

PROBLEMA 1 (2 puntos). EL COBRE Y EL PALACIO DE FESTIVALES DE CANTABRIA

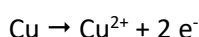
A. El Palacio de Festivales de Cantabria, situado frente a la Bahía de Santander, es un emblemático teatro de la ciudad que se ha convertido en un símbolo arquitectónico y cultural del Santander del siglo XX. Obra del arquitecto navarro Sáenz de Oiza, se terminó de construir en 1990, acogiendo desde entonces el Festival Internacional que se celebraba en la Plaza Porticada.

Los materiales que predominan en el edificio son el mármol y el llamado “cobre verde”. Este último se forma por oxidación del cobre metálico en ambientes húmedos y en presencia de dióxido de carbono, originándose carbonatos básicos de cobre, de color verde. De este modo, el cobre se recubre de una pátina adherente e impermeable que lo protege de un posterior ataque.

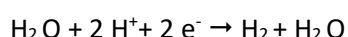
1) (0,2 puntos) Indique razonadamente en el cuadro de respuesta, con los datos que figuran al final del problema 1 y escribiendo las semirreacciones necesarias, si el cobre metálico reaccionará en condiciones estándar con: a) agua pura; b) ácidos no oxidantes.

Para que el cobre metálico Cu^0 sea atacado debe ser oxidado a catión Cu^{2+} . Para ello, el oxidante que lo ataque debe de tener un potencial estándar mayor que el potencial estándar del cobre como reductor Cu^0 . El potencial estándar del agua como oxidante (0 V) es menor que el potencial estándar de Cu^0 como reductor (0,34 V), por lo que el agua no puede atacar (oxidar) al cobre metálico Cu^0 .

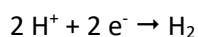
De este modo, la semirreacción del cobre como reductor es:



Y la semirreacción del agua como oxidante es (apdo. a):



o, lo que es lo mismo, en el caso de ácidos no oxidantes (apdo. b):



Por lo tanto, el potencial global de la reacción entre el cobre y el agua o los protones será igual a $0 - 0,34 \text{ V} = -0,34 \text{ V} < 0$, por lo que la reacción no es espontánea.

En resumen, el sistema redox puede considerarse que está formado por el agua o los iones H^+ como oxidante y el hidrógeno gas como reductor; por lo que, si el agua no oxida al cobre metálico, los protones tampoco. En consecuencia, un ácido, dador de iones H^+ , no puede oxidar a Cu^0 ; deberá tener carácter oxidante con un potencial estándar mayor que 0,34 V.

RED POINTS

No escribir correctamente la semirreacción del cobre	0,04
No escribir correctamente la semirreacción del agua	0,04
No escribir correctamente la semirreacción de los protones / No indicar que equivale a la semirreacción del agua	0,04
No concluir que el cobre no es atacado por el agua ni los ácidos no oxidantes en condiciones estándar, en base a los potenciales estándar	0,08

2) (0,3 puntos) Razone en el cuadro de respuesta cómo influyen: a) el pH; b) la precipitación del catión Cu^{2+} , en las posibles reacciones anteriores.

Este razonamiento puede hacerse de dos maneras: con la reacción redox o con la Ecuación de Nernst.

Con la reacción redox:

Si el agua, o los iones H^+ , oxidara el cobre metálico, las semirreacciones serían:



a) Si el pH aumenta, la concentración de protones disminuye; por lo que, para compensar este efecto, de acuerdo con el Principio de Le Châtelier, la reacción se desplaza hacia los reactivos, disminuyendo la oxidación del cobre metálico.

b) Si el catión Cu^{2+} es precipitado, su concentración disminuye; por lo que, para compensar este efecto, de acuerdo con el Principio de Le Châtelier, la reacción se desplaza hacia los productos, favoreciendo la oxidación de cobre metálico.

Con la Ecuación de Nernst:
$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log(Q) = -0,34 - 0,03 \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2}\right)$$

Cuanto mayor sea el potencial, mayor es la espontaneidad de la reacción, por lo que mayor será la tendencia a que el agua, o los iones H^+ , oxidara el cobre metálico. Así, se verifica que el potencial será mayor cuanto menor sea el término logarítmico (ya que este lleva signo negativo), y para que este sea lo menor posible la concentración de Cu^{2+} (apdo. b) debe ser la menor posible (por ejemplo, lo que se produciría al precipitar este catión) y/o la concentración de H^+ la mayor posible, esto es, el pH ser el menor posible (apdo. a). En resumen, el ataque del cobre metálico se ve favorecido con la precipitación del catión Cu^{2+} y bajos pH.

RED POINTS

No identifica que la precipitación del catión Cu^{2+} equivale a disminuir su concentración	0,03
No identifica que a mayor/menor pH, menor/mayor concentración de H^+	0,03
No alude en la respuesta al Principio de Le Châtelier o a la Ecuación de Nernst	0,06
No aplica (cualitativamente) o se equivoca al aplicar al problema el Principio de Le Châtelier o la Ecuación de Nernst	0,12
No concluye acertadamente la influencia de la precipitación del catión Cu^{2+} en el ataque del Cu metálico	0,03
No concluye acertadamente la influencia del pH en el ataque del Cu metálico	0,03

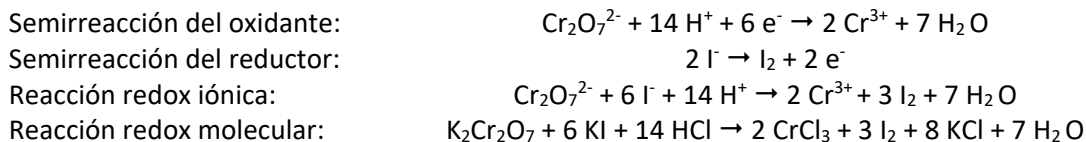
B. La yodometría es un método volumétrico de análisis para determinar oxidantes. Consiste en añadir un exceso de yoduro de potasio (KI), a la muestra disuelta en medio ácido y valorar el yodo (I_2) producido con una disolución de tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, de concentración conocida. Esta disolución se añade hasta que desaparece el color pardo-rojizo del yodo por reducirse de nuevo a yoduro mientras que el tiosulfato se oxida a tetratiónato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).

Sin embargo, no puede prepararse con mucha antelación una disolución de tiosulfato de sodio de concentración conocida porque este compuesto se va alterando con el tiempo. Por ello, sus disoluciones se valoran inmediatamente antes de usarse mediante una yodometría con un oxidante puro como el dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

En un laboratorio de Química Analítica, para determinar la concentración de una disolución de tiosulfato de sodio, se pesan 0,10 g de dicromato de potasio, se disuelven en 80 mL de agua desionizada, se añaden 20 mL de ácido clorhídrico, HCl, diluido y 2,0 g de yoduro de potasio. La valoración del yodo producido consume 20,4 mL de la disolución de tiosulfato de sodio.

3) (0,3 puntos) Indique en el cuadro de respuesta las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en esta valoración, ajustándolas mediante el método del ion-electrón e incluyendo la ecuación molecular.

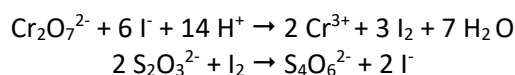
Reacción entre dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, y yoduro de potasio, KI (se verifica, ya que el potencial global de la misma es $1,33 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,79 \text{ V} > 0$, por lo que es espontánea en condiciones estándar):



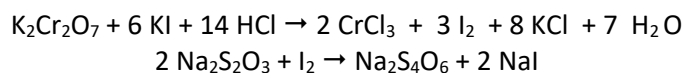
Reacción entre yodo, I_2 , y tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (se verifica, ya que el potencial global de la misma es $0,54 \text{ V} - 0,08 \text{ V} = 0,46 \text{ V} > 0$, por lo que es espontánea en condiciones estándar):



En resumen, las dos reacciones que se verifican en esta valoración son, como reacciones iónicas:



o como reacciones moleculares:



RED POINTS

Por cada semirreacción incorrecta de la reacción entre dicromato y yoduro	0,04	0,04
Por cada semirreacción incorrecta de la reacción entre yodo y tiosulfato	0,04	0,04
Por cada reacción iónica global incorrecta	0,04	0,04
Por cada reacción molecular global incorrecta	0,03	0,03

4) (0,3 puntos) Calcule en el cuadro de respuesta la concentración molar de la disolución de tiosulfato de sodio.

En las reacciones indicadas en el apartado 3, se observa que 1 mol de dicromato produce 3 moles de yodo y un 1 mol de yodo consume 2 moles de tiosulfato en su valoración; por lo que el yodo producido por 1 mol de dicromato consume 6 moles de tiosulfato en su valoración. Por tanto, y conocida la masa molar del dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $294,2 \text{ g mol}^{-1}$, se tiene:

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0,10 \text{ g}}{294,2 \text{ g/mol}} = 3,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 3,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \frac{6 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = \frac{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V} = \frac{2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{20,4 \text{ mL} \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ mL}}} = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$$

RED POINTS

Error en la determinación de la masa molar del dicromato	0,03
Error en la determinación de los moles de dicromato	0,03
Identificación incorrecta de los coeficientes estequiométricos con los que calcular el factor de conversión (o factores de conversión si se pasa por yodo) entre moles de dicromato y de tiosulfato	0,08
Error en el cálculo de los moles de tiosulfato	0,08
Error en el cálculo de la molaridad	0,08

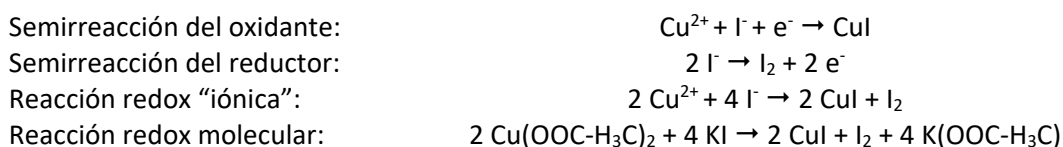
C. Un oxidante que puede determinarse mediante una yodometría es el catión Cu^{2+} , que en este procedimiento reacciona con los iones yoduro y precipita como yoduro de cobre(I), CuI . Para determinar el cobre contenido en una muestra ha de disolverse ésta de manera que el cobre quede disuelto como Cu^{2+} .

En este sentido, se envía para su análisis al laboratorio de Química Analítica una muestra de "cobre verde" de 27,3 g; se trata con ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) hasta conseguir que todo el cobre de la muestra pase a la disolución por formación del compuesto soluble $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y se filtra. El filtrado se completa a 100 mL con agua desionizada en matraz aforado. Se toman 20 mL de esta disolución, se añaden 2,0 g de yoduro de potasio y se valoran desde una bureta, hasta decolorar el yodo, con la disolución de tiosulfato de sodio valorada anteriormente, consumiéndose 8,6 mL.

5) (0,3 puntos) Indique en el cuadro de respuesta las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en esta valoración, ajustándolas mediante el método del ion-electrón e incluyendo la ecuación molecular.

Al disolver el "cobre verde" en ácido acético el cobre contenido en el carbonato básico de cobre queda disuelto como acetato de cobre(II), $\text{Cu}(\text{OOC-H}_3\text{C})_2$. Por lo tanto, se obtiene:

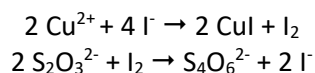
Reacción entre acetato de cobre(II) y yoduro de potasio (se verifica, ya que el potencial global de la misma es $0,87 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,33 \text{ V} > 0$, por lo que es espontánea en condiciones estándar):



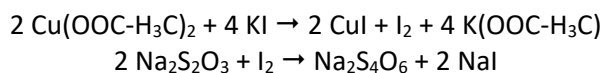
Reacción entre yodo, I_2 , y tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ya descrita en el apartado 3):



En resumen, las dos reacciones que se verifican en esta valoración son, como reacciones iónicas:



o como reacciones moleculares:



RED POINTS

Por cada semirreacción incorrecta de la reacción entre el Cu^{2+} y el I^-	0,05	0,05
Error en la reacción "iónica" global entre el Cu^{2+} y el I^-	0,08	
Error en la reacción molecular global entre el Cu^{2+} y el I^-	0,06	
No identificación de la reacción entre tiosulfato y yodo como reacción ya escrita en el apdo. 3	0,06	

6) (0,3 puntos) Calcule en el cuadro de respuesta el % en masa de carbonato básico de cobre que contiene el "cobre verde", admitiendo que este carbonato tiene la misma composición que la malaquita: dihidróxido de carbonato de cobre(II), $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. *En caso de no haber determinado la concentración de la disolución de tiosulfato de sodio en el apartado 4, considerar que esta es igual a $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$.*

En las reacciones indicadas en el apartado 5, se observa que 2 moles de Cu^{2+} producen 1 mol de yodo y 1 mol de yodo consume 2 moles de tiosulfato en su valoración; por lo que el yodo

producido por 1 mol de Cu^{2+} consume 1 mol de tiosulfato en su valoración. Por tanto, y conocidos el factor de dilución en el proceso analítico $100 \text{ mL}/20 \text{ mL} = 5$ y la masa molar de la malaquita, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, 221 g mol^{-1} , se tiene:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 8,6 \text{ mL} \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ mL}} \frac{0,1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ dm}^3} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \frac{1 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución}}{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución}$$

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución} \frac{5 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ muestra}}{1 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución}} \frac{63,5 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra}}{1 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ muestra}} = 0,273 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra}$$

$$m_{\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2} = 0,273 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra} \frac{221 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2}{2 \cdot 63,5 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra}} = 0,475 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$$

$$\%(\text{m/m})_{\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2} = \frac{0,475 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2}{27,3 \text{ g muestra}} 100 = 1,7 \%$$

En el caso de no haber calculado la concentración de tiosulfato en el apartado 4 y tomar $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, los cálculos quedan:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 8,6 \text{ mL} \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ mL}} \frac{0,05 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ dm}^3} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \frac{1 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución}}{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución}$$

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución} \frac{5 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ muestra}}{1 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución}} \frac{63,5 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra}}{1 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ muestra}} = 0,137 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra}$$

$$m_{\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2} = 0,137 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra} \frac{221 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2}{2 \cdot 63,5 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra}} = 0,238 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$$

$$\%(\text{m/m})_{\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2} = \frac{0,238 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2}{27,3 \text{ g muestra}} 100 = 0,87\%$$

RED POINTS

Error en la determinación de los moles de tiosulfato gastados	0,03
Identificación incorrecta de los coeficientes estequiométricos con los que calcular el factor de conversión (o factores de conversión si se pasa por yodo) entre los moles de Cu^{2+} y de tiosulfato	0,08
No consideración del factor de dilución	0,08
Error en el cálculo de la masa de malaquita contenida	0,08

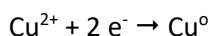
--

en la muestra	
Error en el cálculo del % en masa de malaquita	0,03

D. Para comprobar el contenido total de cobre en el “cobre verde” se envía al laboratorio de Química Analítica una muestra de 2,5 g; se disuelve en las condiciones adecuadas en ácido nítrico, HNO₃, se filtra y el filtrado se completa con agua desionizada a 500 mL en matraz aforado. Se toman 50 mL de esta disolución y se realiza una electrólisis, en las condiciones adecuadas, depositándose en el cátodo cobre metálico producto de la reducción del catión Cu²⁺ obtenido en la disolución de la muestra en ácido nítrico.

7) (0,3 puntos) Si la intensidad de corriente eléctrica en la electrólisis fue de 0,80 A y el tiempo de duración de la misma fue de 15 minutos, calcule en el cuadro de respuesta el % en masa de cobre total en el “cobre verde”.

En el proceso electrolítico, la reacción que tiene lugar en el cátodo es:



De acuerdo con la expresión matemática que combina las Leyes de Faraday para determinar la masa de sustancia (en este caso, cobre) depositada en el cátodo, m:

$$m = \frac{M I t}{n F}$$

donde M es la masa molar del cobre (63,5 g mol⁻¹), I es la intensidad de corriente (0,8 A), t es el tiempo que dura la electrolisis (15 min = 900 s), n es el número de electrones que aparecen en la semirreacción (2 mol e⁻/mol Cu) y F es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹):

$$m_{\text{Cu tras dilución}} = \frac{63,5 \text{ g/mol Cu} \cdot 0,8 \text{ A} \cdot 900 \text{ s}}{2 \text{ mol e}^{-}/\text{mol Cu} \cdot 96485 \text{ C/mol e}^{-}} = 0,237 \text{ g Cu tras dilución}$$

Puesto que el factor de dilución en el proceso es igual a 500 mL/50 mL = 10, se verifica:

$$m_{\text{Cu muestra}} = 0,237 \text{ g Cu tras dilución} \cdot \frac{10 \text{ g Cu muestra}}{1 \text{ g Cu tras dilución}} = 2,37 \text{ g Cu muestra}$$

Por consiguiente, el porcentaje de cobre en el “cobre verde” es igual a:

$$\%(m/m)_{\text{Cu}} = \frac{2,37 \text{ g Cu}}{2,5 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 95 \%$$

RED POINTS

Error en la fórmula de las Leyes de Faraday	0,06
Error en la identificación de n	0,05
Error en la identificación de M	0,02
Error en la identificación de t o uso equivocado de sus unidades (usar t en min)	0,04
Error en el cálculo de la masa de Cu tras la dilución	0,03
No consideración del factor de dilución	0,05
Error en el cálculo del % en masa de malaquita	0,05

Datos de potenciales estándar de reducción:

$E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0(\text{s})) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{CuI}(\text{s})) = 0,87 \text{ V}$; $E^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{H}_2(\text{g})) = -0,83 \text{ V}$; $E^\circ (\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$; $E^\circ (\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$; $E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$.