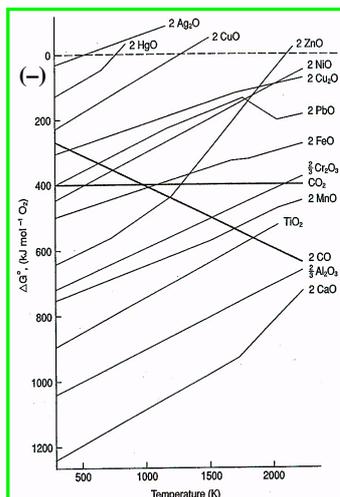




Ejercicios Tema 6: grupo 12



(adaptada de: G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, University Science Books, 2000)

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

Ejercicios Tema 6: grupo 12

1.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

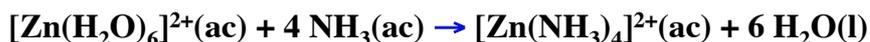
a) calentar carbonato de cinc sólido



b) $\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc}) \rightarrow$



c) añadir $\text{NH}_3(\text{ac})$ a una disolución acuosa que contiene $\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$



d) $\text{Zn}(\text{s}) + \text{NaOH}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$



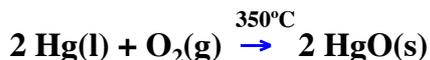
e) hidróxido de cinc con una disolución de $\text{NaOH}(\text{ac})$



Ejercicios Tema 6: grupo 12

1.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

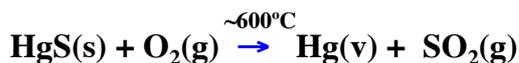
f) calentar al aire, a 350°C, Hg(l)



g) añadir cinc en polvo a una disolución acuosa de sulfato de cinc y sulfato de cadmio



h) calentar al aire, a ~600°C, el sulfuro de mercurio(II) (s)



i) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + \text{NaOH}(\text{ac}) \rightarrow$



j) adicionar NaOH(ac) a una disolución acuosa de perclorato de dimercurio(I)



3

Ejercicios Tema 6: grupo 12

2.- La reacción de formación del óxido de mercurio(II), es espontánea a temperatura ambiente



a) Comprueba que a 350°C la reacción es espontánea, tª a la que se realiza la síntesis de HgO

b) Calcula la temperatura mínima a partir de la cuál el HgO se descompone

Datos.- punto de ebullición de Hg = 357°C;

entalpías de formación $\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$: $\text{HgO(s)} = -90,8$; $\text{Hg(v)} = 61,4$;

entropías molares $S^\circ(\text{J/mol}\cdot\text{K})$: $\text{Hg(l)} = 75,9$; $\text{Hg(v)} = 175$; $\text{HgO(s)} = 70,3$; $\text{O}_2(\text{g}) = 205,2$

• Solución:

• a)

$$\square \Delta H_r^\circ = -90,8 \text{ kJ}$$

$$\square \Delta S_r^\circ = 70,3 - [75,9 + \frac{1}{2} (205,2)] = -108,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\square \Delta G_r^\circ = -90,8 - 623 \cdot (-108,2 \cdot 10^{-3}) = -23,39 \text{ kJ} \quad \text{espontánea}$$

• b) como la T de descomposición del HgO será mayor que el p. e. del Hg hay que reescribir la reacción y recalcular ΔH_r° y ΔS_r°

4

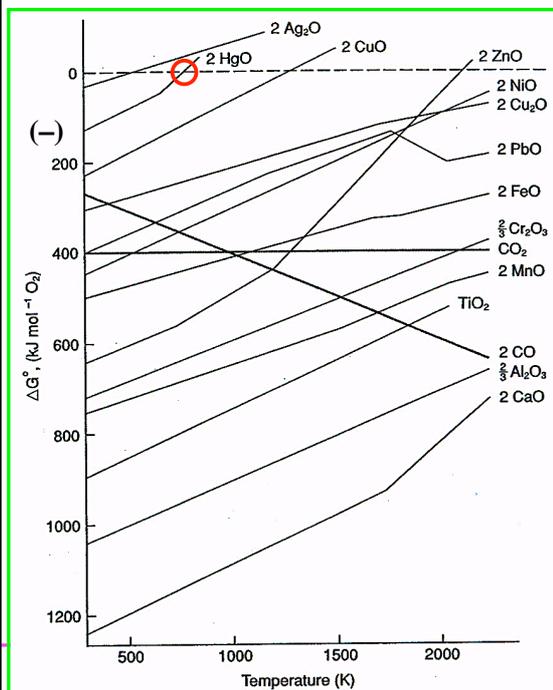
Ejercicios Tema 6: grupo 12

2.- La reacción de formación del óxido de mercurio(II), ...



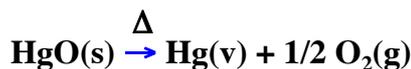
b) Calcula la temperatura mínima a partir de la cuál el HgO se descompone

Datos.- punto de ebullición de Hg = 357°C; $\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$: HgO(s) = -90,8; Hg(v) = 61,4;
 $S^\circ(\text{J/mol}\cdot\text{K})$: Hg(l) = 75,9; Hg(v) = 175; HgO(s) = 70,3 ; O₂(g) = 205,2



• **Solución:**

• b) T° de descomposición del HgO > 357 °C (p. e. del Hg)



▪ $\Delta H_r^\circ = 61,4 - (-90,8) = 152,2 \text{ kJ}$

▪ $\Delta S_r^\circ = 175 + 1/2 (205,2) - 70,3 = 207,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

▪ $T > 152,2/0,2073 = 734 \text{ K} \equiv 461 \text{ }^\circ\text{C}$

▪ la descomposición del HgO es espontánea para $T > 461 \text{ }^\circ\text{C}$

(adaptada de: G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, University Science Books, 2000) 5

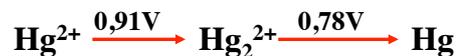
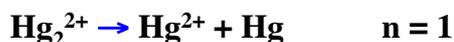
Ejercicios Tema 6: grupo 12

3.- a) Teniendo en cuenta los siguientes potenciales redox estándar $E^\circ[\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}] = +0,91 \text{ V}$ y $E^\circ[\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}] = +0,78 \text{ V}$, analiza con detalle si la dismutación del catión dimercurio(I), $\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac})$, es o no espontánea, determinando ΔG° y la correspondiente constante de equilibrio a 298K.

b) ¿por qué nunca se ha podido sintetizar el sulfuro del catión dimercurio(I), Hg_2S ?

Datos: $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

• **Solución:** a) $1/2 \text{Hg}_2^{2+} + e^- \rightarrow \text{Hg}$]



- $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,78 - 0,91 = -0,13 \text{ V}$

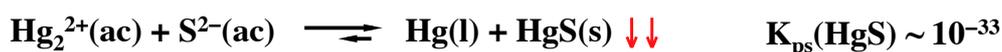
- $\Delta G_r^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ = -1 \cdot 96485 \cdot (-0,13) = +12543,05 \text{ J} \quad (\text{no espontánea})$

- $\Delta G_r^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$; $\ln K = -\Delta G_r^\circ / R \cdot T = -12543,05 / (8,3145 \cdot 298) = -5,0623$

» $K = 6,33 \cdot 10^{-3}$

- En medio ácido, el Hg_2^{2+} es estable frente a la dismutación

▪ b) debido a la insolubilidad del HgS se desplaza el equilibrio de dismutación del Hg_2^{2+}



Ejercicios Tema 6: grupo 12

4.- A partir de los datos que se indican, responde razonadamente a las cuestiones siguientes:

- Tipo de enlace y de compuesto que forma el Zn^{II} en sus dihaluros y óxido
- ¿Qué ión es más polarizante Zn²⁺ o Cd²⁺? ¿por qué?
- Los óxidos ZnO y CdO son ¿ácidos, básicos o anfóteros?

Datos.- electronegatividades Allred-Rochow: Zn = 1,59; Cd = 1,52

p.f. (°C) de compuestos de cinc				
ZnF ₂	ZnCl ₂	ZnBr ₂	ZnI ₂	ZnO
872°	290°	394°	446°	1975°

densidad de carga (C·mm ⁻³)	
Zn ²⁺	112
Cd ²⁺	59

• **Solución:**

- a) El Zn²⁺ es un catión polarizante,
 - En el caso del ZnCl₂ el p. f. indica que el compuesto no es iónico pero tampoco molecular → enlace intermedio (estructura en capas); el Zn²⁺ polariza la nube electrónica del cloruro.
 - En el caso del bromuro y yoduro, (aniones más polarizables que el Cl⁻) el enlace tendrá mayor carácter covalente pero no son compuestos moleculares (estructura en capas) → enlace intermedio con mayor carácter covalente que en el ZnCl₂.
 - El p. f. del ZnF₂ sugiere que el compuesto es iónico, aunque el enlace podría tener cierta componente covalente.

7

Ejercicios Tema 6: grupo 12

4.- A partir de los datos que se indican, responde razonadamente a las cuestiones siguientes:

- Tipo de enlace y de compuesto que forma el Zn^{II} en sus dihaluros y óxido
- ¿Qué ión es más polarizante Zn²⁺ o Cd²⁺? ¿por qué?
- Los óxidos ZnO y CdO son ¿ácidos, básicos o anfóteros?

Datos.- electronegatividades Allred-Rochow: Zn = 1,59; Cd = 1,52

p.f. (°C) de compuestos de cinc				
ZnF ₂	ZnCl ₂	ZnBr ₂	ZnI ₂	ZnO
872°	290°	394°	446°	1975°

densidad de carga (C·mm ⁻³)	
Zn ²⁺	112
Cd ²⁺	59

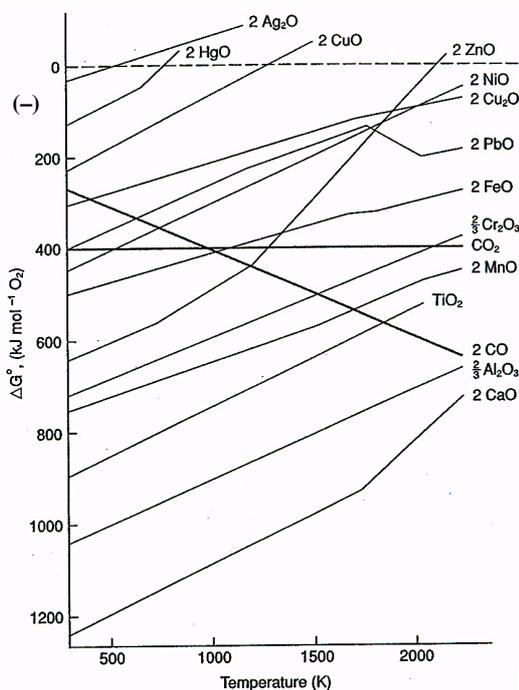
• **Solución:**

- a) El Zn²⁺ es un catión polarizante,
 - El elevado p. f. del ZnO sería compatible con sólido iónico y con red covalente 3D polarizada. Teniendo en cuenta que el anión óxido es más fácil de polarizar que el fluoruro y que el óxido de cinc es anfótero, podemos concluir que se trata de compuesto de red covalente polarizada
- b) El Zn²⁺ es más polarizante que el Cd²⁺, ya que el Zn²⁺ tiene mayor densidad de carga (Zn²⁺ tiene menor tamaño).
- c) ZnO → óxido anfótero → se disuelve en NaOH → [Zn(OH)₄]²⁻
 - CdO → óxido esencialmente básico (Cd²⁺ es menos polarizante que Zn²⁺)

8

Ejercicios Tema 6: grupo 12

5.- La mena más importante del cinc es la blenda (ZnS). El cadmio, en forma de CdS, se presenta generalmente acompañando al ZnS, aunque en menor cantidad, y se obtiene en los mismos procesos de extracción del cinc. A partir de una blenda (ZnS) que contiene también CdS, explica razonadamente y con detalle la obtención de los metales Zn y Cd [i) tratamiento del sulfuro metálico, ii) proceso pirometalúrgico, iii) proceso electroquímico]



En el proceso pirometalúrgico utiliza el diagrama de Ellingham que se adjunta (abcisa en grados Kelvin) para determinar la temperatura mínima de trabajo, y en ambos procesos indica en qué etapa y cómo se separan Zn y Cd, y ajusta todas las reacciones que tengan lugar. Datos.- puntos de ebullición (°C): Zn = 907, Cd = 765; punto de fusión Pb = 327 °C; densidades (g/cm³): Zn = 7,1 ; Cd = 8,6 ; Pb = 11,3. potenciales redox estándar E°(V):

$$[Zn^{2+}/Zn] = -0,76 ; [Cd^{2+}/Cd] = -0,40 .$$

• **Solución:**

▪ **i) tratamiento previo**

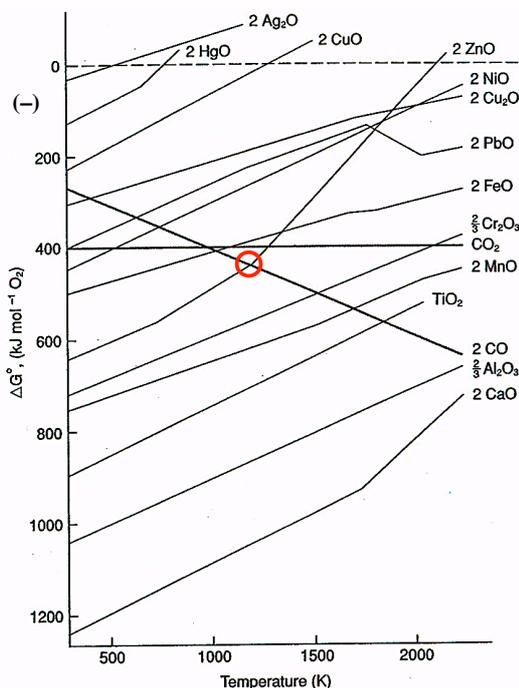
- concentración de la mena ZnS (CdS) → *flotación*
- reducción de los sulfuros con C → **no adecuada**

(adaptada de: G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, University Science Books, 2000)

9

Ejercicios Tema 6: grupo 12

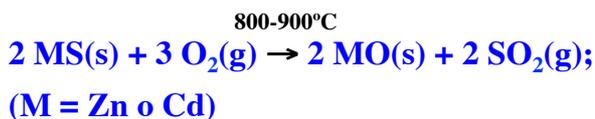
5.- La mena más importante del cinc es la blenda (ZnS). El cadmio, en forma de CdS, se presenta generalmente acompañando al ZnS, aunque en menor cantidad, y se obtiene en los mismos procesos de extracción del cinc. A partir de una blenda (ZnS) que contiene también CdS, explica razonadamente y con detalle la obtención de los metales Zn y Cd [i) tratamiento del sulfuro metálico, ii) proceso pirometalúrgico, iii) proceso electroquímico]



• **Solución:**

▪ **i) tratamiento del sulfuro metálico**

- conversión de ZnS y CdS en los óxidos correspondientes → *tostación*



▪ **ii) proceso pirometalúrgico**

- la temperatura mínima a partir del diagrama de Ellingham es de 1195 K (920 °C)
- realmente se trabaja a temperatura más elevada ~ 1400°C

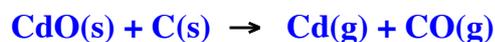
(adaptada de: G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, University Science Books, 2000)

10

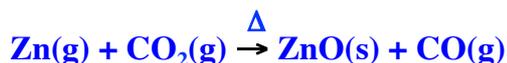
Ejercicios Tema 6: grupo 12

5.- La mena más importante del cinc es la blenda (ZnS). El cadmio, en forma de CdS, se presenta generalmente acompañando al ZnS, aunque en menor cantidad, y se obtiene en los mismos procesos de extracción del cinc. A partir de una blenda (ZnS) que contiene también CdS, explica razonadamente y con detalle la obtención de los metales Zn y Cd [i) tratamiento del sulfuro metálico, ii) proceso pirometalúrgico, iii) proceso electroquímico]

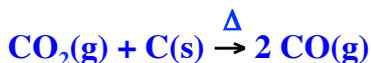
▪ ii) proceso pirometalúrgico



– **Problema:** a t^a elevada el Zn se oxida fácilmente, p. ej. si se forma algo de CO_2



– **Solución:** utilizar exceso de C para reducir el posible CO_2 formado



– además enfriar rápidamente el Zn(g)/Cd(g) → rociándolo con plomo fundido

– metales fundidos fáciles de separar, son inmiscibles y de diferente densidad → Zn(l) y Cd(l) flotan sobre Pb(l)

– Zn y Cd se separan por destilación al vacío (Cd es más volátil)

– Zn se refina por destilación a vacío → Zn del 99,99%

11

Ejercicios Tema 6: grupo 12

5.- La mena más importante del cinc es la blenda (ZnS). El cadmio, en forma de CdS, se presenta generalmente acompañando al ZnS, aunque en menor cantidad, y se obtiene en los mismos procesos de extracción del cinc. A partir de una blenda (ZnS) que contiene también CdS, explica razonadamente y con detalle la obtención de los metales Zn y Cd [i) tratamiento del sulfuro metálico, ii) proceso pirometalúrgico, iii) proceso electroquímico]

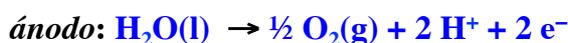
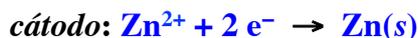
▪ iii) proceso electroquímico

– se tratan los óxidos ZnO y CdO con $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{ac})$ y $\text{CdSO}_4(\text{ac})$

– separamos el Cd por reducción con Zn(s):



– se filtra, se recoge el Cd(s) y se realiza la electrolisis del $\text{ZnSO}_4(\text{ac})$



– Zn(s) se deposita en el cátodo → pureza 99,95%

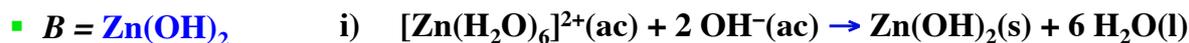
12

Ejercicios Tema 6: grupo 12

6.- Identifica cada una de las siguientes sustancias teniendo en cuenta los datos que se indican, y escribe cada una de las reacciones, debidamente ajustada, que tienen lugar.

Un compuesto A, de cierto ión metálico dipositivo, se disuelve en agua originando una disolución incolora; si se le adiciona NaOH(ac) a esta disolución, se forma un precipitado blanco gelatinoso B, pero al agregar un exceso de base el precipitado se redisuelve dando una disolución incolora de una especie compleja C. Si al precipitado B se le añade una disolución acuosa de amoníaco concentrado se forma una disolución incolora de un ión complejo D. Si a la disolución del compuesto A se le adiciona ión sulfuro se produce un precipitado blanco E (muy insoluble).

• **Solución:**



13



Facultat
de Química

<https://www.uv.es/moratal/>

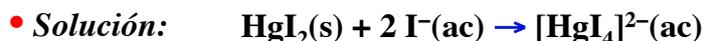
Ejercicios Tema 6: grupo 12

Ejercicios adicionales

14

Ejercicios Tema 6: grupo 12

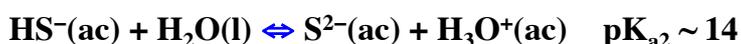
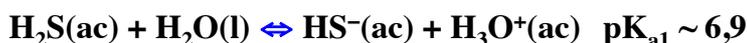
7.- El yoduro de mercurio(II) es insoluble en agua, pero se disuelve en una disolución acuosa de yoduro de potasio dando lugar a la formación de una especie compleja dinegativa. Sugiere una fórmula para este anión.



8.- Cuando se burbujea sulfuro de hidrógeno en una disolución acuosa de una sal de cinc(II) precipita sulfuro de cinc. Sin embargo, si se acidifica previamente la disolución acuosa de cinc(II), al burbujear $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ no se produce precipitado alguno. Sugerir una explicación para éste comportamiento.

• **Solución:**

- el H_2S es un ácido diprótico débil:



- en medio neutro la $[\text{S}^{2-}]$ aunque pequeña, es suficiente para que se supere el valor de K_{ps} del ZnS y precipite el ZnS
- sin embargo, en medio ácido la $[\text{S}^{2-}]$ es insuficiente para que se supere el valor de K_{ps} y precipite ZnS

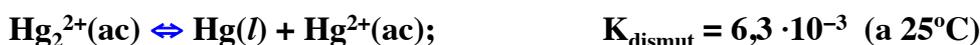
15

Ejercicios Tema 6: grupo 12

9.- Sugiere una explicación de por qué no se conoce el seleniuro de mercurio(I).

• **Solución**

- $\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow$ ¿tendencia a dismutarse? muy baja



- la insolubilidad del HgSe desplaza el equilibrio de dismutación del Hg_2^{2+}



16

Ejercicios Tema 6: grupo 12

10.- Cada una de las siguientes sustancias presenta un diferente grado de peligrosidad para la salud humana: Hg(l) , $\text{HgCl}_2(\text{ac})$, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2(\text{l})$, HgS(s) . ¿Cuáles de ellas cuando se ingiere...

a) recorre el aparato digestivo sin sufrir cambios (para ser digeridas, las sustancias deben ser solubles en agua o en grasas)?



b) representa el máximo peligro por absorción a través de la piel?



c) pasa con más facilidad de la sangre al tejido cerebral (no polar)?



d) se absorbe por inhalación a través de los pulmones?



17

Ejercicios Tema 6: grupo 12

11.- a) El Hg(II) forma un complejo con el $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, (dimetilsulfóxido, DMSO): i) escribe la estructura de Lewis del DMSO; ii) ¿cuál es el átomo dador más probable, oxígeno o azufre? b) La única mena común del mercurio es el sulfuro HgS , en cambio el cinc se encuentra como sulfuro y como carbonato. Sugerir una explicación.

• Solución

■ a) estructura de Lewis del DMSO ¿átomo dador?

– i) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ $n_{\text{ev}} = 7 \cdot 2 + 6 + 6 = 26$

» n_e enlaces sigma = $2 \cdot [6 \text{ enlaces C-H} + 2 \text{ C-S} + 1 \text{ S-O}] = 18$

» n_e completar octeto O = 6

» $26 - 24 = 2e$ sobre el átomo de S

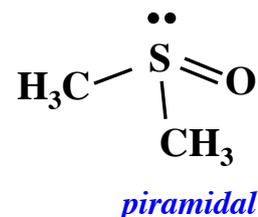
» cargas formales: S(+1) y O(-1)

» reducir CF's → doble enlace S=O

– ii) como el Hg^{II} es un ácido blando

» es más probable que el átomo dador sea S

■ b) mientras que el Hg^{II} es un ácido blando y prefiere bases blandas, el Zn^{II} es un ácido intermedio y puede unirse a dadores blandos y duros



18