- A partir del diagrama de Latimer para las especies del manganeso, en medio básico (pH=14),



23

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

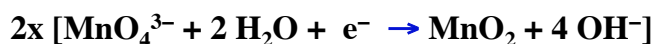
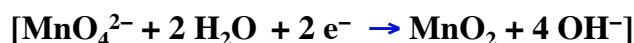
12.- A partir del diagrama de Latimer para las especies del manganeso, en medio básico (pH=14),



b) explica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio básico y escribe las correspondientes reacciones de dismutación ajustadas.

• b) dismutan los iones MnO_4^{3-} y $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^-$ y MnO_2

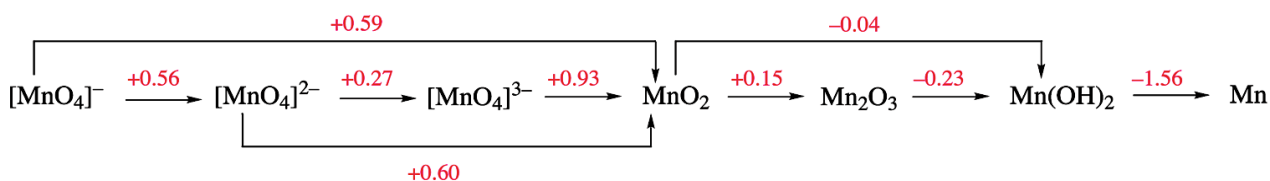
■ el ión MnO_4^{2-} dismuta parcialmente



24

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

12.- A partir del diagrama de Latimer para las especies del manganeso, en medio básico (pH=14),



c) ¿qué especies serán estables en atmósfera exenta de oxígeno? ¿y en presencia de oxígeno?

Datos.- potenciales redox a pH = 14: $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,828 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0,401 \text{ V}$

• **Solución:**

■ i) en ausencia de O_2

- Mn reduce al disolvente → se oxida a Mn(OH)_2
- MnO_4^- → oxidaría al agua
- serían estables → Mn(OH)_2 , Mn_2O_3 y MnO_2

■ ii) en presencia de O_2

- Mn(OH)_2 , Mn_2O_3 → se oxidarían a MnO_2
- MnO_4^- → oxidaría al agua, reduciéndose a MnO_2
- única especie estable MnO_2

25



Facultat
de Química

<https://www.uv.es/moratal/>

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

Ejercicios adicionales

26

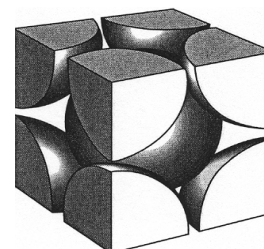
Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

13.- El cromo cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo. El radio metálico del cromo es de 124,7 pm. Determina la densidad del cromo.

Datos.- masa atómica relativa $A_r(\text{Cr}) = 52$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$.

• **Solución:**

- densidad = masa celda/volumen celda
- i) masa celda = $2(A_r) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 - n° átomos celda = $8 \cdot (1/8) + 1 = 2$
 - masa celda = $2 \cdot 52 / 6,022 \cdot 10^{23} = 17,27 \cdot 10^{-23} \text{ g}$
- ii) Volumen celda
 - D = diagonal cubo = $4 \cdot r$; d = diagonal cara; $d^2 = 2 a^2$;
 - $D^2 = d^2 + a^2 = 3 \cdot a^2$; $a = 4 \cdot r / \sqrt{3}$;
 - $a = 287,982 \text{ pm} \equiv 2,87982 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$
 - Volumen celda = $a^3 = 2,3883 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$
- $d = m / V = 17,27 \cdot 10^{-23} \text{ g} / 2,3883 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 = 7,23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

14.- Del análisis de los puntos de fusión de los óxidos de manganeso que se indican en la tabla, y teniendo en cuenta el carácter ácido/base de dichos óxidos, explica razonadamente el tipo de enlace y de compuesto que forma el manganeso en sus óxidos.

p. f. (°C) de óxidos de manganeso y carácter ácido/base

Mn_2O_7	MnO_2	Mn_2O_3	Mn_3O_4	MnO
5,9°	desc. a 535°	desc. a 1080°	1705°	1650°
ácido	anfótero	básico	básico	básico

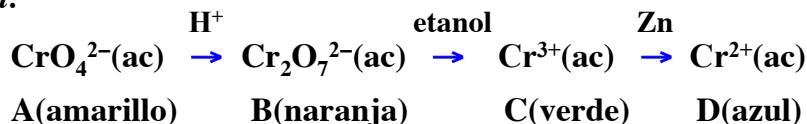
• **Solución:**

- el poder polarizante del Mn aumenta con su E. O., y por lo tanto el carácter covalente del enlace.
- de acuerdo con el p. f. y carácter ácido base:
 - el Mn_2O_7 sería una sustancia molecular, enlace covalente
 - el MnO_2 red covalente polarizada, enlace covalente con cierto carácter iónico (intermedio)
 - los óxidos de Mn^{II} (MnO) y Mn^{III} (Mn_2O_3) y el mixto Mn_3O_4 ($\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$) serían esencialmente iónicos

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

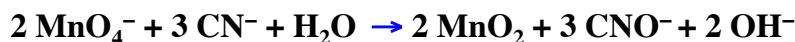
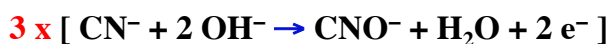
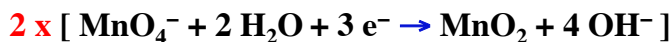
15.- La adición de ácido a una disolución amarilla de cierto anión (A) produce una disolución anaranjada (B). Cuando a la disolución de la especie B se le añade etanol se origina una disolución verde (C), y si a ésta última disolución se le añade granalla de cinc la disolución cambia a color azul (D). Identifica cada una de las especies A–D y escribe las correspondientes reacciones ajustadas.

• **Solución:**



- 1) $2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons 2 \text{HCrO}_4^-(\text{ac}) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(l)$
- 2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) + 8 \text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3 \text{CH}_3\text{CHO}(g) + 7 \text{H}_2\text{O}(l)$
- 3) $2 \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + \text{Zn}(s) \rightarrow 2 \text{Cr}^{2+}(\text{ac}) + \text{Zn}^{2+}(\text{ac})$

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



29

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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.- n° atómico del Cr, $Z = 24$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

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

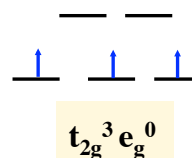
b) Determina el valor de Δ_0 de $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ en cm^{-1} y en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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

• **Solución: a)**

■ $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3] \rightarrow \text{tris(oxalato)cromato(III) de potasio}$



30

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

17.- El oxalato complejo $K_3[Cr(ox)_3]$ tiene un momento magnético efectivo $\mu_{ef} = 3,84$ MB. El espectro electrónico de una disolución acuosa de $[Cr(ox)_3]^{3-}$ presenta la banda de absorción de menor energía a $\lambda_1 = 575$ nm (presenta otra banda a 424 nm y una tercera en la zona UV).

Datos.- n° atómico del Cr, $Z = 24$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

b) Determina el valor de Δ_0 de $[Cr(ox)_3]^{3-}$ en cm^{-1} y en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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

• Solución:

■ b) valor de Δ_0 de $[Cr(ox)_3]^{3-}$ en cm^{-1} y en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$$- \Delta_0 = 1/\lambda = 1/575 \cdot 10^{-7} = 17391,3 \text{ cm}^{-1}$$

$$- E = N_A \cdot h \cdot \nu = N_A \cdot h \cdot (c/\lambda) = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 575 \cdot 10^{-9} = 208,309 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$- \Delta_0 = 208,309 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

$$- EECC = 3 \cdot (-0,4 \cdot \Delta_0) = -1,2 \cdot \Delta_0 = -1,2 \cdot 208,309 = -249,97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$- EECC = -249,97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

31

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

17.- El oxalato complejo $K_3[Cr(ox)_3]$ tiene un momento magnético efectivo $\mu_{ef} = 3,84$ MB. El espectro electrónico de una disolución acuosa de $[Cr(ox)_3]^{3-}$ presenta la banda de absorción de menor energía a $\lambda_1 = 575$ nm (presenta otra banda a 424 nm y una tercera en la zona UV).

Datos.- n° atómico del Cr, $Z = 24$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

d) i) Explica si en el complejo $K_3[Cr(ox)_3]$, cabe esperar contribución orbital al momento magnético.

ii) Calcula el valor del momento magnético de spin-sólo, μ_{ss} , del citado complejo. iii) Compara el valor calculado de μ_{ss} , con el valor experimental, $\mu_{ef} = 3,84$ MB justificando si cabría esperar alguna desviación entre ambos valores.

• Solución:

■ d)

- Como los orbitales t_{2g} tienen la misma ocupación electrónica no hay contribución orbital de 1er orden al momento magnético

$$- \mu_{ss} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{15} = 3,87 \text{ MB}$$

- como no hay contribución orbital de 1er orden no cabe esperar una desviación significativa entre μ_{ef} y $\mu_{ss} \rightarrow \mu_{ef} \approx \mu_{ss}$

32

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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



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

- representa el correspondiente diagrama de Frost
- en atmósfera exenta de aire, explica qué especies no serán estables en medio ácido
- explica que especies serán estables en presencia de aire, en medio ácido
- explica qué ocurrirá si a una disolución acidificada de VO_2^+ se le añade Sn^{2+} y escribe las correspondientes semirreacciones, la reacción global ajustada y calcula el valor de ΔG° .

• Solución:

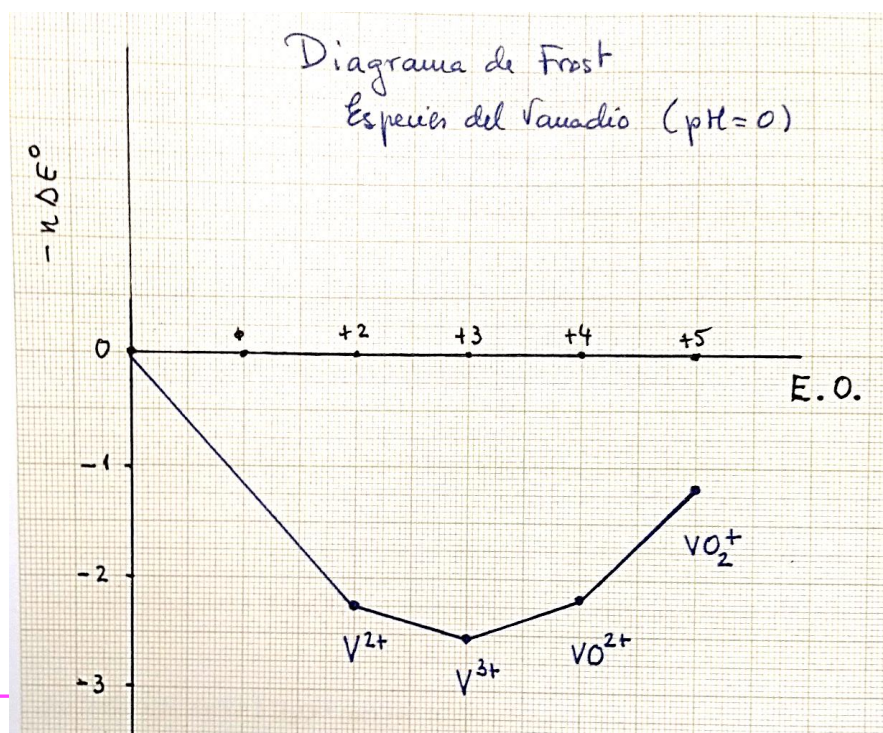
■ a) diagrama de Frost

par	e.o.	n	ΔE°	$-n \cdot \Delta E^\circ$	y	x
V / V^{2+}	0 $\rightarrow$ +2	2	+ 1,13	$-2 \cdot (+1,13) = -2,26$	- 2,26	+2
V^{2+} / V^{3+}	+2 $\rightarrow$ +3	1	+ 0,26	$-1 \cdot (+0,26) = -0,26$	- 2,52	+3
V^{3+} / VO^{2+}	+3 $\rightarrow$ +4	1	- 0,34	$-1 \cdot (-0,34) = +0,34$	- 2,18	+4
VO^{2+} / VO_2^+	+4 $\rightarrow$ +5	1	- 1,00	$-1 \cdot (-1,00) = +1,00$	- 1,18	+5

33

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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



34

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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



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

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

• **Solución:**

■ b) especies no estables en atmósfera exenta de aire

– tanto el V como el V^{2+} son reductores y serán oxidados por el H^+ a V^{3+} desprendiéndose $\text{H}_2(\text{g})$

» por lo tanto ni el V ni el V^{2+} serán estables en medio ácido

■ c) especies estables en presencia de aire

– en presencia de aire, el oxígeno oxidará tanto al V^{3+} como al VO^{2+} formándose el ión VO_2^+

– consecuentemente la única especie estable en medio ácido en presencia de oxígeno es el catión dioxovanadio(V), VO_2^+

35

Ejercicios Tema 9: Ti, V, Cr, Mn

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

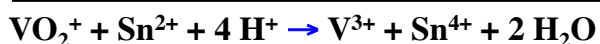
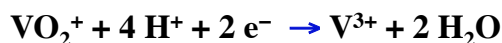


Datos.- $E^\circ(\text{V})$: $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23$; $(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

d) explica qué ocurrirá si a una disolución acidificada de VO_2^+ se le añade Sn^{2+} y escribe las correspondientes semirreacciones, la reacción global ajustada y calcula el valor de ΔG° .

• **Solución:**

■ d) según los datos de potenciales redox el Sn^{2+} reducirá al VO_2^+ hasta V^{3+}



– $E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{V}^{3+}) = \Delta y / \Delta x = [-1,18 - (-2,52)]/(5-3) = 1,34/2 = 0,67 \text{ V}$

– $\Delta G_r^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$; $\Delta E^\circ = 0,67 - 0,15 = 0,52 \text{ V}$

– $\Delta G_r^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot 0,52 = -100344,4 \text{ J}$; $\Delta G_r^\circ = -100,344 \text{ kJ}$

36