

## SOLUCIONES

### Problema (3,5 puntos)

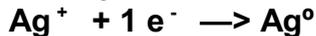
Se quiere platear una pequeña pieza cúbica de latón de 3 cm de arista. Para ello se coloca la pieza como cátodo en una cuba electrolítica, que contiene una disolución acuosa de un complejo cianurado de plata ( $\text{Ag}(\text{CN})_2$ ) en medio alcalino, se cierra el circuito mediante un ánodo inerte y se hace pasar una corriente 1,25A de intensidad, durante 1 h.

- Escriba la reacción de reducción que tiene lugar sobre el cátodo.
- Calcular los gramos de plata que se depositan sobre la pieza si el rendimiento en corriente del proceso electrolítico es del 85%.
- ¿Cuál es el espesor medio de la capa de plata sobre la pieza.
- Considerando que en el ánodo se desprende  $\text{O}_2$ . Escriba la reacción que tiene lugar, así como el volumen de  $\text{O}_2$  producido en condiciones normales.

Datos: Masas atómicas del O y Ag: 16,0 y 107,9 g/mol. Densidad de la plata 10 g/cc. F = 96480 cu. Volumen molar 22,4 L/mol.

### RESOLUCIÓN

A) En el cátodo tiene lugar la reducción de los iones plata que va dejando libres el complejo cianurado:



B) Para calcular la cantidad de plata depositada, aplicamos las leyes de Faraday de la electrolisis:

$$\frac{g \cdot v}{Pm} = \frac{I \cdot t}{96480} \implies \frac{g \cdot 1}{107,9} = \frac{1,25 \cdot 3600}{96480} \implies g = 5,033 \text{ g de Ag con un}$$

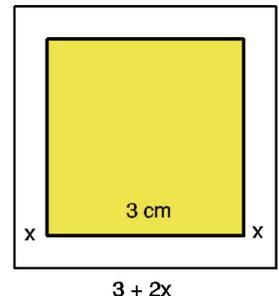
rendimiento del 100%

Teniendo en cuenta que el rendimiento es solamente del 85%, se obtendrá el

$$85\% \text{ de la cantidad teórica anterior: } g \text{ obtenidos} = 5,033 \cdot \frac{85}{100} = 4,278 \text{ g de Ag}$$

### obtenidos realmente

C) Para calcular el espesor (x) de la capa de plata hemos de tener en cuenta que el volumen de dicha capa de plata debe ser la diferencia entre el volumen del cubo de latón inicial ( $3^3 \text{ cm}^3$ ) y el volumen final del cubo ya plateado, cuya arista medirá  $(3 + 2x)$  cm, y su volumen es  $(3 + 2x)^3$ .



El volumen de plata se obtiene a partir de la expresión de su densidad:  $d = \frac{m}{V}$ , en la cual sustituimos:

$$10 = \frac{4,278}{V}; V = 0,428 \text{ cm}^3, \text{ que es el volumen de la plata depositada.}$$

$$\text{Así: } V_{\text{FINAL}} - V_{\text{INICIAL}} = V_{\text{PLATA DEPOSITADA}}$$

$$(3 + 2x)^3 - 3^3 = 0,428; (3 + 2x)^3 = 0,428 + 27 (3 + 2x) = \sqrt[3]{27,428} (3 + 2x) = 3,0158, \text{ y así } 2x = 0,0158;$$

$$\mathbf{x = 0,00788 = 7,88 \cdot 10^{-3} \text{ cm, que es el espesor de la capa de plata}}$$

D) La reacción que tiene lugar en el cátodo corresponde a la oxidación de los iones  $(\text{OH})^-$ , los cuales pasan a Oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) de acuerdo con la reacción siguiente:

$4 \text{ OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 e^-$  y la cantidad del mismo que se desprende se determina aplicando las leyes de Faraday, teniendo en cuenta que la corriente es la misma que en el caso del cátodo:

$$\frac{g \cdot 4}{32} = \frac{1,25 \cdot 3600}{96480} \implies g = 0,373 \text{ g de } \text{O}_2 \text{ con un rendimiento del 100\%}$$

Teniendo en cuenta que el rendimiento es solamente del 85%, se obtendrá el 85% de la cantidad teórica anterior:  $g \text{ obtenidos} = 0,373 \cdot \frac{85}{100} = 0,317 \text{ g de O}_2 \text{ obtenidos realmente}$ , los cuales ocuparán un volumen en

C.N.:  $1.V = \frac{0,317}{32} \cdot 0,082.273 ; V = 0,222 \text{ Litros de O}_2$

**Preguntas (4 puntos) Debe contestar únicamente 4 de las cinco que se proponen**

**1ª - Considerando la Teoría de Orbitales Moleculares. Se pide la configuración electrónica por orden creciente de niveles de energía de los orbitales moleculares que se forman para la molécula de monóxido de carbono (CO). Determine también el número de electrones desapareados que presenta y el orden de enlace de la molécula.**

**RESOLUCIÓN:**

Las configuraciones electrónicas de ambos átomos son:



Al tratarse de dos átomos diferentes, la energía de los orbitales atómicos respectivos es diferente, siendo ligeramente menor la correspondiente a los orbitales del elemento más electronegativo (el oxígeno).

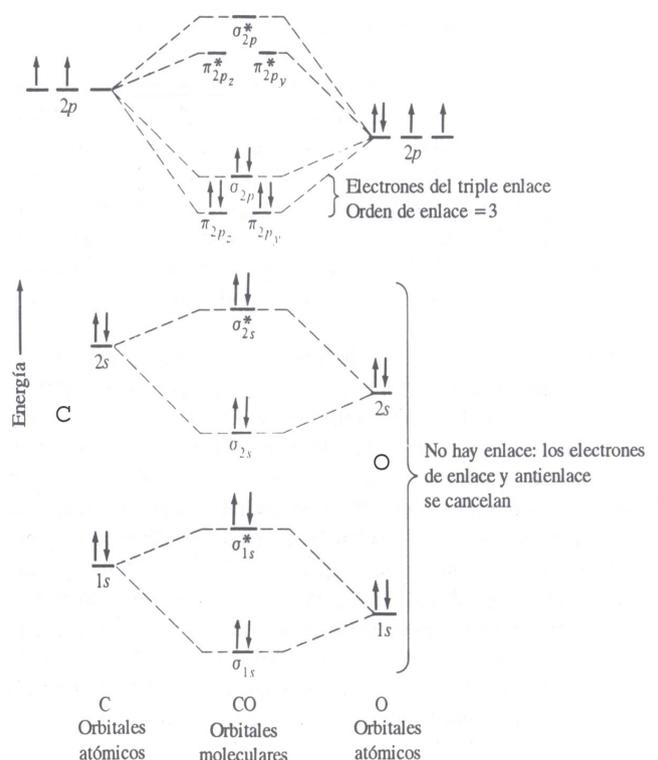
Los orbitales moleculares que tienen electrones son:

$$\sigma_{1s}^2 < \sigma_{1s}^{*2} < \sigma_{2s}^2 < \sigma_{2s}^{*2} < \pi_{2p_z}^2 = \pi_{2p_y}^2 < \sigma_{2p_x}^2$$

Donde vemos que no tiene electrones desapareados, y el orden de enlace es:

$$O.E. = \frac{N^\circ e^- \text{ enlazantes} - N^\circ e^- \text{ antienlazantes}}{2} =$$

$$O.E. = \frac{10 - 4}{2} = 3$$



**2ª - La relación entre el descenso en la temperatura de congelación de una disolución de naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) en benceno y el descenso de punto de congelación de otra disolución de una sustancia X en el mismo disolvente y con una relación en peso de soluto/disolvente iguales, es de 1,4. ¿Cual es el peso molecular de la sustancia X? . Datos: Pesos atómico del C y del H: 12,0 y 1,0 g/mol.**

**RESOLUCIÓN**

La expresión que nos indica el descenso crioscópico es:  $\Delta T = K \cdot m$ , siendo "m" la MOLALIDAD de la

disolución: 
$$\Delta T = K \cdot \frac{g_{SOLUTO}}{Pm_{SOLUTO} \cdot Kg_{DVTE}}$$

Si nos dan la relación (cociente) entre los efectos de ambos solutos, dividimos las expresiones correspondientes a ambos, que son:

NAFTALENO (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), Pm = 128:  $\Delta T_{NAFT} = K \cdot \frac{g_{SOLUTO}}{128 \cdot Kg_{DVTE}}$

SUSTANCIA DESCONOCIDA:  $\Delta T_{SUST} = K \cdot \frac{g_{SOLUTO}}{Pm_{SOLUTO} \cdot Kg_{DVTE}}$

Al dividir miembro a miembro ambas:  $1,4 = \frac{\Delta T_{NAFT}}{\Delta T_{SUST}} = \frac{K \cdot \frac{g}{128 \cdot Kg_{DVTE}}}{K \cdot \frac{g}{Pm_{SUST} \cdot Kg_{DVTE}}}$ , esta relación nos indican que

es igual a 1,4, y además, que se utiliza la misma cantidad de soluto (g) y de disolvente (Kg<sub>DVTE</sub>), por lo que al

simplificar nos queda:  $1,4 = \frac{\frac{1}{128}}{\frac{1}{Pm_{SUST}}}$ ; de donde, al operar:  $1,4 = \frac{Pm_{SUST}}{128}$ , por lo que:

**Pm<sub>SUST.</sub> = 179,2**

3° - Razonar en cual de los siguientes supuestos es más fácil la reducción de un óxido metálico (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) a metal:

A)  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S < 0$  y T altas  
 B)  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S > 0$  y T altas  
 C)  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S > 0$  y T bajas

RESOLUCIÓN

La función termodinámica que nos indica la espontaneidad de un proceso o no es la Energía Libre de Gibbs:  $\Delta G$ , siendo tanto más espontánea, y por tanto más fácil, cuanto más negativo sea el valor de esta función. Por tanto la reacción de reducción de un metal: M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> → M + O se verá favorecida cuanto más negativo sea el valor de  $\Delta G$ .

Dado que el valor de esta función viene dado por la expresión:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

el valor de  $\Delta G$  será tanto más negativo cuanto más negativo sea  $\Delta H$  y más positivo sea T· $\Delta S$ , y en esta caso, cuanto más alta sea la temperatura (T altas y  $\Delta S$  positivo)

De los tres supuestos dados, el que cumple todas estas condiciones es el **B)**

4° - Defina los conceptos de solubilidad y producto de solubilidad. Relacione ambos conceptos en el caso de una sal poco soluble de fórmula X<sub>n</sub>Y<sub>m</sub>

RESOLUCIÓN

La solubilidad de una sal es la cantidad de dicha sal que se disuelve en una determinada cantidad de disolvente a una temperatura dada. Suele expresarse en g/L

El Producto de solubilidad es el producto de las concentraciones de los iones originados al disolverse y disociarse la sal, elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos, a una temperatura dada.

	<b>X<sub>n</sub>Y<sub>m</sub> &lt;====&gt;</b>	<b>n · X<sup>m+</sup> +</b>	<b>m · Y<sup>n-</sup></b>	Siendo: <b>c: Concentración inicial de la sal</b> <b>s: solubilidad</b>
Iniciales	c	---	---	
En equilibrio	c - s	n · s	m · s	

Si se disuelven y disocian "s" mol/L de salde acuerdo con la estequiometría de la reacción de disociación, se formarán: (n · s) moles del ion X<sup>m+</sup> y (m · s) moles del ion Y<sup>n-</sup>.

La expresión del producto de solubilidad es:  $Ps = (X^{m+})^n \cdot (Y^{n-})^m$ , en la cual al sustituir:

$$Ps = (n \cdot s)^n \cdot (m \cdot s)^m; \quad Ps = n^m \cdot m^n \cdot s^{n+m}$$

---

5ª- Completar y ajustar las reacciones, indicando cuales son los compuestos desconocidos, en la síntesis de los siguientes productos de aplicación industrial:

- 1)  $\text{NaNO}_3 + \text{Y} \rightarrow \text{X} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 2)  $\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{X} + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{X}$

RESOLUCIÓN

- 1) Reacción de obtención del ácido nítrico:  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
  - 2) Reacción de obtención del Cloro:  $\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
  - 3) Reacción de obtención del cloruro de vinilo:  $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl}$
- 

Temas(2,5 puntos). Debe contestar únicamente a 1 tema de los dos que se proponen

- 1) Energía libre de Gibbs y constante de equilibrio (Ver Apartado 6.14 de las unidades didácticas)
  - 2) Síntesis industrial del Cloro. (Ver apartado 9,3 de las Unidades Didácticas)
-