

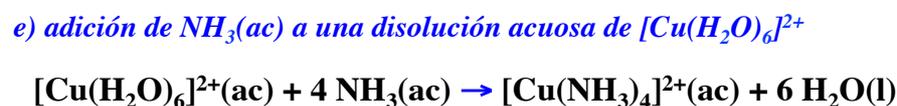
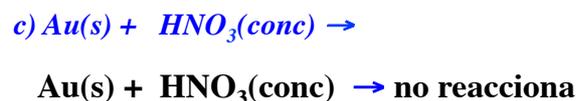
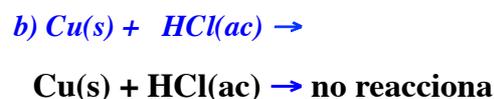
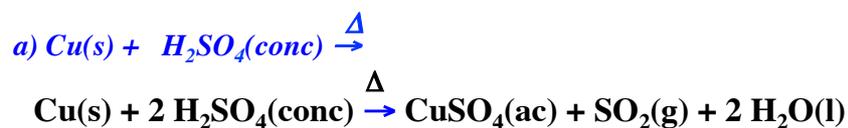


Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

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

Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

1.- Completa y ajusta las siguientes reacciones:



Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

1.- Completa y ajusta las siguientes reacciones:

f) 1) adición de NaOH(ac) a una disolución acuosa de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



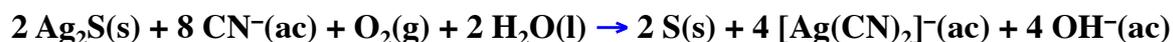
2) al producto resultante añadirle NaOH(conc)



g) al cobre metálico añadirle HCl(conc) y calentar a reflujo



h) $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{CN}^{-}(\text{ac}) + \text{O}_2(\text{g}) + \dots \rightarrow \text{S}(\text{s}) + \dots$



i) $\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{OH}^{-}(\text{ac}) \rightarrow$



3

Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

1.- Completa y ajusta las siguientes reacciones:

j) plata metálica con $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc})$ y en caliente



k) adicionar cinc metálico a una disolución acuosa que contiene el anión complejo dicianoaurato(I)



l) al oro metálico adicionarle agua regia



m) a una disolución acidificada de $[\text{AuCl}_4]^{-}(\text{ac})$, adicionar NaOH(ac) hasta originar un precipitado



n) $\text{Au}(\text{s}) + \text{CN}^{-}(\text{ac}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$



4

Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

2.- La principal mena para la obtención de la plata es la argentita, Ag_2S . Desde el punto de vista químico el proceso de extracción consta esencialmente de 2 etapas; en la 1ª etapa se trata el mineral con los reactivos adecuados, formándose azufre entre otros productos.

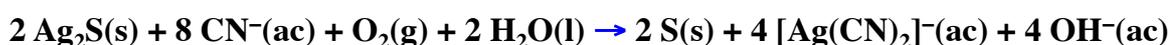
a) Explica con detalle las dos etapas de la extracción metalúrgica de la plata, escribiendo las correspondientes reacciones ajustadas.

b) A partir de plata metalúrgica, explica con detalle la obtención de plata pura mediante refinado electrolítico atendiendo a los siguientes aspectos: ¿electrolito? ¿cátodo?, ¿ánodo?, y escribe las semirreacciones ajustadas que ocurren en el cátodo y en el ánodo.

• **Solución: a)**

■ **1ª etapa:**

– se requiere la presencia de un complejante simultáneamente con el oxidante, O_2 , para oxidar el sulfuro a azufre



– filtrar para separar toda la ganga insoluble; continuar con el filtrado

■ **2ª etapa: el anión dicianoargentato(I) se trata con cinc metálico (cementación)**



– filtrar para recoger la plata metálica impura

5

Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

2.- La principal mena para la obtención de la plata es la argentita, Ag_2S . Desde el punto de vista químico el proceso de extracción consta esencialmente de 2 etapas; en la 1ª etapa se trata el mineral con los reactivos adecuados, formándose azufre entre otros productos.

b) A partir de plata metalúrgica, explica con detalle la obtención de plata pura mediante refinado electrolítico atendiendo a los siguientes aspectos: ¿electrolito? ¿cátodo?, ¿ánodo?, y escribe las semirreacciones ajustadas que ocurren en el cátodo y en el ánodo.

• **Solución: b)**

■ **electrolito:** disolución acuosa acidificada de $\text{AgNO}_3(\text{ac})$

■ **ánodo:** lámina de plata metalúrgica (impura)

■ **cátodo:** lámina de plata muy pura

– **ánodo (semirreacción de oxidación):** $\text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{e}^-$

– **cátodo (semirreacción de reducción):** $\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$

■ el ánodo se va disolviendo y las impurezas caen al fondo de la cuba electrolítica, mientras que en el cátodo se deposita plata pura

■ como no hay reacción redox neta, se requiere una f.e.m pequeña.

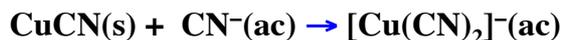
6

Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

3.- El cianuro de cobre(I) es insoluble en agua. Sugiere una explicación de por qué el citado compuesto se disuelve en una disolución acuosa de cianuro potásico.

• **Solución:**

- $\text{CuCN(s)} \rightarrow$ insoluble en agua
- pero se disuelve en $\text{CN}^-(\text{ac}) \rightarrow$ formación del complejo $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$



7

Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

4.- Datos.- $Z(\text{Cu}) = 29$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,159 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0,52 \text{ V}$; $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Responde a las siguientes cuestiones, justificando la respuesta:

a1) ¿de qué color deberían ser los compuestos de Cu(I)? ¿las especies de Cu(I) serán paramagnéticas o diamagnéticas?

a2) el cobre metálico ¿debería ser atacado por los ácidos no oxidantes (ácidos minerales)?

b) Analiza con detalle el proceso de dismutación del $\text{Cu}^+(\text{ac})$: escribe las semirreacciones y la correspondiente reacción global, calcula ΔE° , ΔG° y la constante de equilibrio K_{dism} .

c) Explica las siguientes observaciones escribiendo las reacciones ajustadas que correspondan: “El cobre metálico es atacado por el ácido clorhídrico concentrado, calentado a reflujo, obteniéndose una disolución incolora; si ésta disolución incolora se diluye con agua (en ausencia de oxígeno) se obtiene un precipitado blanco de CuCl(s) ”.

• **Solución: a)**

▪ a1)

– Cu: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$;

Cu⁺: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0$

– Cu^I ión $d^{10} \rightarrow$ no hay transiciones d–d \rightarrow blancos o incoloros

– como no hay electrones desapareados \rightarrow diamagnéticas

▪ a2) de acuerdo con los potenciales redox, el $\text{H}^+(\text{ac})$ no es capaz de oxidar al cobre

– por lo tanto no será atacado por los ácidos minerales

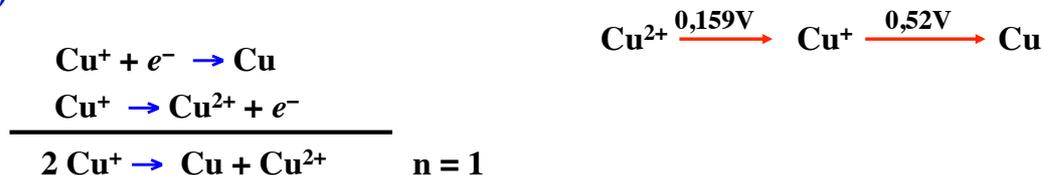
8

Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

4.- Datos.- $Z(\text{Cu}) = 29$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,159 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0,52 \text{ V}$; $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $\mathcal{F} = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) Analiza con detalle el proceso de dismutación del $\text{Cu}^+(\text{ac})$: escribe las semirreacciones y la correspondiente reacción global, calcula ΔE° , ΔG° y la constante de equilibrio K_{dism} .

• Solución: b)



- $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,52 - 0,159 = 0,361 \text{ V}$
- $\Delta G_r^\circ = -n \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta E^\circ = -1 \cdot 96485 \cdot 0,361 = -34831,085 \text{ J}$ (espontánea)
- $\Delta G_r^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$; $\ln K = -\Delta G_r^\circ / R \cdot T = 34831,085 / (8,3145 \cdot 298)$
- $\ln K = 14,0577 \rightarrow K = 1,274 \cdot 10^6$
- en medio ácido, el Cu^+ no es estable frente a la dismutación

9

Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

4.- Datos.- $Z(\text{Cu}) = 29$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,159 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0,52 \text{ V}$; $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $\mathcal{F} = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

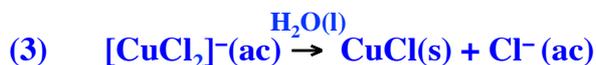
c) Explica las siguientes observaciones escribiendo las reacciones ajustadas que correspondan: “El cobre metálico es atacado por el ácido clorhídrico concentrado, calentado a reflujo, obteniéndose una disolución incolora; si ésta disolución incolora se diluye con agua (en ausencia de oxígeno) se obtiene un precipitado blanco de $\text{CuCl}(\text{s})$ ”.

• Solución: c)

- (1) $\text{Cu}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+(\text{ac}) + 1/2 \text{H}_2(\text{g})$
- (2) $\text{Cu}^+(\text{ac}) + 2 \text{Cl}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{CuCl}_2]^-(\text{ac})$
- el ión Cu^+ formado en (1) \rightarrow rápidamente complejado por el cloruro (2)
- formación del complejo \rightarrow desplaza el equilibrio (1) a la derecha



- al diluir $[\text{CuCl}_2]^-(\text{ac})$ en ausencia de aire \rightarrow pp blanco $\text{CuCl}(\text{s})$



10

Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

5.- Nombra o formula, según corresponda, los complejos siguientes:



sulfato de diamminoplatina(I)

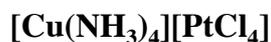
b) *tetraclorocuprato(II) de potasio*



c) *dicianodichloroaurato(III) de rubidio*



d) *tetracloroplatinato(II) de tetraamminocobre(II)*



e) $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$

tetraclorocuprato(II) de tetraamminoplatino(II)

11

Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

6.- De los siguientes iones complejos explica cuál o cuáles serán diamagnéticos: $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, $[AuCl_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Au(NO_3-O)_4]^-$, $[Ag(SCN)_2]^-$, $[Au(CN)_4]^-$.

• **Solución:**

▪ **complejos diamagnéticos:**

▪ $[AuCl_2]^- \rightarrow Au^I$ ión d^{10}

▪ $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightarrow Ag^I$ ión d^{10}

▪ $[Au(NO_3-O)_4]^- \rightarrow D_{4h}$ (cuadrado-plano) $[Au^{III}$ ión $d^8]$

– $(d_{xz})^2 (d_{yz})^2 (d_{z^2})^2 (d_{xy})^2 (d_{x^2-y^2})^0$

▪ $[Ag(SCN)_2]^- \rightarrow Ag^I$ ión d^{10}

▪ $[Au(CN)_4]^- \rightarrow D_{4h}$ (cuadrado-plano) $[Au^{III}$ ión $d^8]$

– $(d_{xz})^2 (d_{yz})^2 (d_{z^2})^2 (d_{xy})^2 (d_{x^2-y^2})^0$

12

Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

7.- El oro cristaliza en una estructura cúbica compacta (o cúbica centrada en las caras). Determina la densidad del oro, en g/cm^3 .

Datos.- masa atómica relativa del oro, $A_r = 197$; radio metálico del oro = 144 pm; $1\text{pm} = 10^{-12}\text{ m}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$.

• **Solución:**

▪ densidad = masa celda/volumen celda

▪ i) masa celda = $4(A_r) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

– n° átomos celda = $8 \cdot (1/8) + 6 \cdot (1/2) = 4$

– masa celda = $4 \cdot 197 / 6,022 \cdot 10^{23} = 13,085 \cdot 10^{-22} \text{ g}$

▪ ii) Volumen celda

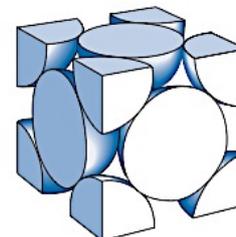
– $d = \text{diagonal cara} = 4 \cdot r$; $d^2 = 2 a^2$;

– $(4r)^2 = 2 a^2$; $a = 4 \cdot r / \sqrt{2}$; $a = 4 \cdot 144 / \sqrt{2}$;

– $a = 407,29 \text{ pm} \cong 4,073 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

– Volumen celda = $a^3 = 67,565 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

▪ $d = m / V = 13,085 \cdot 10^{-22} \text{ g} / 67,565 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 = 19,36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$



(adaptada de: G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

13

Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

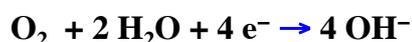
8.- En la extracción del oro se tratan grandes cantidades de material que contiene oro en polvo. Desde el punto de vista químico el proceso de extracción consta esencialmente de 2 etapas, en la primera de las cuales se trata el material con una disolución acuosa de cianuro y al mismo tiempo se hace pasar una corriente de aire por la disolución. En las condiciones de trabajo ($\text{pH} > 8$), los potenciales redox, $E(\text{V})$, a considerar son: $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \approx +0,6$; $[\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}] \approx -0,6$; $[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Zn}] \approx -1,2$. Explica y justifica con detalle las dos etapas en la extracción del oro, escribiendo las correspondientes reacciones (y semirreacciones) ajustadas.

• **Solución:**

▪ 1ª etapa:

– solubilización del Au en forma de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, se requiere la presencia de un complejante simultáneamente con el oxidante, para oxidar el Au a Au^{I} :

– $\Delta E^{\text{ox}} \approx 0,6 - (-0,6) = 1,2 \text{ V}$



– filtrar para separar toda la ganga insoluble que se desecha, y continuar con el filtrado

14

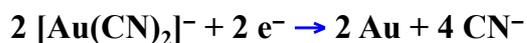
Ejercicios Tema 11: Cu, Ag, Au

8.- En la extracción del oro se tratan grandes cantidades de material que contiene oro en polvo. Desde el punto de vista químico el proceso de extracción consta esencialmente de 2 etapas, en la primera de las cuales se trata el material con una disolución acuosa de cianuro y al mismo tiempo se hace pasar una corriente de aire por la disolución. En las condiciones de trabajo ($\text{pH} > 8$), los potenciales redox, $E(\text{V})$, a considerar son: $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \approx +0,6$; $[\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}] \approx -0,6$; $[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Zn}] \approx -1,2$. Explica y justifica con detalle las dos etapas en la extracción del oro, escribiendo las correspondientes reacciones (y semirreacciones) ajustadas.

• **Solución:**

▪ **2ª etapa:**

– el anión dicianoaurato(I) se trata con cinc metálico (cementación); el Zn es más reductor en presencia de cianuro, y es capaz de reducir al complejo $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$:
 $\Delta E^{\circ} \approx -0,6 - (-1,2) = 0,6 \text{ V}$



– filtrar para recoger el oro metálico