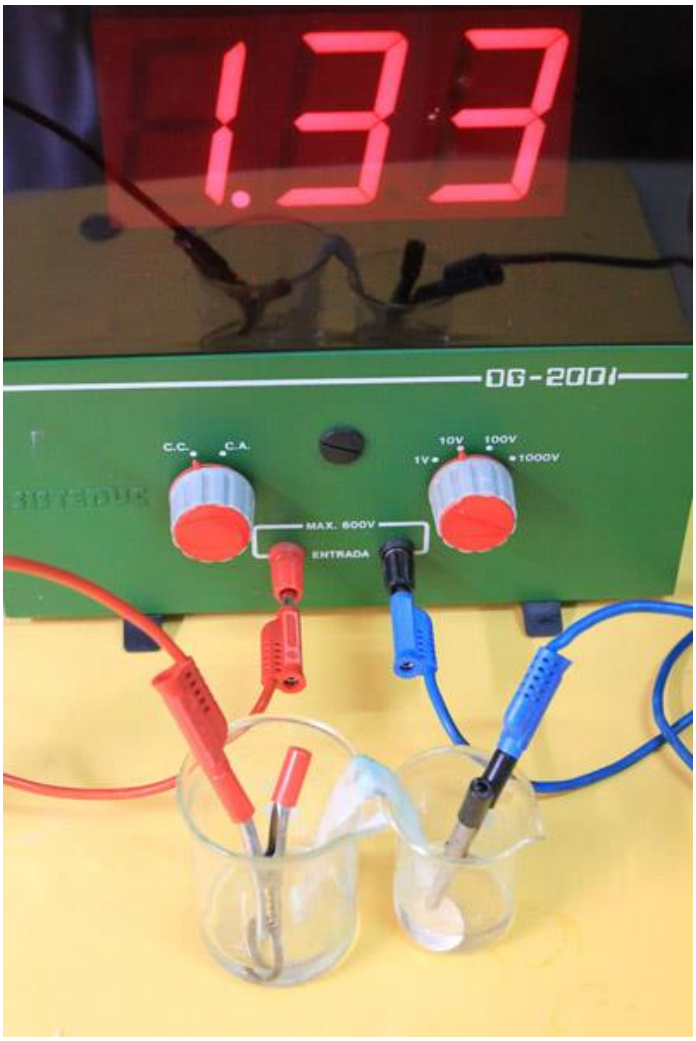
PVQ31-1*



En la pila de la figura, el electrodo de la izquierda (cable rojo), es una sortija de plata , sumergida en una sal de Ag^{1+} 0,0001M . Mientras que en el de la derecha (cable azul) se dispone una moneda de una aleación de cinc, en una disolución de su sal. Se unen por un papel de filtro humedecido en una disolución de nitrato amónico, marcando el voltímetro lo indicado. Conociendo los potenciales normales de reducción de los siguientes pares:

E^0 del par Ag^{1+}/Ag = 0,8V.
E^0 del par Zn^{2+}/Zn =-0,76V.
a)¿Cuál será la concentración de la sal de cinc?
b) ¿Cómo sería la pila formada

SOLUCIÓN

a)A la vista de los potenciales normales de reducción se deduce que el Zn reduce al catión plata a plata metal y él se oxida a catión Zn(2+). La reacción química es:

$$Zn + 2Ag^{+} \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag$$

Al aplicar la fórmula de Nernst, que modifica los potenciales en función de la concentración de los reaccionantes $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} log\, Q$*, siendo n los electrones transferidos y Q el cociente de la reacción.*

En este caso $1,33 = (0,8 - (-0,76) - \frac{0,059}{2} log \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^{1+}]^2} = 1,56 - 0,0295\, log \frac{[Zn2+]}{[0,0001]^2}$

Operando $[Zn^{2+}]=0,63M$

b)La notación esquemática de la pila deberá reproducir el proceso en el sentido de la marcha de los electrones, siendo // el puente salino, así será: $Zn/Zn^{2+}(0,63M)//Ag^{1+}(0,0001M)/Ag$

PVQ31-2**
Oxidación de la glucosa con licor de Fehling

Herman Fehling, profesor de química en el Politécnico de Stuttgart, ideó en la primera mitad del siglo XIX, un sistema para diferenciar los compuestos orgánicos reductores, con un oxidante débil. Para ello creó el licor de Fehling A, una disolución de sulfato de cobre pentahidratado, que debería mezclarse con el Fehling B, una disolución de tartrato sódico potásico en hidróxido sódico, para poder actuar. La clave estaba en la formación de un complejo cobre(II)-tartrato, que debido a su pequeña disociación liberaba la cantidad suficiente de iones Cu^{2+}, para que al reducirse a Cu^{1+}, oxidara en este caso a la glucosa $C_6H_{12}O_6$ que poseía un grupo aldehído, hasta ácido glucónico, $C_5H_{11}COOH$, precipitando óxido cuproso rojo al ser calentado en el medio alcalino, como se aprecia en el tubo de ensayo.

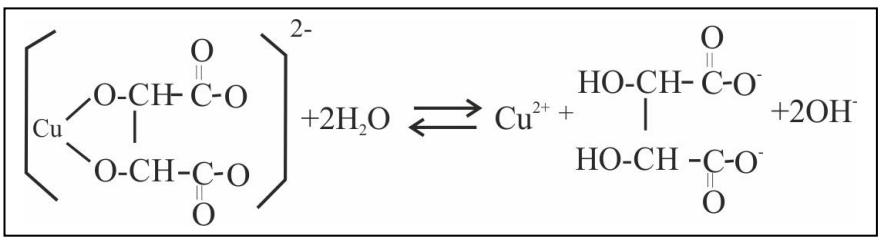
a) Formula las reacciones que han tenido lugar
b) Si se toman 5g de glucosa, suponiendo un rendimiento del 100%, ¿cuánto óxido cuproso precipita?
c) ¿Cuánto ácido glucónico se formaría?

MASAS ATÓMICAS: Cu,63,5; C,12;O,16; H,1

Ayuda . La fórmula semidesarrollada del ácido tartárico es $HOOC-CHOH-CHOH-COOH$
La glucosa la expresamos $C_5H_{11}O_5-COH = R-COH$

SOLUCIÓN

a) Si mezclamos una disolución de cobre (2+) con otra de hidróxido de sodio se produciría un precipitado de hidróxido de cobre(II), pero en la reacción del fehling el hidróxido de sodio está en una disolución de la sal del ácido tartárico.(color azul). Al mezclar la disolución de sulfato de cobre con la sal del ácido tartárico se forma un complejo como indica la reacción del recuadro en donde existe un equilibrio químico



Al añadir a esa mezcla la glucosa que tiene un grupo aldehído R-COH se produce una oxidación a ácido R-COOH y al mismo tiempo un reducción del cobre (2+) a cobre (1+) ,éste en presencia de los iones OH^- *, precipita el hidróxido de cobre (I) de color rojo.*
Los recuadros siguientes indican las reacciones.

RED $2Cu^{2+} + 2e = 2Cu^{1+}$

OXID $R-\overset{\overset{O}{\|}}{\overset{+1}{C}}-H + 3OH^- - 2e = R-\overset{\overset{O}{\|}}{\overset{+3}{C}}-O^- + 2H_2O$

$2Cu^{1+} + 2OH^- = Cu_2O + H_2O$
precipitado
rojo

R=$C_5H_{11}O_5$

Las reacciones de oxidación-reducción se pueden escribir también en la siguiente forma

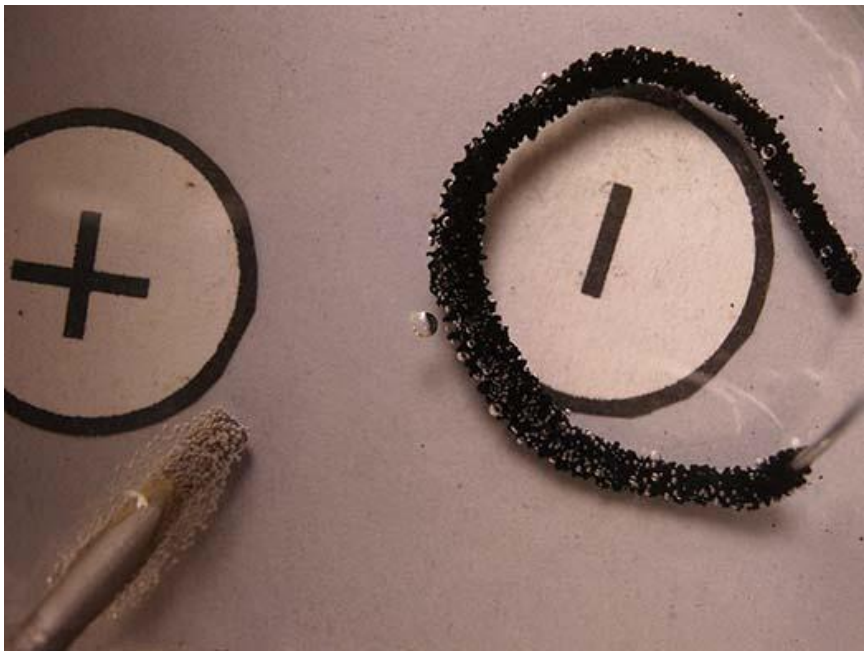
$$\text{Reducción} \quad 2\ Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Cu^{1+}$$
$$\text{Oxidación} \quad R-COH + 2OH^- - 2e^- \rightarrow R-COOH + H_2O$$

Sumándolas
$$2Cu^{2+} + R-COH + 2OH^- \rightarrow 2Cu^{1+} + R-COOH + H_2O$$
$$2Cu^{1+} + 2OH^- \rightarrow 2Cu_2O + H_2O$$

b)Masa molar de la glucosa 180g/mol
n $_{glucosa}$*= 5g/180g.mol*$^{-1}$*=0,028 mol*
n $_{Cu2O}$*=0,028 mol de glucosa. 2 moles óxido de cobre(I)/2 moles de glucosa=0,056mol*
masa molar del óxido de cobre(I)=63,5:2+16=143g/mol
g.de óxido de cobre(I)=0,056mol. 143g/mol=8g

c)Masa molar del ácido glucónico=180+16=196 g/mol mol.
g.ácido glucónico= 0,028. 196g/mol=5,49g

PVQ31-3.***

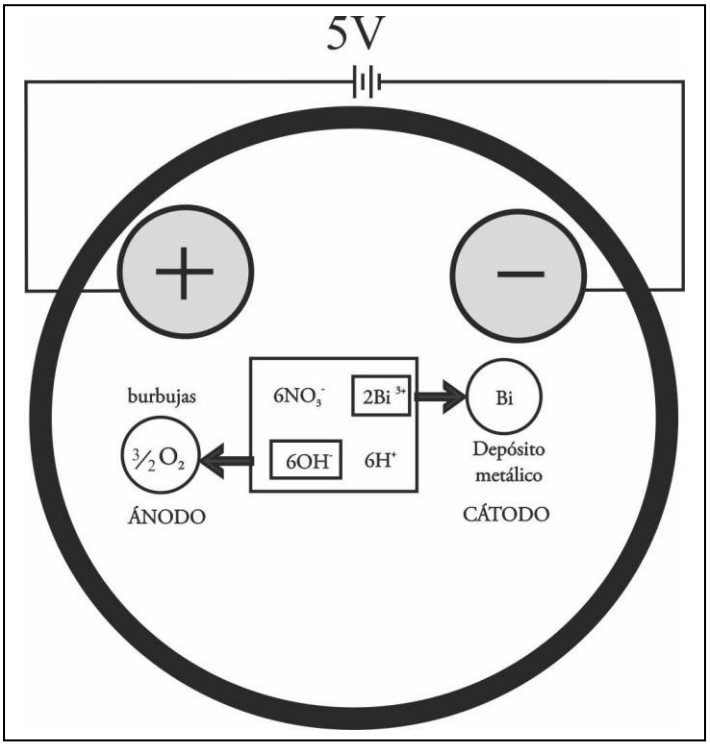


En la foto dada, se observa la electrólisis de 50 mL de disolución de nitrato de bismuto 0,5M, con corriente continua de 5V, durante determinado tiempo. El alambre que hacía de cátodo, aumentó un gramo su masa. Un amperímetro en el circuito marcaba 2A.

a) a) Formula las reacciones que tienen lugar
b) b) Después de la electrodeposición, cuál será la concentración del nitrato de bismuto
c) c) En cuanto tiempo se produjo dicha electrodeposición
d) d) Qué volumen de gas de habrá desprendido a 20ºC y 1 atm de presión
e) e) Cuál será el pH final de la disolución

DATOS:
Masas atómicas Bi=209, N=14; O=16
NAvogadro=$6{,}023.10^{23}$e/mol
Carga del electrón, $1{,}6.10^{-19}$
R=0,082 atm/L.K.mol

SOLUCIÓN



Las reacciones se aprecian en el esquema. En el cátodo (polo negativo) se descarga el catión bismuto
El alambre será el cátodo de la célula electrolítica. La reacción en él, es:

$$2Bi^{3+}+6e= 2Bi$$

que se depositan sobre el alambre
En disolución se forma ácido nítrico, mientras que en el ánodo(polo positivo) se desprende oxígeno
Las reacciones químicas son:

$$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$$

$$2OH^- - 2e^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

Para ajustar los electrones transferidos multiplicamos la primera ecuación por dos y la segunda por tres

$$2Bi^{3+} + 6e^- \rightarrow 2Bi$$

$$6OH^- - 6e^- \rightarrow 3H_2O + \frac{3}{2}O_2 \quad \text{,sumándolas}$$

$$2Bi^{3+} + 6OH^- \rightarrow 2Bi + 3H_2O + \frac{3}{2}O_2$$

b)Los iones NO_3^- *no intervienen en el proceso.. En el transcurso de la electrolisis, el agua se disocia para suministrar iones* OH^- *y al mismo ritmo proporcionar iones* H^+*, en consecuencia la disolución se vuelve ácida.*

La reacción global simplificada sería: $2Bi(NO_3)_3 = 2Bi + 3/2\ O_2 + HNO_3$

0,5mol/L. 0,050L=0,025moles de nitrato de bismuto= 0,025 moles de Bi(III)
gBi=0,025mol. 209g/mol=5,225g

Como se ha depositado 1g de Bi. Han quedado en la disolución 5,225-1=4,225g, de Bi^{3+} *con lo que su concentración*$^+$*, suponiendo que no ha variado su volumen será ahora*
=(4,225g/(209g/mol))/0,050L=0,404M

La concentración de NO_3^- *es la misma que la inicial ya que el ión nitrato no ha intervenido en la electrolisis. Teniendo en cuenta que en la disolución inicial por cada mol de* Bi^{3+} *hay 3 moles de* NO_3^-
La concentración de este anión es 0,025mol.3/0,050L=1,5M

c) Como se ha depositado 1g de Bi= 1g/(209g/mol)=0,00478moles, procedentes del Bi^{3+} *y por cada* $2Bi^{3+}$*, se han necesitado 6e, se necesitaron 0,00478mol.3, moles de electrones=0,0143 moles.*
$Q=0,0143\ moles.6,023.10^{23}e/mol.\ 1,6.10^{-19}C/e=1377C.$
Como la intensidad de la corriente era de 2A, i=Q/t; t=Q/i=1377C/2A =688s=11minutos,28segundos

d) *Según la reacción dada*

moles de oxígeno desprendido=0,00478mol de Bi.1,5mol.de O_2/2 mol de Bi=0,00359 mol

Como PV=nRT, V=nRT/P = 0,00359mol. 0,082 atm.L/K.mol.(273+20)K/ 1 atm =0,086L de O_2

e) *El equilibrio del agua es* $H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$ *Según la reacción del apartado a) para depositar el gramo de bismuto = 0,00478 moles se han empleado 3 ·0,00478 =0,0143 moles de* OH^- *y al mismo tiempo han aparecido 0,0143 moles de* H^+ *en los 50 mL de disolución (se admite que el volumen no varía)*

La concentración de H^+ *, despreciando los poquísimos iones de* H^+ *que había antes de la electrolisis, es 0,0143mol/0,050L=0,286mol/L. pH=-log(0,286)=0,54*