



El examen eran dos modelos A y B a elegir uno de los dos, cada uno con 6 preguntas, y el tiempo de realización 3 horas.

FÍSICA Y QUÍMICA. MODELO B

1.- A) Uno de los procesos de curtido de pieles para la eliminación del pelo es su tratamiento con sulfuro de sodio en una concentración entre el 2 y el 3% de la masa de la piel. Este proceso comporta unas aguas con alto contenido en sulfuro y otras sustancias para los que se establece un valor máximo de concentración de 10 ppm de sulfuro. Para determinar dicha concentración se puede oxidar el sulfuro a azufre elemental por la adicción de un exceso de yodo en medio ácido (tamponado a pH= 5,5 con ácido acético/acetato de sodio) y posterior valoración del exceso de yodo con tiosulfato de sodio que se oxida a tetratiónato utilizando almidón como indicador.

Escribe y ajusta todas las reacciones que tienen lugar.

Calcula la concentración del ion sulfuro en el agua residual de una curtiduría que se ha analizado por el siguiente procedimiento: A 200 mL de muestra de agua acidificada a pH = 5,5 se le añaden 20 mL de disolución de yodo 0,015 M, se agita y se añaden 5 gotas de disolución de almidón al 0,5% y la disolución acuosa se valora con tiosulfato de sodio 0,02 M hasta la desaparición del color azul consumiéndose 17,8 mL.

B) Si a la muestra del vertido original se le añade iones cobalto (II) e iones manganeso (II), ambos con concentración 0,01 M, indica si precipitará algún sulfuro en una disolución saturada de sulfuro de hidrógeno ajustando el pH con una disolución tamponada de la misma concentración de ácido acético y acetato de sodio. Cabe destacar que el sulfuro de hidrógeno tiene una solubilidad en agua de 0,1 M a 20 °C.

Datos: K_{ps} (sulfuro de cobalto (II)) = $4,6 \cdot 10^{-21}$; K_{ps} (sulfuro de manganeso (II)) = $9,7 \cdot 10^{-14}$;
 pK_a (ácido acético) = 4,74; pK_{a1} (ácido sulfhídrico) = 7; pK_{a2} (ácido sulfhídrico) = 14.

(2 puntos)

Referencias:

Olimpiada gallega de Química 2014, Problema 2

http://www.colquiga.org/subido/olimpiadas_pruebas/2014_solucion_esp.pdf

Olimpiada Nacional de Química 2008, Examen de problemas, problema 3.2

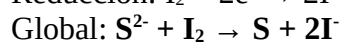
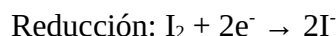
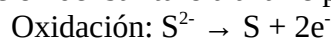
https://olimpiadasquimica.es/documentacion/doc_download/38-onq-2008-problemas

<https://en.wikipedia.org/wiki/Thiosulfate> Tiosulfato de sodio: $Na_2S_2O_3$

<https://en.wikipedia.org/wiki/Tetrathionate> Tetraionato $S_4O_6^{2-}$

A. Planteamos las reacciones redox:

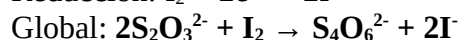
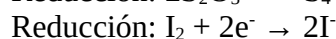
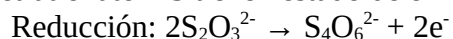
Oxidación del sulfuro a azufre por la adición de yodo:



Valoración del yodo con tiosulfato que se oxida a tetraionato

(En el tiosulfato 1 S tiene estado de oxidación +6 y el otro -2, valor promedio +2)

En el tetraionato 2 S tienen estado de oxidación 0 y 2 tienen +5, valor promedio +2,5)



Planteamos una valoración redox:

n° eq oxidante = n° eq reductor

n° eq I_2 = n° eq S^{2-} + n° eq $S_2O_3^{2-}$

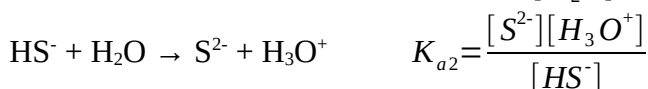
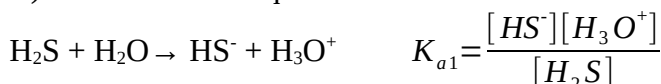


$$0,020 \text{ L} \cdot 0,015 \frac{\text{mol H}_2}{\text{L}} \cdot \frac{2 \text{ mole}^-}{4 \text{ mol H}_2} = n \text{ mol S}^{2-} \cdot \frac{2 \text{ mole}^-}{1 \text{ mol S}^{2-}} + 0,0178 \text{ L} \cdot \frac{0,02 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mole}^-}{1 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}}$$
$$n = \frac{(0,020 \cdot 0,015 \cdot 2 - 0,0178 \cdot 0,02 \cdot 1)}{2} = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol S}^{2-}$$

Esos moles estaban en 200 mL de muestra, por lo que la concentración es

$$\frac{1,22 \cdot 10^{-4}}{0,2} = 6,1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol S}^{2-}}{\text{L}}$$

B) Planteamos los equilibrios



Combinando ambas para obtener una expresión para S^{2-}

Usamos $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ M}$ ya que es la solubilidad máxima y se indica que es una disolución saturada. Si es una disolución tamponada con misma concentración de ácido acético que de acetato de sodio, su pH es el $\text{pK}_a = 4,74$.

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-14} \cdot 0,1}{(10^{-4,74})^2} = 3,02 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

Ahora utilizamos los productos de solubilidad y las concentraciones de iones sulfuro para calcular las concentraciones máximas de iones metálicos con las que se produce precipitación:

$$K_{ps}(\text{CoS}) = [\text{S}^{2-}][\text{Co}^{2+}] \Rightarrow [\text{Co}^{2+}] = \frac{4,6 \cdot 10^{-21}}{3,02 \cdot 10^{-13}} = 1,52 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Como la concentración $[\text{Co}^{2+}]$ es mayor, sí precipitará.

$$K_{ps}(\text{MnS}) = [\text{S}^{2-}][\text{Mn}^{2+}] \Rightarrow [\text{Mn}^{2+}] = \frac{9,7 \cdot 10^{-14}}{3,02 \cdot 10^{-13}} = 0,321 \text{ M}$$

Como la concentración $[\text{Mn}^{2+}]$ es menor, no precipitará.