

QUÍMICA INORGÀNICA II

Examen (2ª part)
Juny 2002

T. Flor - J. Ros
Departament de Química
U.A.B.

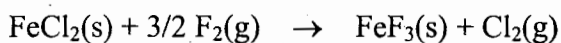
NOM.....

Aquesta part de l'examen consta de tres preguntes. Contesteu en l'espai que hi ha per cada apartat. Podeu usar la part del darrera de cada full com esborrall. Escriviu de forma clara i llegible.

No es poden desgrapar els fulls.

1) (15 punts)

Donada la reacció:



i les dades termodinàmiques expressades a la taula,

	Ureticular KJmol ⁻¹	DF-F KJmol ⁻¹	DCI-Cl KJmol ⁻¹	3er PI KJmol ⁻¹	AE ^a KJmol ⁻¹
Cl(g)					349,0
F(g)					328,0
Fe(s)				2957,6	
Cl ₂ (g)			239,22		
F ₂ (g)		154,6			
FeCl ₂ (s)	-2525				
FeF ₃ (s)	-5870				

^a AE es defineix com ΔH° de $\text{M}^+(\text{g}) \rightarrow \text{M}(\text{g}) + e^-$

a) Descriviu el cicle termodinàmic que ens permet calcular la variació d'entalpia d'aquesta reacció.

b) Especifiqueu quines són les contribucions energètiques que afavoreixen aquest procés.

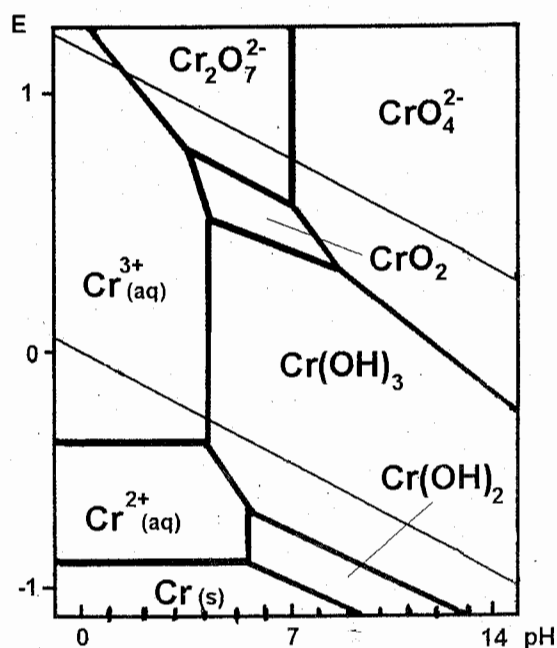
c) Especifiqueu quines son les contribucions energètiques que desafavoreixen aquest procés.

d) Calculeu ΔH° de la reacció.

2) (15 punts)

Considerant el següent diagrama de Pourbaix.

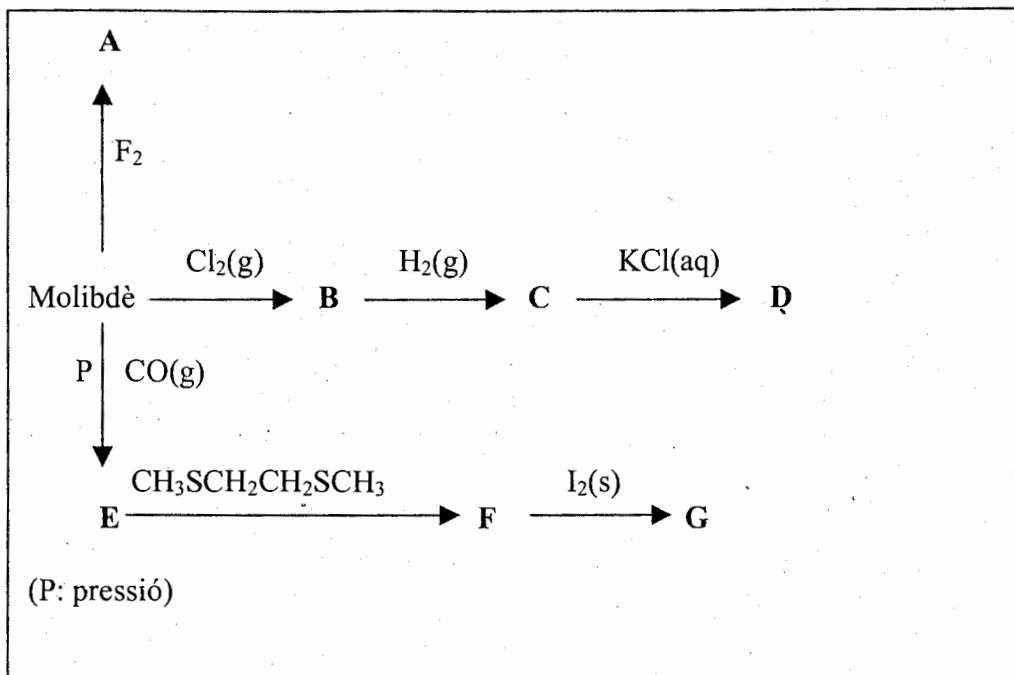
Escriviu i igualeu les reaccions que tenen lloc en els apartats següents. Si no hi ha reacció, indiqueu-ho i justifiqueu el per què.



- a) Es dissol una sal de Cr^{2+} en aigua a $\text{pH}=2$.
- b) Es prepara una suspensió de CrO_2 a $\text{pH}=11$.
- c) Es prepara una solució de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a $\text{pH}=14$.
- d) S'afegeix Br_2 a una dissolució de Cr^{2+} a $\text{pH}=5$. No considereu la possible reacció dels reactius amb l'aigua.
($E^\circ \text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,08 \text{ V}$)
- e) Es posa en contacte Cr metàl·lic amb una solució aquosa a $\text{pH}=8$.
- f) Es barreja Cr(s) amb una solució de Ag^+ a $\text{pH}=1$.
 $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80 \text{ V}$

3) (30 punts)

A partir de l'esquema de reaccions i les dades següents:



Dades: Pesos atòmics: Mo = 95,94; F = 19,00; Cl = 35,45; K = 39,10.

A és un sòlid incolor volàtil que fon a 18°C i que conté un 45,70 % de Mo.

B és un compost molt poc volàtil, que fon a 200°C . Conté un 35,12 % de Mo, i el seu pes molecular és 546,38.

C és un compost de punt de fusió superior a 300°C . Conté un 47,43 % de Mo

D és un compost soluble en solvents polars, en els quals es comporta com un electròlit 3:1. Conté un 22,52 % de Mo i un 49,94 % de Cl.

E és un compost covalent que sublima amb facilitat. Les anàlisis elementals d'**E** corresponen a una fórmula empírica MoC_6O_6

F és un compost no electròlit. Les seves anàlisis elementals corresponen a la fórmula empírica $\text{MoC}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$

G és un compost groc, no electròlit, les anàlisis elementals del qual corresponen a la fórmula empírica $\text{MoI}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$

En les reaccions de formació de **F** i **G** es desprèn un gas

- a) Identifica les substàncies **A, B, C, D, E, F, i G**, tot indicant l'estat d'oxidació del metall en cada compost (coloca la resposta en la taula de respostes)

Compost	A	B	C	D
Fórmula				

Compost	E	F	G
Fórmula			

- b) Dibuixeu les estructures dels compostos **A, B, C, D, E i F**.

c) Dibuixa tots els estereoisòmers possibles del compost **G**

d) Indica la configuració electrònica del Mo en el compost **D** i la distribució dels electrons en els orbitals 4d segons la Teoria del Camp Cristal·lí

QUÍMICA INORGÀNICA II

Examen (1ª part)

T. Flor- J. Ros

Juny 2001 Departament de Química

U.A.B.

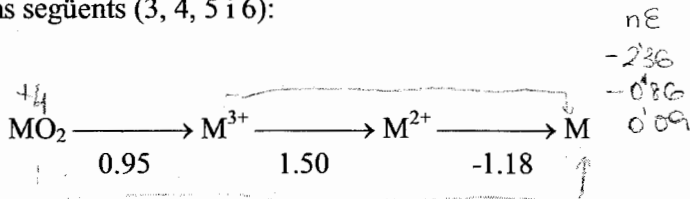
NOM.....GR
UP.....

L'examen consta de dues parts. La primera part consta de 40 preguntes tipus test i puntua sobre 40. Les úniques respostes possibles son cert, fals o resposta en blanc. Cada pregunta correcta val 1 punt i cada error descompta 1 punt. Les respostes en blanc no sumen ni resten punts. **Cal obtenir més de 12 punts en aquesta part per aprovar l'examen.** El temps disponible és de 90 minuts (aproximadament 2 minuts per pregunta). Contesteu en el full del Centre de Càlcul, marcant amb llapis les respostes segons: A = CERT; B = FALS. No es poden desgrapar els fulls.

Número de permutació 1

- ✓ 1. En el Diagrama de Pourbaix del ferro, on la concentració de les espècies solubles és 1 M, el pendent de la recta que separa les espècies $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i Fe^{2+} val -0.177.
col·locar més dades.
- ✓ 2. Les línies verticals en els Diagrames de Pourbaix indiquen processos redox independents del pH.

El Diagrama de Latimer a pH 0 de l'element de transició M fa referència a les 4 qüestions següents (3, 4, 5 i 6):



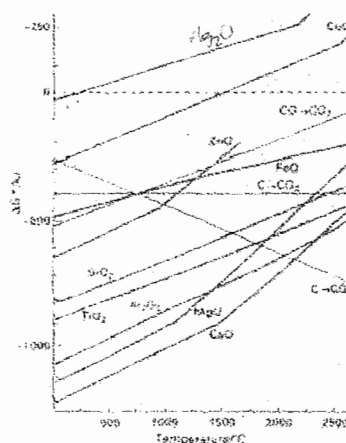
- ✓ 3. A pH 0 l'espècie M^{3+} no estarà present en el Diagrama de Pourbaix.
- ✓ 4. L'ió M^{2+} és l'espècie més estable a pH 0.
- ✓ 5. La reacció: $\text{MO}_2(\text{s}) + \text{M}(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{M}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ és termodinàmicament possible.
- ✗ 6. M és termodinàmicament estable en H_2O a pH 0. *redueix H_2O .*

- ✗ 7. L'àrea de les zones ocupades pels estats d'oxidació més alts en els diagrames de Pourbaix dels elements de transició disminueix al baixar en els grups. *augmenta*
- ✗ 8. La configuració electrònica del Cu atòmic gasós és $[\text{Ar}] 3\text{d}^9 4\text{s}^2$. *$3\text{d}^{10} 4\text{s}^1$*
- ✗ 9. La funció densitat de probabilitat radial d'un orbital 3d té tres màxims de probabilitat. *només 1*

- ✓ 10. La participació dels orbitals 5f en la formació d'enllaços és superior a la dels orbitals 4f.
- ✓ 11. La configuració electrònica del Fe en el complex $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ és d^8 . F
- ✓ 12. Els radis iònics dels ions Y^{3+} i La^{3+} són pràcticament iguals.
- ✓ 13. La química dels elements lantànids està dominada per l'estat d'oxidació +3.
- ✗ 14. El comportament dels actínids pel que fa als estats d'oxidació estables és igual al dels lantànids. *els 5 primers són ≠*
- ✗ 15. La conductivitat elèctrica dels semiconductors disminueix amb la temperatura. *augmenta*
- ✗ 16. La combinació de Si amb petites quantitats de Ge forma un semiconductor tipus n. *tipus p*
- ✓ 17. La conductivitat elèctrica dels metalls del grup 2 s'explica pel solapament de la banda s amb la banda p. ✓
- ✓ 18. Quan més alta sigui la participació dels orbitals d a l'enllaç metàl·lic més alta serà l'entalpia de vaporització del metall.
- ✗ 19. A la naturalesa no existeix cap mineral que contingui un element actínid. *pechblende → U*
- ✗ 20. Els minerals més importants dels elements del grup 12 són òxids o silicats. *F → són sulfurs, sulfurs i arseniurs*

A partir del diagrama d'Ellingham següent es pot deduir (qüestions 21 i 22):

- ✓ 21. La reacció: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ és termodinàmicament possible a 2000° .
- ✓ 22. La reacció: $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag} + 1/2\text{O}_2$ és termodinàmicament possible a 500° .



- ✗ 23. Els òxids: TiO_2 , V_2O_5 i CrO_3 són amfòters. *bene amfòter òxid*

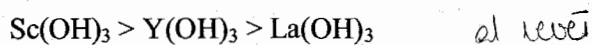
- ✗ 24. El sulfat d'oxovanadil(IV) té una fórmula empírica: VO_5S . *VO₂SO₄*

Diagrames d'Ellingham d'alguns me

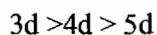
- ✓ 25. L'equilibri: $\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$ té lloc a un pH més alt que l'equilibri: $\text{VO}_2^+(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + 6\text{H}^+(\text{aq})$. *V (TONI)*
- ✗ 26. La reacció del Ru i Os amb F_2 dona: RuF_8 i OsF_8 respectivament. *(RuF₇, OsF₇) o bé RuF₆ i OsF₆*
- ✗ 27. La majoria dels òxids dels elements de transició amb estequiometria M_2O_3 tenen una estructura tipus rutil.
- ✗ 28. L'hexafluorur d'iridi reacciona amb aigua segons la reacció:
 $\text{IrF}_6(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{IrO}_2(\text{s}) + 1/2\text{O}_2 + 6\text{HF}(\text{aq}) \rightarrow \text{OK}$
 Del què es pot deduir que el IrF_6 és oxidat per l'aigua. *IrF₆ reduït (IrO₂ oxidat H₂O)*
- ✗ 29. Els següents lligands de coordinació són potencialment σ i π donadors:
 CO_3^{2-} , NH_2NH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- ✓ 30. El complex $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ té una geometria planòquadrada.

✓ En el Diagrama de Pourbaix del ferro, on la concentració de les espècies solubles és 1 M, el potencial E^0 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) a pH 1.5 té el mateix valor que a pH 0. ($K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 10^{-37}$) encara no ha precipitat

✗ En els diagrames de Pourbaix dels elements del grup 3 s'observa que el pH on precipiten les espècies $\text{M}(\text{OH})_3$ segueix l'ordre:



✓ L'efecte de pantalla dels orbitals més interns sobre els orbitals d segueix l'ordre:



✓ La reacció: $\text{FeS}_2(\text{s}) + 11 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 8 \text{SO}_2(\text{g})$

correspon a un procés tèrmic denominat *torrada*

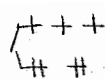
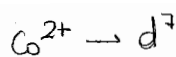
✓ La reacció $\text{Zn} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO}$ és termodinàmicament possible a 500° .

✓ La reacció: $\text{WO}_3(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{WCl}_6(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ és possible.

✗ El caràcter iònic de les estructures dels halurs següents segueix l'ordre:



✓ L'aniócyanat $[\text{NCO}]^-$ és un lligand bidentat que no pot actuar com a quelat.



- ✓ 31. Un complex de fórmula $[\text{CoX}_4]^{2-}$ (on X és un lligand monodentat de càrrega -1) que presenti un moment magnètic $\mu = 3.9 \text{ MB}$ tindrà una geometria tetraèdrica.
- ✓ 32. El complex $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]$ (en = etilendiamina) té dos isòmers geomètrics.
- ✗ 33. Un complex que tingui una constant de formació elevada serà cinèticament inert. — *no té perquè*
- ✗ 34. L'estructura tridimensional (tipus ReO_3) la presenten molts fluorurs de metalls trivalents. *coordinat*
- ✗ 35. La reacció $\text{M} + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{MF}_6$ es compleix per a $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ i W . *F El Cron da $\text{CrF}_4 + \text{CrF}_3$*
- ✓ 36. El valor de l'energia de desdoblament dels orbitals d per efecte del camp tetraèdric (Δ_t) és aproximadament la meitat del que produeix un camp octaèdric (Δ_o).
- ✗ 37. Els lligands σ donadors, π acceptors creen un camp cristal·lí més feble que els lligands σ i π donadors. *més fort*
- ✓ 38. Donat que l'anió O^{2-} és poc polaritzable els òxids de cations de radi gran i amb estats d'oxidació baixos seran essencialment iònics.
39. En la següent estructura M pot ser Mn.
- ✓ 40. El TiCl_4 és un compost molecular.

QUÍMICA INORGÀNICA II

Examen (2ª part)
Juny 2001

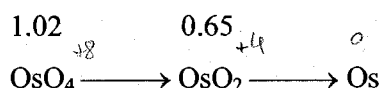
T. Flor - J. Ros
Departament de Química
U.A.B.

NOM.....

Aquesta part de l'examen consta de tres preguntes. Contesteu en l'espai que hi ha per cada apartat. Podeu usar la part del darrera de cada full com esborrall. Escriviu de forma clara i llegible.

1) (20 punts)

El diagrama de Latimer del Os a pH 0 és:

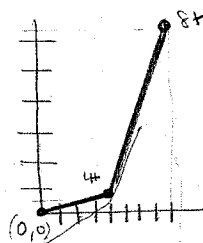


A partir d'aquest diagrama i dels potencials estàndard de reducció en medi àcid:

$$E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$$

a) Dibuixeu el diagrama de Frost del Os a pH 0.

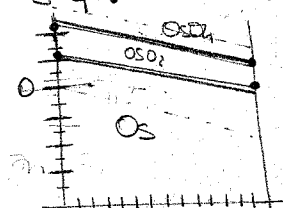
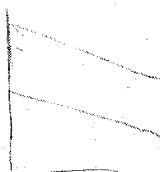


	n	E	ME
Os	0	-	0
OsO ₂	4	0.65	2.6
OsO ₄	8	0.835	6.68

b) Dibuixeu el diagrama de Pourbaix del Os.

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{4} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = E^\circ - 0.059 \text{ pH} = 0.65 - 0.059 \text{ pH}$$

$$E' = E^\circ - \frac{0.059}{4} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = 1.02 - 0.059 \text{ pH}$$

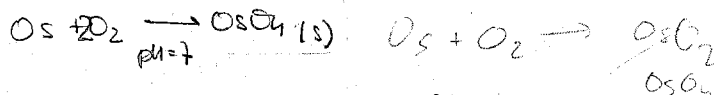


Determineu els productes de reacció d'acord amb la termodinàmica.

c) Si s'introdueix Os en una solució aquosa a pH=14.



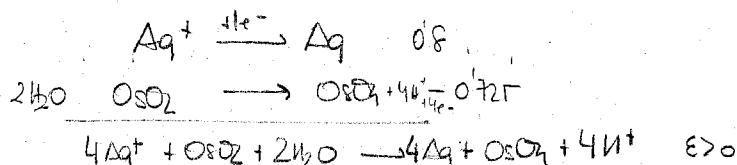
d) Si es fa passar un corrent d'O₂ per una suspensió de Os a pH=7.



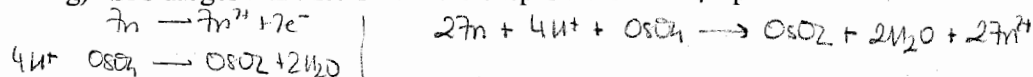
e) Si s'afegeix una dissolució de Zn²⁺ 1M a una suspensió de OsO₂ a pH=0.



f) Si s'afegeix una dissolució de Ag⁺ a una suspensió de OsO₂ a pH=5



g) Si s'afegeix Zn metàl·lic a una suspensió de OsO_4 a $\text{pH}=2$

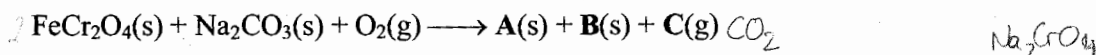


h) Si es posen en contacte OsO_4 i Os en suspensió amb una dissolució aquosa a $\text{pH}=10$



2) (20 punts)

El mineral cromita FeCr_2O_4 reacciona amb carbonat sòdic sòlid en presència d'oxigen a T elevades formant dos productes sòlids **A** i **B**, i un gas **C**. En aquesta reacció només un dels metalls passa a un estat d'oxidació superior.



A és un compost de color groc soluble en H_2O que conté un 32.1% de crom i un 39.5% d'oxigen.

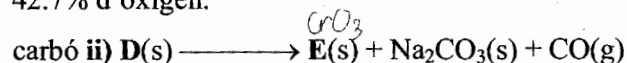
B és un òxid compost de color vermell-marró insoluble en H_2O que conté un 69.9% de Fe.

C és un gas que quan es fa passar per una solució de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ forma un precipitat.

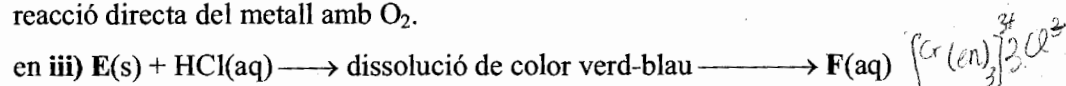
El compost **A** dona lloc a la seqüència de reaccions següent:



D és un compost de color groc soluble en H_2O que conté un 39.7 % de crom i un 42.7% d'oxigen.



La reducció de **D** amb carbó produeix un compost **E** de color verd insoluble en H_2O que conté només Cr i oxigen. Aquest mateix producte també es pot obtenir per reacció directa del metall amb O_2 .



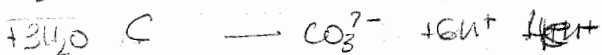
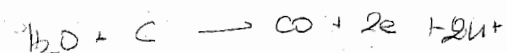
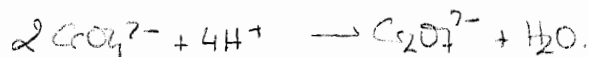
E es dissol en medi àcid (HCl aquós) donant una dissolució de color verd-blau. Si, un cop neutralitzada aquesta dissolució amb base, s'afegeix etilendiamina (en) en excés, s'obté una solució aquosa del compost **F**.

F és un compost amb les característiques següents:

- es comporta com a electròlit 1 : 3 en aigua.
- conté Cr, Cl i en (etilendiamina)
- té un moment magnètic diferent de zero.

Dades:

Pesos moleculars: Cr 52; O 16; Na 23; Fe 55.8 g/mol



Qüestions:

a) Indiqueu en la taula següent la fórmula dels compostos A, B, C, D, E i F

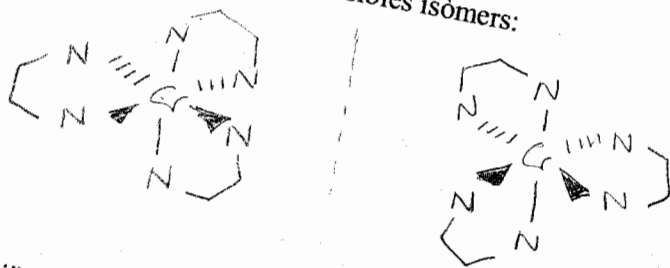
Producte	A	B	C	D	E	F
	Na_2CrO_4	Fe_2O_3	CO_2	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	Cr_2O_3	$\text{Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3$

b) Completeu i igualeu les reaccions següents:

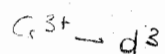
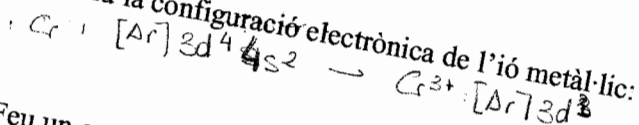
$\text{A}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{D}(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	$2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{D}(\text{s}) + \text{C}(\text{carbó}) \rightarrow \text{E}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_7 + 2\text{C} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
$\text{C}(\text{g}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) \rightarrow \text{precipitat sòlid} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$

c) Qüestions relatives al compost F:

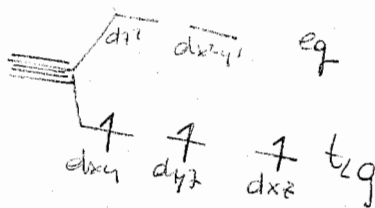
i) Dibuixeu els possibles isòmers:



ii) Escriviu la configuració electrònica de l'ió metàl·lic:



iii) Feu un esquema dels nivells d'energia (amb els seus electrons) corresponent als orbitals d segons la Teoria del Camp Cristal·lí del compost F



QUÍMICA INORGÀNICA II

Examen (1ª part)
Setembre 2002
Departament de Química

T.Flor - J.Ros

U.A.B.

NOM..... GRUP.....

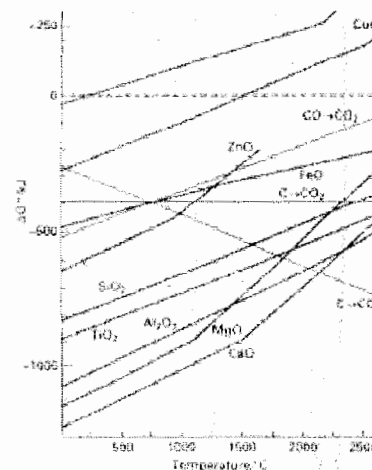
L'examen consta de dues parts. La primera part consta de 40 preguntes tipus test i puntua sobre 40. Les úniques respostes possibles són cert, fals o resposta en blanc. Cada pregunta correcta val 1 punt i cada error descompta 1 punt. Les respostes en blanc no sumen ni resten punts. El temps disponible és de 60 minuts. Contesteu en el full del Centre de Càlcul, marcant les respostes segons: A = CERT; B = FALS. No es poden desgrapar els fulls.

- ✓ 1. El OsO_4 és un compost molecular.
- ✗ 2. El CrO_3 és un òxid anfòter. *acid*
- ✓ 3. Un factor important de les característiques estructurals dels òxids metàl·lics és la baixa polaritzabilitat de l'anió òxid.
- ✓ 4. El Mn_2O_7 no es pot obtenir de la reacció directa dels seus elements i s'obté amb la reacció: $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- ✓ 5. El TiCl_4 és un àcid de Lewis.
- ✓ 6. Els òxids dels metalls amb estat d'oxidació II, III i IV presenten estructures en xarxes tridimensionals característiques de compostos iònics.
- ✓ 7. Els punts de fusió dels òxids CrO_3 , MoO_3 , WO_3 augmenten en aquest ordre, la qual cosa es correspon amb la contribució de caràcter iònic dels seus enllaços.
- ✓ 8. En els grups del 4-10 dels metalls de transició l'estat d'oxidació més alt d'un element es fa més estable al baixar en el grup, essent la variació més gran entre els elements de la 1ª i la 2ona sèrie.
- ✓ 9. L'equilibri $\text{VO}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{VO}_2(\text{s})$ té lloc a un pH més alt que l'equilibri $\text{VO}_2^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$.
- ✗ 10. L'anió $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es forma a un pH més alt que l'anió CrO_4^{2-} . *al revés*
- ✗ 11. El poder oxidant de qualsevol compost sempre disminueix en augmentar el pH. *Aq no depen*
- ✓ 12. La diferència d'energia entre la banda de valència i la banda de conducció (gap) del carboni-diamant és més gran que la del silici.
- ✓ 13. El caràcter oxidant de l'estat d'oxidació màxim en els elements de la primera sèrie segueix l'ordre: $\text{Ti(IV)} < \text{V(V)} < \text{Cr(VI)} < \text{Mn(VII)}$

- ✓ 14. Els elements dels primers grups de transició es troben a la natura combinats preferentment amb l'oxigen sota forma d'òxids, axoanions, silicats, etc.
- ✗ 15. L'anió carbonat CO_3^{2-} és un lligand ambidentat. *bidentat*
- ✗ 16. El complex $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ té dos isòmers geomètrics. (en=etilendiamina) *2 cis x 2 + trans.*
- ✓ 17. El complex $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ presenta un moment magnètic corresponent a dos electrons desaparellats. *Mn²⁺ d⁴ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$*
- ✗ 18. L'anió Cl^- te més tendència a formar compostos iònics que l'anió F^- . *al revés*
- ✗ 19. Un complex làbil és aquell que te una constant de formació petita. *no té perquè* } ΔG° - cinètic
 ΔH° - termodin
- ✗ 20. L'anió tiocianat $[\text{NCS}]^-$ és un lligand didentat quelatant. *no quelatant*
- ✓ 21. En un semiconductor intrínsec la banda de valència no es superposa a la banda de conducció.
- ✓ 22. Segons la Teoria del Camp Cristal·lí, els orbitals d de més baixa energia en una geometria tetraèdrica son dx^2-y^2 i dz^2 .
- ✗ 23. El caràcter oxidant del F_2 fa que es pugui obtenir MnF_7 de la seva reacció directa amb el metall. *oxidant? MX_7 (Re, Os)*
- ✗ 24. La constant de formació del complex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ serà més alta que la del complex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. *al revés = lligand 1q 1/2*
- ✗ 25. El catió Fe^{2+} és més polaritzant que el Fe^{3+} . *al revés $(\frac{q}{r}) \uparrow$*
- ✓ 26. Els halurs estan classificats com a lligands σ -donador, π -donador.

Les qüestions 27, 28 i 29 fan referència al següent diagrama d'Ellingham.

- ✗ 27. La reacció $\text{FeO}(\text{s}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{Fe}(\text{s})$ te lloc per sobre de 1250 °C. *sta*
- ✓ 28. El Ti metall és més bon reductor que el Zn metall.
- ✓ 29. A temperatura ambient, la formació de l'òxid de magnesi està més afavorida que la formació de l'òxid de coure (II).
- ✓ 30. La probabilitat de trobar un electró a prop del nucli és més alta para l'orbital 3s que per el 3d.
- ✓ 31. El procés tèrmic $\text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO} + \text{CO}_2$ correspon a una reacció de calcinació.



Diagrames d'Ellingham d'alguns me

✓32. Els metalls de punt de fusió més alts es troben en la 3^a sèrie dels elements de transició.

✗33. El WO_3 adopta una estructura en cadena. *3D*

✗34. Dels grups 4 a 10 de la taula periòdica els radis dels elements de la 3^a sèrie són molt més grans que els de la 2^{ona} sèrie.

radis → contracció del lantà

✓35. La configuració electrònica del níquel en el complex $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ és $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$.

✓36. El màxim estat d'oxidació observat en els compostos de ferro és +6.

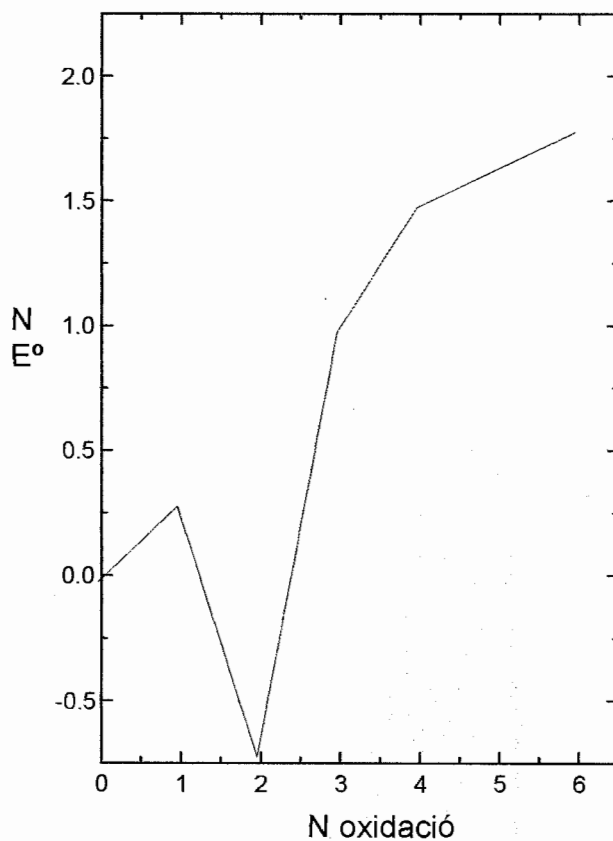
Les preguntes 37, 38, 39 i 40 fan referència al següent diagrama de Frost.

✓37. El potencial de reducció del parell M(IV)/M(II) és més gran que el del parell M(VI)/M(II)

✗38. L'espècie M(I) es pot obtenir de la reacció de M(0) amb M(II) *Mi disminueix*

✓39. Les espècies M(III) i M(IV) són inestables a la dismutació.

✓40. M(II) és la espècie més estable.



QUÍMICA INORGÀNICA II

Examen (2ª part)
Juny 2002

T. Flor - J. Ros
Departament de Química
U.A.B.

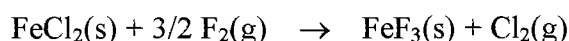
NOM.....

Aquesta part de l'examen consta de tres preguntes. Contesteu en l'espai que hi ha per cada apartat. Podeu usar la part del darrera de cada full com esborrall. Escriviu de forma clara i llegible.

No es poden desgrapar els fulls.

1) (15 punts)

Donada la reacció:

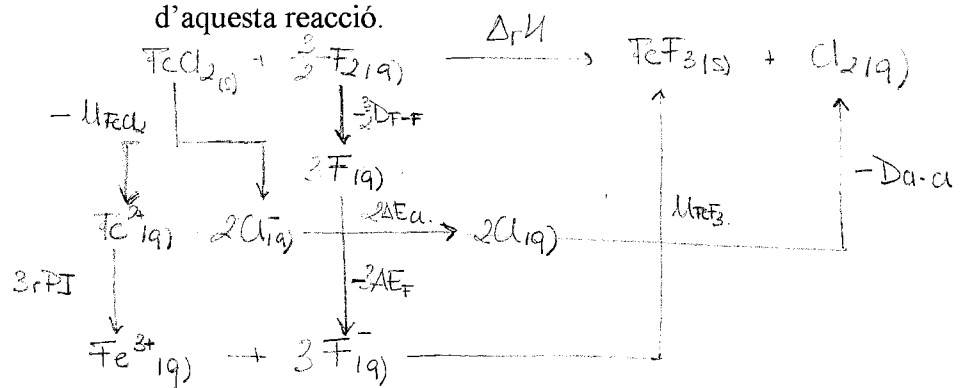


i les dades termodinàmiques expressades a la taula,

	Ureticular KJmol ⁻¹	DF-F KJmol ⁻¹	DCl-Cl KJmol ⁻¹	3er PI KJmol ⁻¹	AE ^a KJmol ⁻¹
Cl(g)					349,0
F(g)					328,0
Fe(s)				2957,6	
Cl ₂ (g)			239,22		
F ₂ (g)		154,6			
FeCl ₂ (s)	-2525				
FeF ₃ (s)	-5870				

^a AE es defineix com ΔH° de $\text{M}^+(\text{g}) \rightarrow \text{M}(\text{g}) + \text{e}^-$

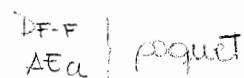
a) Descriviu el cicle termodinàmic que ens permet calcular la variació d'entalpia d'aquesta reacció.



b) Especifiqueu quines són les contribucions energètiques que afavoreixen aquest procés.

U_{FeCl_3} afavoreix molt
 $Da-cl$
 AE_F } petit

c) Especifiqueu quines son les contribucions energètiques que desafavoreixen aquest procés.



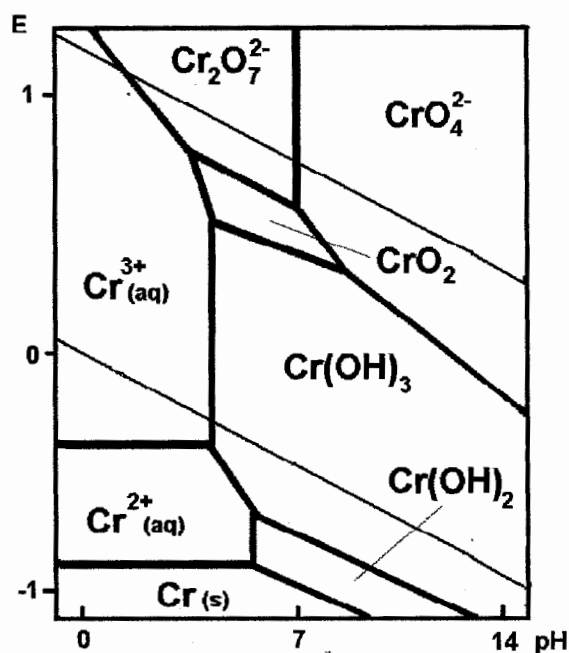
d) Calculeu ΔH° de la reacció.

$$\Delta_r H^\circ = -\mu_{\text{FeCl}_2} + 3\mu_{\text{Fe}} + \frac{3}{2} D_{\text{F-F}} - 3AE_{\text{F}} + 2AE_{\text{a}} + \mu_{\text{FeCl}_3} - D_{\text{a-a}} = -680.2 \text{ kJ/mol}$$

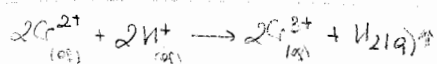
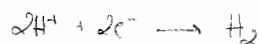
2) (15 punts)

Considerant el següent diagrama de Pourbaix.

Escriviu i igualeu les reaccions que tenen lloc en els apartats següents. Si no hi ha reacció, indiqueu-ho i justifiqueu el per què.

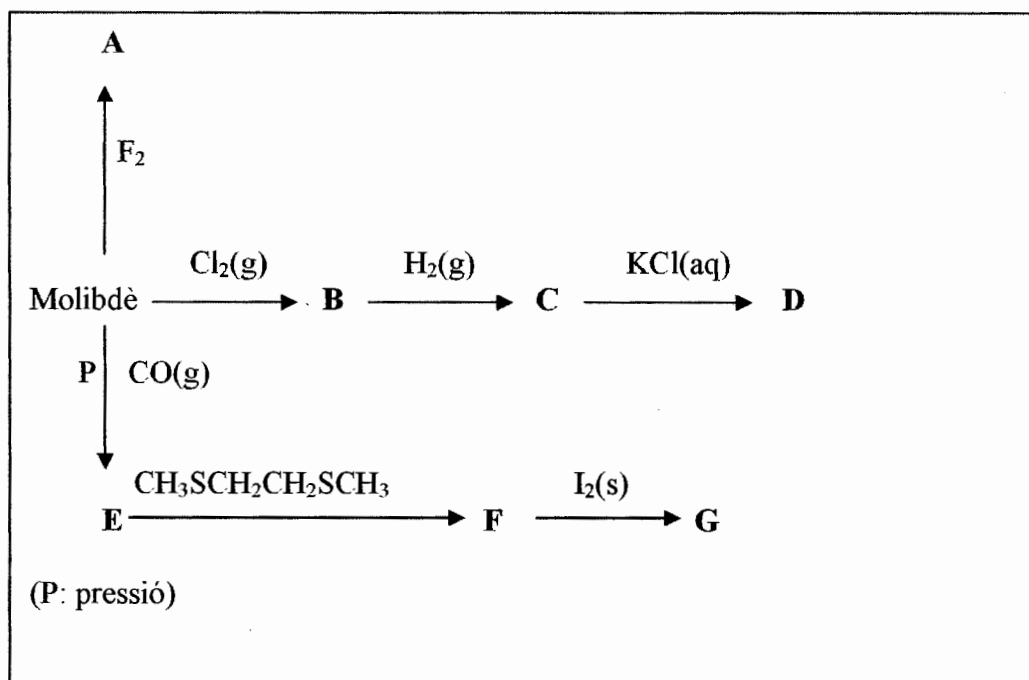


a) Es dissol una sal de Cr^{2+} en aigua a $\text{pH}=2$.



3) (30 punts)

A partir de l'esquema de reaccions i les dades següents:



Dades: Pesos atòmics: Mo = 95,94; F = 19,00; Cl = 35,45; K = 39,10.

A és un sòlid incolor volàtil que fon a 18 ° C i que conté un 45,70 % de Mo.

B és un compost molt poc volàtil, que fon a 200 ° C. Conté un 35,12 % de Mo, i el seu pes molecular és 546,38.

C és un compost de punt de fusió superior a 300 ° C. Conté un 47,43 % de Mo

D és un compost soluble en solvents polars, en els quals es comporta com un electròlit 3:1. Conté un 22,52 % de Mo i un 49,94% de Cl.

E és un compost covalent que sublima amb facilitat. Les anàlisis elementals d'**E** corresponen a una fórmula empírica MoC_6O_6

F és un compost no electròlit. Les seves anàlisis elementals corresponen a la fórmula empírica $\text{MoC}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$

G és un compost groc, no electròlit, les anàlisis elementals del qual corresponen a la fórmula empírica $\text{MoI}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$

En les reaccions de formació de **F** i **G** es desprèn un gas

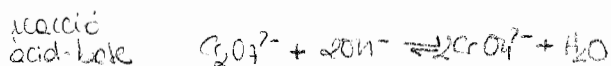
b) Es prepara una suspensió de CrO_2 a $\text{pH}=11$.



c) Es prepara una solució de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a $\text{pH}=14$.

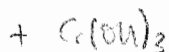


reacció
acid-base



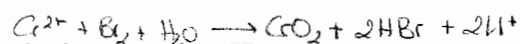
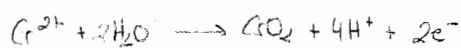
d) S'afegeix Br_2 a una dissolució de Cr^{2+} a $\text{pH}=5$. No considereu la possible reacció dels reactius amb l'aigua.

($E^\circ \text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,08 \text{ V}$)

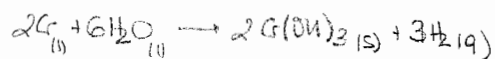
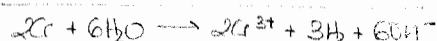
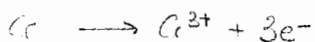


perquè la d'altre

-la mateixa

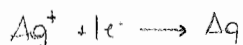


e) Es posa en contacte Cr metàl·lic amb una solució aquosa a $\text{pH}=8$.



f) Es barreja $\text{Cr}(s)$ amb una solució de Ag^+ a $\text{pH}=1$.

$E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80 \text{ V}$

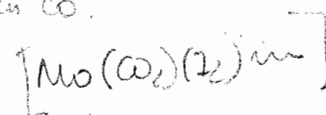


- a) Identifica les substàncies **A, B, C, D, E, F, i G**, tot indicant l'estat d'oxidació del metall en cada compost (coloca la resposta en la taula de respostes)

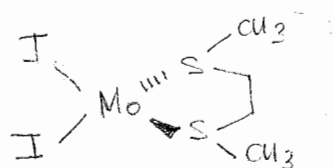
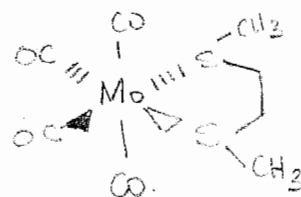
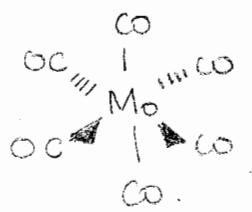
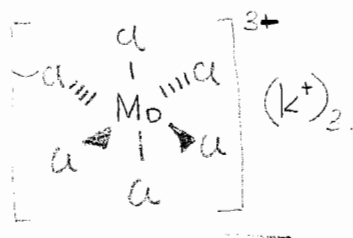
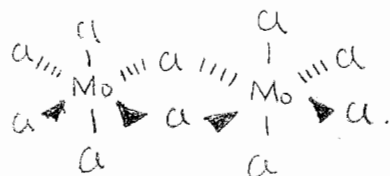
Compost	A	B	C	D
Fórmula	MoF_6 Mo(VI)	MoCl_5 $(\text{Mo}_2\text{Cl}_{10})$ Mo(V)	MoCl_3 Mo(III)	$\text{K}_2[\text{MoCl}_6]$ Mo(III)
Compost	E	F	G	
Fórmula	Mo(CO)_6 Mo(0)	$[\text{Mo(CO)}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2)]$ Mo(0)	$[\text{MoI}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2)]$ Mo(II)	

després 2 CO.

després CO.



- b) Dibuixa les estructures dels compostos **A, B, C, D, E, i F**.

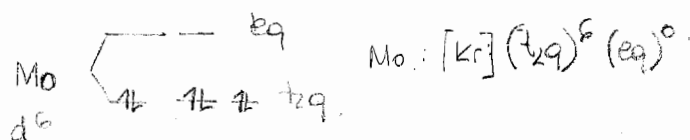


G

c) Dibuixa tots els estereoisòmers possibles del compost **G**

?

d) Indica la configuració electrònica del Mo en el compost **D** i la distribució dels electrons en els orbitals 4d segons la Teoria del Camp Cristal·lí



QUÍMICA INORGÀNICA II

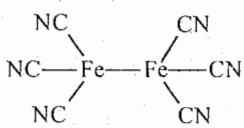
Examen (1ª part)
Juny 2000

L. Escriche- J. Ros
Departament de Química
U.A.B.

NOM..... Resalt GRUP.....

L'examen consta de dues parts. La primera part consta de 40 preguntes tipus test i puntua sobre 40. Les úniques respostes possibles son cert, fals o resposta en blanc. Cada pregunta correcta val 1 punt i cada error descompta 1 punt. Les respostes en blanc no sumen ni resten punts. **Cal obtenir més de 12 punts en aquesta part per aprovar l'examen.** El temps disponible és de 90 minuts (aproximadament 2 minuts per pregunta). Contesteu en el full del Centre de Càlcul, marcant amb llapis les respostes segons: **A = CERT; B = FALS. No es poden desgrapar els fulls.**

Número de permutació 1

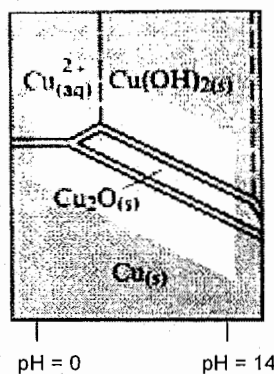
- ☒ 1. El TiCl_4 descompon amb la temperatura a TiCl_3 i Ti . *e estable*
- ☒ 2. El TiCl_4 és una base de Lewis. *acid*
- ☒ 3. Del potencial $E^0 (\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -1.67 \text{ V}$, es dedueix que el $\text{Ti}^{2+}(\text{aq})$ redueix l'aigua a H_2 .
- ☒ 4. L'espècie de V(V) que es forma a pH més bàsic és VO_4^{3-} .
- ☒ 5. En un medi àcid aquós, l'espècie VO_2^+ es troba en la forma $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. *$\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{7+}$*
- ☒ 6. L'addició de base en les solucions aquoses de VO_2^{2+} genera dissolucions de VO_4^{3-} . *$(\text{VO}_2)^+$*
- ☒ 7. El Cr_2O_3 és amfòter.
- ☒ 8. Tots els òxids del grup del Cr de fórmula MO_3 tenen la mateixa estructura. *G codeno
Mo l'oxime
W 3D*
- ☒ 9. No existeix cap compost important de Mn(IV). *MnO_2*
- ☒ 10. L'addició de $\text{NH}_3(\text{aq})$ a una solució de Fe^{3+} en aigua dóna lloc a la formació del complex $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.
- ☒ 11. El FeO és un òxid bàsic.
- ☒ 12. El $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ té l'estructura que mostra la figura.  *$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ Fe^{3+}*
- ☒ 13. La reacció del Ru amb O_2 a T elevada dóna RuO_4 . *Ru_2O_3*
- ☒ 14. El complex $\text{Co}(\text{acac})_3$ (acac = acetilacetona) no té isòmers. *si que en té, òptic*
- ☒ 15. El complex $\text{Co}(\text{acac})_3$ té un moment magnètic igual a zero. *$d^6 \rightarrow n=0$*
- ☒ 16. Tots els complexos de Ni(II) amb nombre de coordinació 4 són diamagnètics. *pp 0*
- ☒ 17. Cu(I) i Au(I) són termodinàmicament inestables en aigua. *9, 10*
- ☒ 18. La molècula de $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ de la figura és un lligand polidentat que no pot formar quelats. 
- ☒ 19. El complex $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$ té dos isòmers.

C 20. Els complexos $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5][\text{SO}_4]$ i $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ són isòmers d'ionització.

F 21. La temperatura de fusió del OsO_4 és més gran que la del WO_3 . *al revés*

C 22. La precipitació del V_2O_5 a partir del VO_2^+ es produeix a un pH més àcid que la del VO_2 a partir de VO^{2+} .

F 23. Segons el diagrama de Pourbaix del Cu (figura), a l'afegir $\text{NaOH}(\text{aq})$ a una solució de Cu^{2+} precipita l'òxid Cu_2O .



F *no reaccionen coexisteixen*

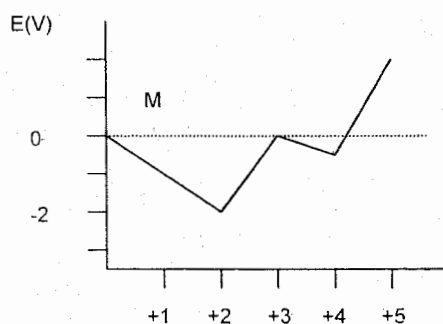
F 24. Segons l'esmentat diagrama de Pourbaix, les suspensions de $\text{Cu}(\text{s})$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ reaccionen en aigua a $\text{pH} = 14$ produint $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$.

F 25. El Ru reacciona amb $\text{F}_2(\text{g})$ en condicions enèrgiques formant-se RuF_8 . *RuF_6 o RuF_5*

F 26. El CrF_3 s'hidrolitza en aigua donant Cr_2O_3 i HF .

F 27. El $\text{Fe}(\text{OH})_3$ és oxidat pel $\text{Cl}_2(\text{g})$ en medi bàsic donant $\text{FeO}_4^{4-}(\text{aq})$.

C 28. A partir del diagrama de Frost a $\text{pH} = 0$ d'un metall de transició M (figura) i sabent que $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ es pot deduir que el metall reacciona amb àcids formant-se H_2 i $\text{M}^{2+}(\text{aq})$.



C 29. Igualment, a partir del diagrama anterior es pot deduir que el metall M pot ser oxidat per l' O_2 ($E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$).

C 30. El complex $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ (en = etilendiamina) té dos isòmers geomètrics.

C 31. Els punts de fusió dels metalls següents segueixen l'ordre: $\text{W} > \text{Mo} > \text{Zn}$

C 32. La configuració electrònica del lantà és $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$.

F 33. El caràcter oxidant de les espècies següents segueix l'ordre: $\text{V(V)} > \text{Cr(VI)} > \text{Mn(VII)}$ *al revés*

F 34. El Ti és l'únic element de transició entre els 10 més abundants a l'escorça terrestre. *el Fe és*

F 35. La reacció següent és un procés de torració: $\text{PbCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{PbO} + \text{CO}_2$ *colinao*

QUÍMICA INORGÀNICA II

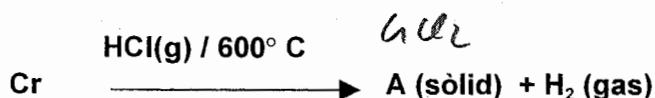
Examen (2ª part)
Juny 2000

L. Escriche- J. Ros
Departament de Química
U.A.B.

NOM.....

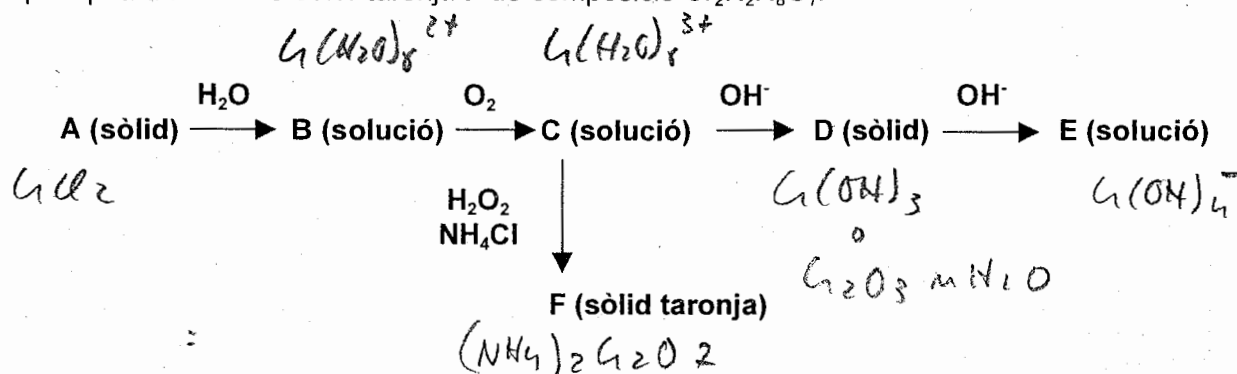
Aquesta part de l'examen consta de tres preguntes. Contesteu en l'espai que hi ha per cada apartat. Podeu usar la part del darrera de cada full com esborrall. Escriviu de forma clara i llegible.

1. El crom reacciona amb HCl gas a 600° C formant-se un sòlid **A** amb despreniment d'hidrogen.

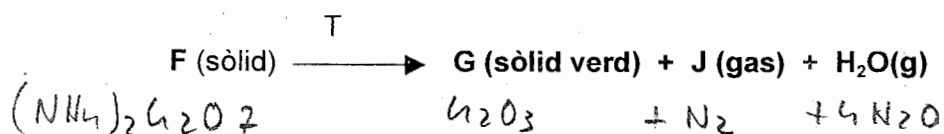


El sòlid **A** conté un 42.3 % de Cr i s'oxida ràpidament a l'aire. Quan **A** es dissol en aigua en absència d'oxigen s'obté una dissolució de color blau cel de l'espècie química **B**. Les solucions de **B** reaccionen ràpidament amb l'oxigen de l'aire transformant-se en solucions verdes de **C**. L'addició de NaOH(aq) a la solució aquosa de **C** produeix un precipitat verd **D**, el qual es dissol a l'afegir un excés de base obtenint-se solucions d'**E**.

La solució aquosa que conté **C** reacciona amb H₂O₂ i, quan s'addiciona un excés de NH₄Cl precipita un sòlid de color taronja **F** de composició Cr₂N₂H₈O₇.



El compost **F** descompon amb la temperatura formant-se un sòlid verd **G**, un gas **J** (inert, incolor i diamagnètic) i H₂O(g).

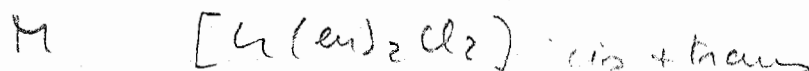
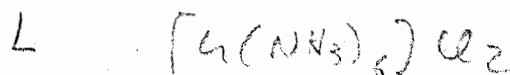


El sòlid **G** també es pot obtenir a l'escalfar prolongadament el sòlid **D** a la T = 100°C.

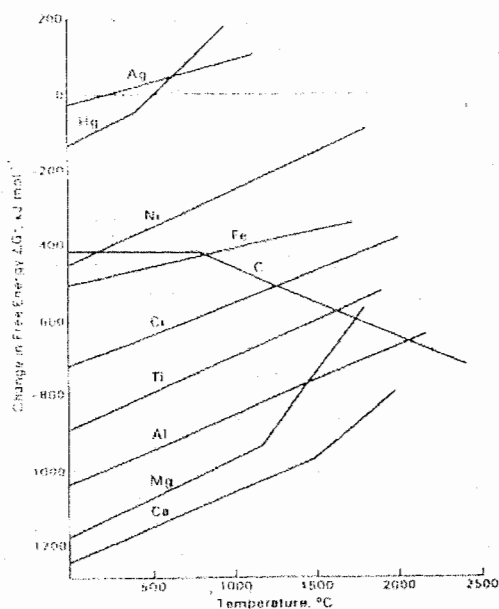
El compost **A** (sòlid) reacciona amb amines en absència d'oxigen:

- ✓ La reacció amb NH₃(g) dóna un sòlid **L** de composició CrN₆H₁₈Cl₂ (electròlit 1:2).
- ✓ La reacció amb etilendiamina dóna un sòlid **M** de composició CrN₄C₄H₁₆Cl₂ (no electròlit).

(Pesos moleculars: Cr = 52.0; Cl = 35.5)



- C 36. Del diagrama d'Ellingham de la figura es dedueix que a $T = 750^\circ \text{C}$ el HgO descompon a Hg i O_2 .



- C 37. Segons el diagrama d'Ellingham de la figura, el Cr_2O_3 pot ser reduït pel C a Cr a la T de 1500°C .
- C 38. El pendent positiu de les línies dels diagrames d'Ellingham corresponen a ΔS° negatives de les reaccions de formació dels òxids.
- C 39. El valor de Δ (desdoblament dels orbitals d) en els complexos següents segueix l'ordre:
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} > [\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- C 40. Les espècies termodinàmicament inestables no apareixen en els diagrames de Pourbaix.

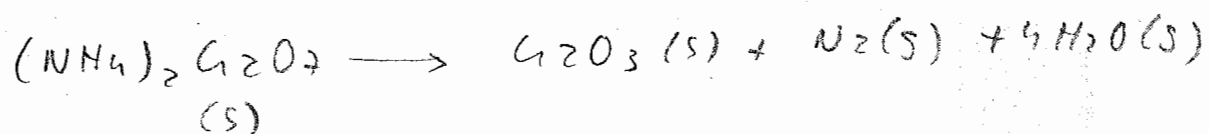
A) Indiqueu en la taula següent la fórmula de les substàncies químiques A, B, C, D, E, F, G, J, L i M.

Substància	A	B	C	D	E
Fórmula	Cu_2	$\text{Cr}(\text{N}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Cr}(\text{N}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$

Substància	F	G	J
Fórmula	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr_2O_3	N_2

Substància	L	M
Fórmula	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$

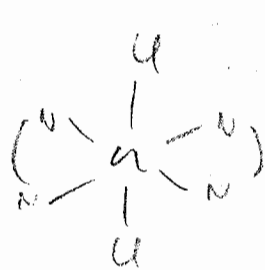
B) Escriviu i igualau la reacció de descomposició de F.



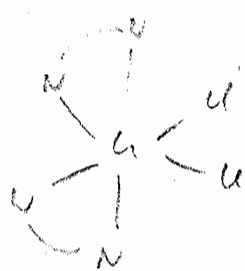
C) Dibuixeu tots els estereoisòmers del compost L (en cas que en tingui).

no en té

D) Dibuixeu tots els estereoisòmers del compost **M**.



trans



cis

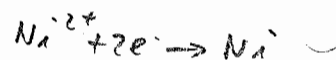
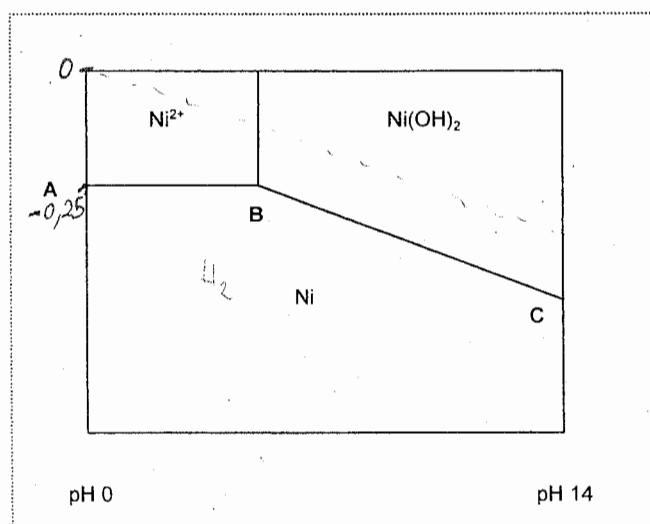
(2 isòmers òptics)

2. El Ni té un diagrama de Pourbaix simplificat (excloent els estats d'oxidació més elevats) com el de la figura.

$$E = E_A^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Ni^{2+}]}$$

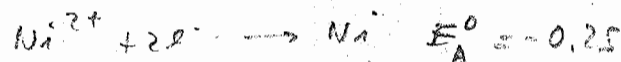
ii

$$-0.25 V$$



Dades:

- i) $[Ni^{2+}] = 1 M$
- ii) $E^0 (Ni^{2+}/Ni) = -0.25 V$ a $pH = 0$
- iii) $K_{ps} [Ni(OH)_2] = 10^{-16}$



$$E_B^0 = ?$$

A) Calculeu el pH corresponent al punt **B** del diagrama.

$$[Ni^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-16}$$

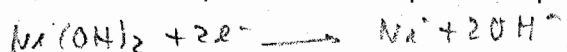
$$[Ni^{2+}] = 1$$

$$[OH^-] = 10^{-8}$$

$$[H^+] = 10^{-6} \quad pA = 6$$

3

B) Calculeu el potencial corresponent al punt C del diagrama (E^0 a pH = 14).



$$E = E_B^0 - \frac{0.059}{2} \log [OH^-]^2$$

$$[Ni^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-16}$$

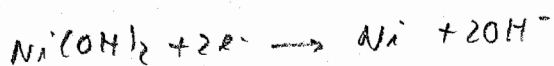
$$E = \left[E_B^0 - \frac{0.059}{2} \log 10^{-16} \right] - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Ni^{2+}]}$$

$$E_B^0 = -0.72 V$$

$$E_A^0 = -0.25$$

3

C) Calculeu el pendent de la recta que passa per B i C (variació del potencial E^0 amb el pH)



$$\begin{aligned} E &= -0.72 - \frac{0.059}{2} \log [OH^-]^2 = -0.72 - 0.059 \log [OH^-] = -0.72 + \\ &+ 0.059 \text{ pOH} = -0.72 + 0.059 (14 - \text{pH}) = \\ &= -0.72 + 0.826 - 0.059 \text{ pH} = \\ &= 0.10 - 0.059 \text{ pH} \end{aligned}$$

3

D) A partir de consideracions exclusivament termodinàmiques, responeu a les qüestions següents:

D1) Que succeeix quan es bombolleja H_2 ($P = 1 \text{ atm}$) en una solució de Ni^{2+} a pH = 0?

$$E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0.25 V$$

$$E^0(H^+/H_2) = 0.00 V$$

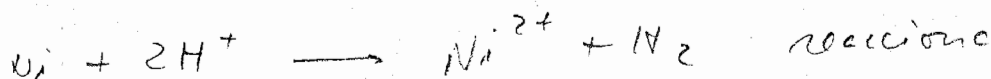
no reacciona.

3

D2) Que succeeix quan s'introdueix Ni(s) en una solució aquosa de HCl 1M?

$$E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0.25 V$$

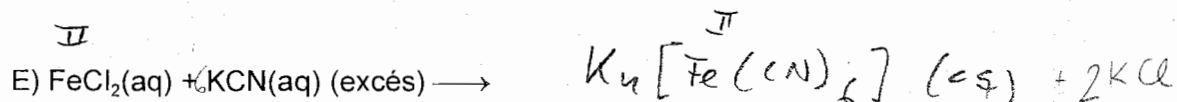
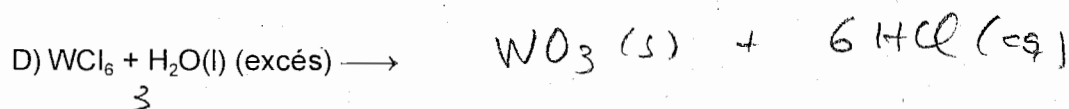
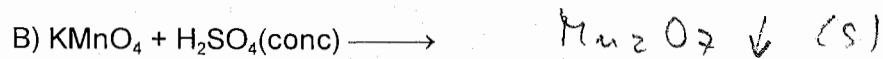
$$E^0(H^+/H_2) = 0.00 V$$



$$E^0 = 0.25 V$$

3

3. Indiqueu els productes resultants de les reaccions següents:



QUÍMICA INORGÀNICA II

Examen (1ª part)
Setembre 2000

L. Escriche- J. Ros
Departament de Química
U.A.B.

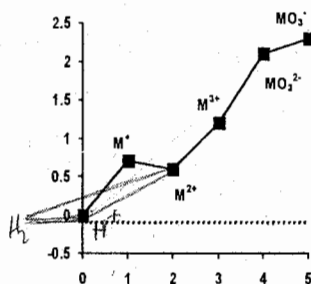
NOM..... GRUP.....

L'examen consta de dues parts. La primera part consta de 40 preguntes tipus test i puntua sobre 40. Les úniques respostes possibles són cert, fals o resposta en blanc. Cada pregunta correcta val 1 punt i cada error descompta 1 punt. Les respostes en blanc no sumen ni resten punts. **Cal obtenir més de 12 punts en aquesta part per aprovar l'examen.** El temps disponible és de 90 minuts (aproximadament 2 minuts per pregunta). Contesteu en el full del Centre de Càlcul, marcant amb llapis les respostes segons: **A = CERT; B = FALS. No es poden desgrapar els fulls.**

Número de permutació 1

~~F~~ 1. En els diagrames de Frost no apareixen les espècies termodinàmicament inestables.

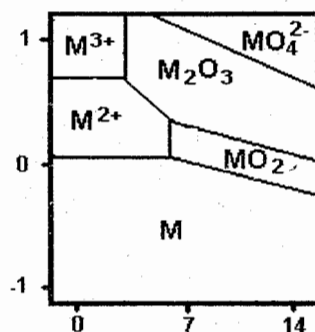
~~F~~ 2. D'acord amb el següent diagrama de Frost, el metall M es dissol a pH = 0 per a donar M^{2+} i H_2 .



~~F~~ 3. D'acord amb el diagrama de Frost anterior, l'espècie M^+ es pot obtenir afegint metall M a una dissolució de M^{2+} . *M+ disminueix*

✓ 4. D'acord amb el diagrama de Frost anterior, el potencial de reducció M^+/M és més gran que el potencial de reducció MO_3^-/M .

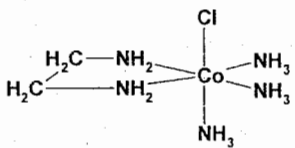
✓ 5. D'acord amb el següent diagrama de Pourbaix, l'òxid M_2O_3 es pot obtenir afegint MO_2 a una solució de MO_4^{2-} .



~~F~~ 6. D'acord amb el diagrama de Pourbaix anterior, a $pH \geq 7$ el M^{2+} desproporciona en MO_2 i M_2O_3 .

✓ 7. La funció de distribució radial del orbital 5s té dos nodes més que la 5d *nodes = n - l - 1*
5 - 0 - 1 = 4 5 - 2 - 1 = 2

~~F~~ 8. En les sèries de transició, la càrrega nuclear efectiva (Z_{ef}) augmenta fins el grup 7 (Mn) i després disminueix fins el final *augmente sempre.*

- ✓9. La configuració electrònica del Ac és $6d^1 7s^2$
- ✗10. La química dels lantànids està dominada per l'estat d'oxidació +2 + 3.
- ✓11. Els compostos de Re(VII) són oxidants forts.
- ✓12. Els compostos de Mo(VI) són diamagnètics *són d^0*
- ✓13. Els ions Nb^{3+} i Ta^{3+} tenen radis gairebé idèntics
- ✓14. El numero de coordinació més freqüent en les estructures dels metalls dels elements de transició és 6
- ✓15. El Ce és l'element lantànid més abundant a l'escorça terrestre.
- ✗16. La temperatura de fusió dels elements del grup del Sc augmenta al baixar en el grup. *diminueix*
- ✗17. La conductivitat dels metalls augmenta amb la temperatura *diminueix*
- ✗18. Els diagrames d'Ellingham representen ΔG° de la reacció $MxOy \rightarrow x M + y/2 O_2$ en front de la temperatura *sempre a $y=2$ el coeficient d' O_2 ha de ser 1.*
- ✗19. L'òxid més estable de Co és un sòlid covalent de baixa temperatura de fusió *Co_2O_3 colindat iònic (wundt)*
- ✓20. En acidificar una suspensió de V_2O_5 es forma una dissolució que conté VO_2^+ .
- ✓21. El WO_3 es forma per reacció directa de W amb oxigen.
- ✓22. El pH d'una dissolució aquosa de Cr^{2+} és més gran que el d'una dissolució de Cr^{3+} .
- ✗23. La major part del òxids MO_2 del metalls de transició tenen estructura de tipus corindó. *rutil*
- ✗24. El tractament de Ru metall amb fluor forma RuF_8 . *RuF_3*
- ✗25. El NbF_4 (estructura en capes) és un compost més covalent que el $NbCl_4$ (estructura en cadenes). *menys.*
- ✗26. La dissolució de VF_5 en aigua dona el catió $[V(H_2O)_6]^{5+}$. *dona V_2O_5*
- ✗27. La hidròlisi del IrF_6 genera IrO_2 i desprèn H_2 . *O_2*
- ✓28. El lligand $(CH_3)_2S=O$ (dimetilsulfòxid) és ambidentat.
- ✓29. El complex té  isòmers geomètrics. *60 1 → 4 1*
- ✓30. La constant de formació del complex $[Fe(CN)_6]^{3-}$ és més gran que la del complex $[Fe(CN)_6]^{4-}$.
- ✓31. Segons la teoria de Pearson, l'ió $Cu(I)$ és més tou que el $Cu(II)$.

32. En un entorn de coordinació tetraèdric, els orbitals d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ es veuen desestabilitzats respecte els altres tres orbitals d.

33. Els lligands σ - π donadors afavoreixen la formació de complexos octaèdrics de camp fort.
camp feble σ - π donador $\rightarrow$ camp feble σ -donador π -acceptor $\rightarrow$ camp fort.

34. Els complexos octaèdrics de Ru^{3+} són diamagnètics. *d^5 paramagnètic*

35. El TiO_2 és un òxid bàsic

36. L'estat d'oxidació +1 és el més estable per l'Ag

37. Els complexos octaèdrics de Fe^{2+} són tots d'espín baix, excepte els formats amb lligands σ - π donadors. *alt*

38. Els compostos de Pd^{2+} s'oxiden fàcilment a Pd^{4+} .

39. Els complexos octaèdrics de Co^{2+} són làbils

40. L'òxid més estable de Mn és el MnO_2 .

QUÍMICA INORGÀNICA II

Examen (2ª part)
Setembre 2000

L. Escriche- J. Ros
Departament de Química
U.A.B.

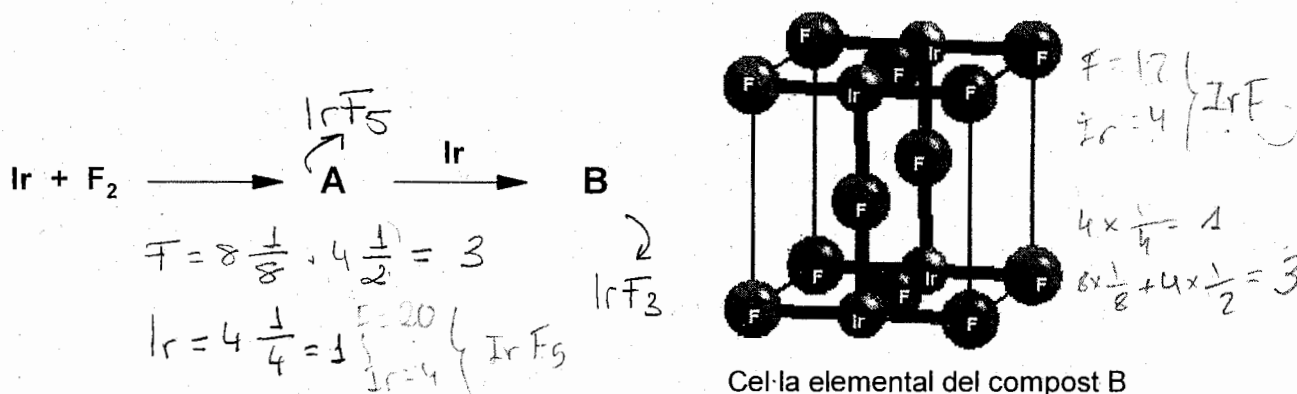
NOM

Referència

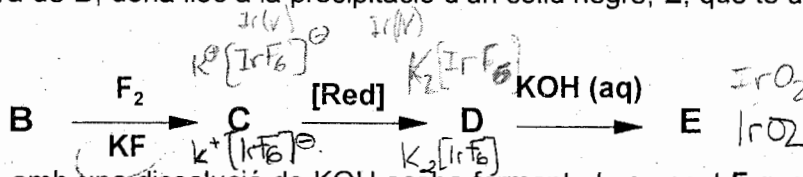
Aquesta part de l'examen consta de tres preguntes. Contesteu en l'espai que hi ha per cada apartat. Podeu usar la part del darrera de cada full com esborrall. Escriviu de forma clara i llegible.

1. (30 punts) Considereu les dades i l'esquema següents i contesteu les preguntes.

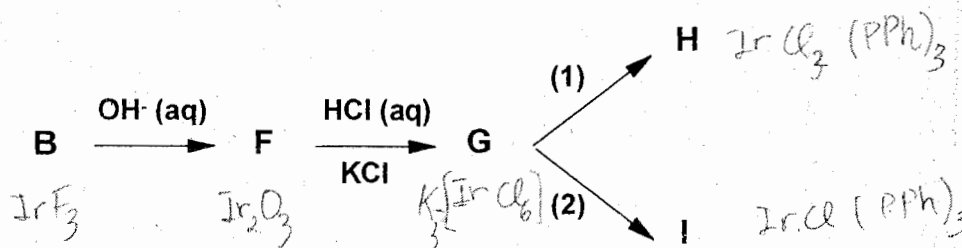
L'iridi reacciona amb fluor a temperatura i pressió elevades formant el compost **A**, inestable, de baixa temperatura de fusió (104 °C) que té un pes molecular de 1149 uma i conté un 33.1% de fluor. L'addició de més iridi sobre **A** acaba formant el compost sòlid iònic estable **B**, l'estructura del qual té la cel·la elemental indicada a la figura.



De la reacció de **B** amb F_2 i KF s'aïlla el compost **C**, que en dissolució és un electrolit 1:1, amb un 33.0 % de fluor. La reacció de **C** amb agents reductors dóna lloc a la formació del compost **D**, que és un electrolit 2:1 en dissolució amb un 29.7 % de fluor. L'addició d'una dissolució aquosa de KOH sobre una altra de **D**, dóna lloc a la precipitació d'un sòlid negre, **E**, que té una estructura tipus rutil.



El tractament de **B** amb una dissolució de KOH acaba formant el compost **F** que no conté fluor i té estructura tipus corindó. En tractar **F** amb HCl (aq) i KCl forma el compost **G**, que és un electrolit 3:1 en dissolució amb un 40.7% de clor. El compost **G**, dissolt en etanol, reacciona amb trifenilfosfina a temperatura ambient per a donar el compost **H**, que conté un 19.0 % de clor, mentre que si la mateixa mescla es posa a reflux dona el compost **I**, que conté un 7.2 % de clor. Els compostos **H** i **I** són no electrolits i diamagnètics.



(1) = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (trifenilfosfina) i etanol, a Temp. ambient
(2) = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (trifenilfosfina) i etanol a reflux

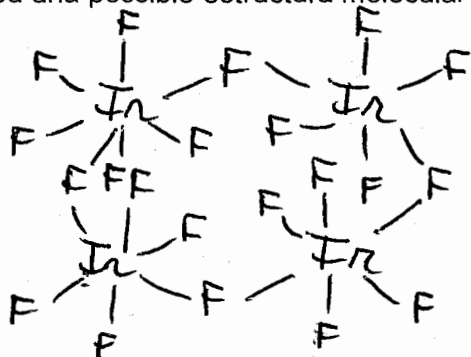
P. At. Ir = 192.2 F = 19 Cl = 35.5 K = 39 P = 31 O = 16 C = 12

A) Indiqueu en la taula següent les fórmules moleculars i geometries de les substàncies C, D, G, H i I i les fórmules empíriques de A, B, E i F.

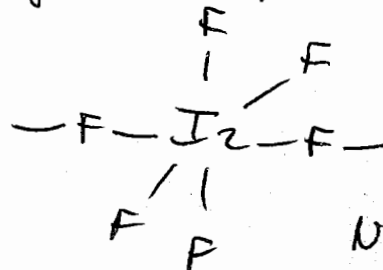
Substància	C	D	G	H	I
Fórmula molecular	$K[IrF_6]$	$K_2[IrF_6]$	$K_3[IrCl_6]$	$IrCl_3(PPh_3)_3$	$IrCl(PPh_3)_3$
Geometria	oct.	oct	oct	oct	P-9

Substància	A	B	E	F
Fórmula empírica	IrF_5	IrF_3	IrO_2	Ir_2O_3

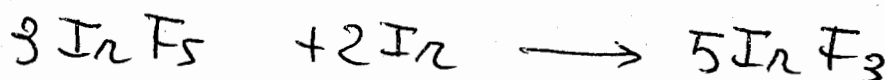
B) Dibuixeu una possible estructura molecular per al compost A



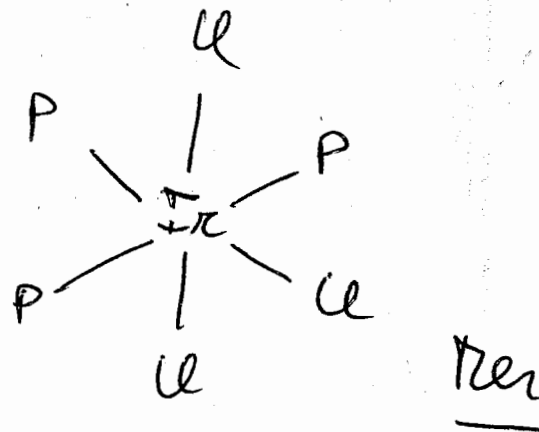
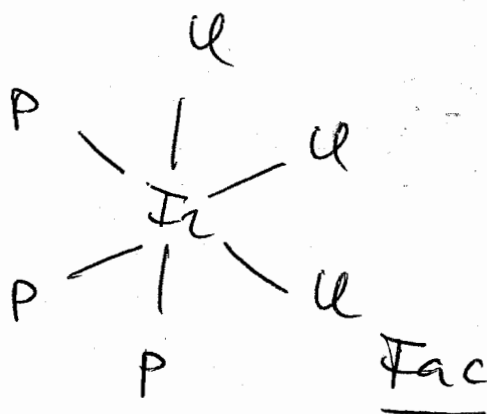
Molècula cíclica formada per unitats



C) Escriviu i igualeu la reacció $A \rightarrow B$.

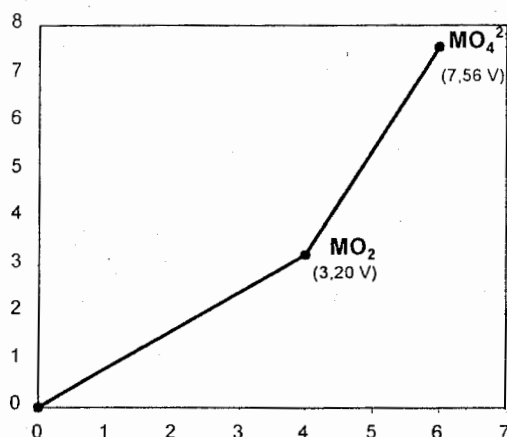


D) Dibuixeu tots els estereoisòmers del compost H.

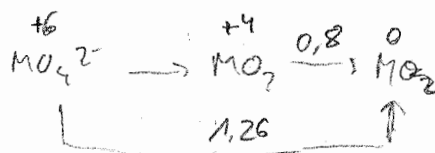


2. (15 punts) Considereu el diagrama de Frost a pH = 0 del metall de transició M de la figura inferior i responeu a les qüestions següents:

Diagrama de Frost (pH = 0)

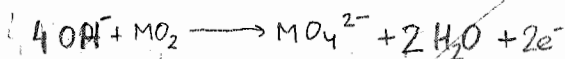
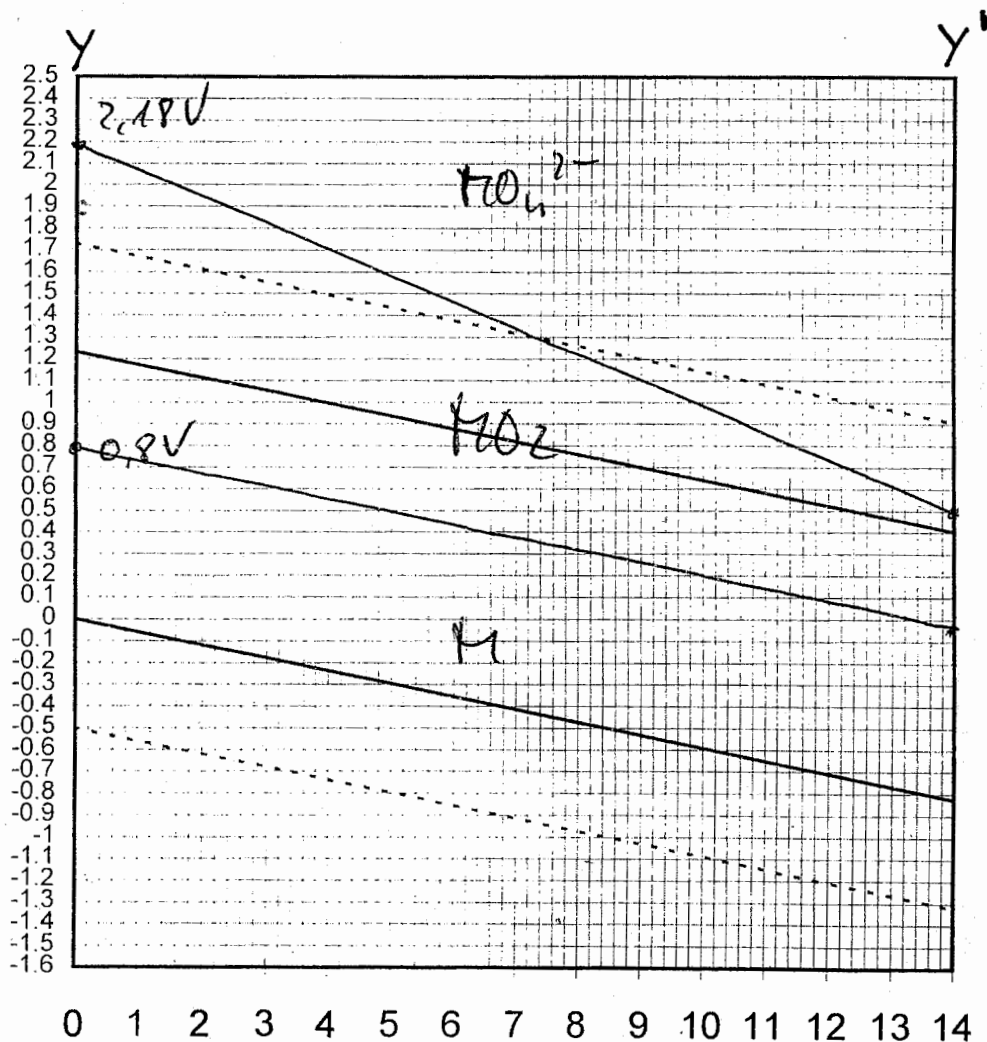


$$6 \cdot 1,26 = 2 \cdot x + 4 \cdot 0,8$$



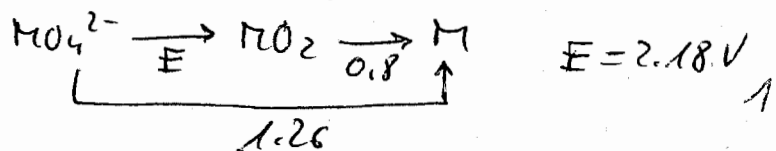
- A) Si les úniques espècies termodinàmica i cinèticament estables són les indicades en el diagrama de Frost anterior, dibuixeu a l'espai mil·limetrat el diagrama de Pourbaix del element M, indicant-hi:

- Les espècies que ocupen cada àrea de predomini.
- El valor numèric de les interseccions de totes les línies dibuixades amb els eixos y i y'.

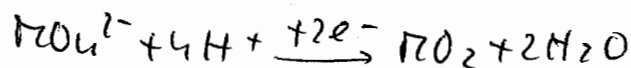


B) Deduïu les equacions de totes les rectes dibuixades, indicant clarament el valor del pendent.

$$E(\text{MnO}_4^{2-}/\text{M}) = \frac{7.56}{6} = 1.26 \text{ V } 0,5 \quad E(\text{MnO}_2/\text{M}) = \frac{3.20}{4} = 0.8 \text{ V } 0,5$$

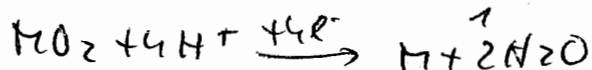


$$\left. \begin{array}{l} E(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) = 2.18 \text{ V} \\ E(\text{MnO}_2/\text{M}) = 0.8 \text{ V} \end{array} \right\}$$



$$E = 2.18 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{MnO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4} = 2.18 - 0.118 \text{ pH} \quad \text{pH} = 14 \quad E_B = 0.528 \text{ V}$$

pendent 2



$$E = 0.8 - \frac{0.059}{4} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = 0.8 - 0.059 \text{ pH} \quad \text{pH} = 14 \quad E_B = -0.026 \text{ V}$$

pendent 2

C) Indiqueu per a cada un dels casos següents si hi ha reacció i, en cas afirmatiu, escriviu-la i igualeu-la

C1 Afegim metall M sobre aigua a pH = 0

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$$

$$E(\text{MnO}_2/\text{M}) = 0.8 \text{ V}$$

1.5 H^+ : en tot cas podria reduir H_2O . No ho fa perquè

C2 Afegim metall M sobre una dissolució a pH = 14 de MnO_4^{2-} .

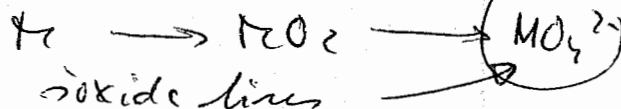
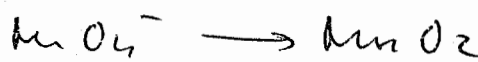
$$E(\text{MnO}_2/\text{M}) > E(\text{H}^+/\text{M})$$



C3 Afegim metall M sobre una dissolució a pH = 14 de permanganat potàssic ($E^\circ \text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2 = 1.23 \text{ V}$)

$$\text{pH} = 14 \quad E(\text{MnO}_2/\text{M}) = -0.0026 \text{ V}$$

$$1.5 \quad E(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) = 1.23 \text{ V}$$



C4 Afegim metall M sobre una dissolució a pH = 0 de permanganat potàssic ($E^\circ \text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+} = 1.51 \text{ V}$)

$$\text{pH} = 0 \quad E(\text{MnO}_2/\text{M}) = 0.8 \text{ V}$$

$$E(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) = 2.18 \text{ V}$$

$$1.5 \quad E(\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$$

