

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA Septiembre 2010 - Original
Grado en Ingeniería Mecánica

CUESTIONES: (1 punto cada una)

1- Escribir la estructura de Lewis para la molécula de TeF_4 . Indicar su geometría molecular y qué tipo de hibridación presenta el átomo central Te ($Z=52$); F ($Z=9$).

2- Calcular el pH de una solución 0,01 M de H_3PO_4 . $K_{a1} = 7,69 \cdot 10^{-3}$

3- El 99% de todas las moléculas de aire puro está formado por moléculas diatómicas de nitrógeno y oxígeno. Justificar por qué, afortunadamente en condiciones estándar no se produce óxido de nitrógeno(II) según la reacción: $\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)}$.

DATOS: ΔH_f° : $\text{NO}_{(g)} = 90,3 \text{ kJ/mol}$

ΔS° : $\text{NO}_{(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$ y $\text{O}_{2(g)}$ es 210,6, 191,5 y 205,0 J/mol.K, respectivamente

4- Describa el proceso de reducción electrolítica usado en la producción de metales

5- Escriba la reacción de formación del éster metanoato de etilo a partir del ácido y alcohol apropiados.

PROBLEMA: (3 puntos)

Una celda voltaica se prepara a partir de las siguientes semiceldas: $\text{Pb}_{ac}^{2+} / \text{Pb}_{(s)}$ y $\text{Mn}_{ac}^{2+} / \text{Mn}_{(s)}$

Se pide:

a) La reacción que tiene lugar en el ánodo

b) Escribir la reacción completa y determinar el potencial en condiciones estándar

c) Calcular la constante de equilibrio

DATOS: Potenciales Normales: $E^\circ(\text{Pb}_{ac}^{2+} / \text{Pb}_{(s)}) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mn}_{ac}^{2+} / \text{Mn}_{(s)}) = -1,18 \text{ V}$

TEMA: (2 puntos). Puede elegir uno de los dos temas propuestos a continuación. Si contesta los dos, sólo se corregirá el contestado en primer lugar:

1. Propiedades coligativas de las soluciones iónicas

2. Biocombustibles

SOLUCIONES

CUESTIONES:

1- Escribir la estructura de Lewis para la molécula de TeF_4 . Indicar su geometría molecular y qué tipo de hibridación presenta el átomo central Te ($Z=52$); F ($Z=9$).

RESOLUCIÓN

Las configuraciones electrónicas de ambos elementos son:

Te: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$

F: $1s^2 2s^2 2p^5$

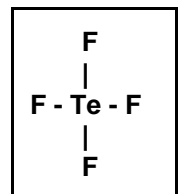
Para ver los enlaces que puede formar el Te, vamos a escribir su estructura electrónica con los electrones desapareados, que es:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p_x^2 p_y^1 p_z^1$ esta sería la configuración electrónica "normal", pero de esta forma solamente podría formar DOS enlaces (Sería para el TeF_2)

Pero para formar el TeF_4 deberá disponer de cuatro orbitales con un electrón, y para ello tendrá que utilizar uno de los orbitales **5d** que tiene vacíos, por lo que su estructura electrónica será:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p_x^1 p_y^1 p_z^1 5d_{x-y}^1$ por lo que su hibridación es:

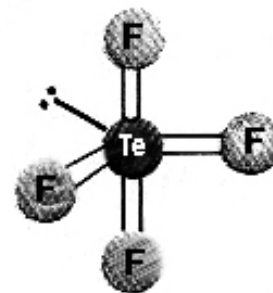
$sp^3 d$



Así, los cuatro átomos del F se unirán uno a cada uno de estos orbitales semillenos, por lo que la estructura de Lewis es:

Al tratarse de un híbrido $sp^3 d$ con cinco orbitales, uno de los cuales está completo, éstos irán dirigidos hacia los vértices de una bipirámide triangular.

Puesto que uno de estos orbitales está completo, la geometría de la molécula será la de la bipirámide triangular con uno de sus orbitales lleno, por lo que solamente utilizará 4, la estructura más estable es aquella en la que el orbital lleno es uno de los del plano triangular, con los 4 átomos de Flúor en los otros dos vértices de la base triangular y los otros dos, en los extremos (Estructura de balancín)



2- Calcular el pH de una solución 0,01 M de H_3PO_4 . $Ka_1 = 7,69 \cdot 10^{-3}$

RESOLUCIÓN

Aunque se trata de un ácido poliprótico, y dado que solamente nos dan la constante de la primera disociación, despreciaremos las otras dos disociaciones.

El equilibrio para esta primera disociación es:

	H_3PO_4	\rightleftharpoons	H^+	+	$H_2PO_4^-$	$Ka_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$	
Inicial	0,01		---		---		
En equilibrio	0,01 - x		x		x		

Siendo "x" el N° de Mol/L de ácido disociadas, que es también el n° de Mol/L de H^+ y de $H_2PO_4^-$ formadas.

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio: $7,69 \cdot 10^{-3} = \frac{x \cdot x}{(0,01 - x)}$. En este caso no

podemos despreciar la "x" frente a 0,01, en el denominador de esta fracción dado que el valor de la constante de disociación no es excesivamente pequeña, por lo que tenemos que resolver esta ecuación:

$$7,69 \cdot 10^{-3} \cdot (0,01 - x) = x^2 \implies x^2 + 7,69 \cdot 10^{-3} - 7,69 \cdot 10^{-5} = 0 \text{ Y de ahí:}$$

$$x = \frac{-7,69 \cdot 10^{-3} \pm \sqrt{(7,69 \cdot 10^{-3})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-7,69 \cdot 10^{-5})}}{2}; \mathbf{x = 5,73 \cdot 10^{-3}}$$
 (la otra solución no es

válida $(-1,3 \cdot 10^{-2})$).

Y ya con este valor de "x", determinamos la concentración de protones en el equilibrio y con ella, el pH:

$$[H^+] = x = 5,73 \cdot 10^{-3} \implies \text{pH} = -\lg(5,73 \cdot 10^{-3}) \implies \mathbf{\text{pH} = 2,24}$$

3- El 99% de todas las moléculas de aire puro está formado por moléculas diatómicas de nitrógeno y oxígeno. Justificar por qué, afortunadamente en condiciones estándar no se produce óxido de nitrógeno(II) según la reacción: $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 NO_{(g)}$.

DATOS: ΔH_f° : $NO_{(g)} = 90,3 \text{ kJ/mol}$

ΔS° : $NO_{(g)}$, $N_{2(g)}$ y $O_{2(g)}$ es 210,6, 191,5 y 205,0 J/mol.K, respectivamente

RESOLUCIÓN

Para que se produjera en óxido de nitrógeno(II) de forma espontánea, tendría que cumplirse la condición de espontaneidad de una reacción, la cual viene determinada por el valor de la energía libre:

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, siendo espontáneo cualquier proceso en el cual $\Delta G < 0$.

Dado que nos dan los valores de ΔH y de ΔS , podemos calcular el valor que tendrá ΔG a 25°C:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} = \Delta S_{NO} - \Delta S_{O_2} - \Delta S_{N_2} = 2 \cdot (+210,6) - 205,0 - 191,5 = +24,7 \text{ J/K}$$

y así: $\Delta G = 2 \cdot 90300 \text{ J} - 298 \cdot 24,7 = \mathbf{+173239,4 \text{ J}}$

$$\Delta G = \mathbf{+173239,4 \text{ J}} \implies \mathbf{0} \text{ por tanto no es espontánea}$$

4- Describa el proceso de reducción electrolítica usado en la producción de metales

Consultar la pág. 428 del texto recomendado

5- Escriba la reacción de formación del éster metanoato de etilo a partir del ácido y alcohol apropiados:

RESOLUCIÓN

El ácido del que proviene es el Ac. METANOICO: HCOOH

El alcohol del que proviene es el ETANOL: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$

La reacción de esterificación correspondiente es:



PROBLEMA

Una celda voltaica se prepara a partir de las siguientes semiceldas: $\text{Pb}_{ac}^{2+} / \text{Pb}_{(s)}$ y $\text{Mn}_{ac}^{2+} / \text{Mn}_{(s)}$

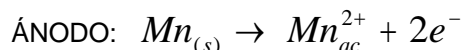
Se pide:

- La reacción que tiene lugar en el ánodo
- Escribir la reacción completa y determinar el potencial en condiciones estándar
- Calcular la constante de equilibrio

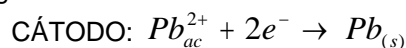
DATOS: Potenciales Normales: $E^\circ(\text{Pb}_{ac}^{2+} / \text{Pb}_{(s)}) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mn}_{ac}^{2+} / \text{Mn}_{(s)}) = -1,18 \text{ V}$

RESOLUCIÓN:

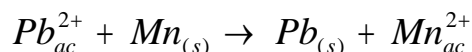
- a) El Ánodo es el electrodo en el cual tiene lugar la Oxidación (electrodo negativo) y corresponde al electrodo de potencial menor, en este caso el de Mn, por lo que la reacción que tiene lugar en él es la oxidación del Mn metal a ion Mn^{2+} :



- B) En el Cátodo tiene lugar la reducción y es el electrodo positivo. Corresponde al electrodo de potencial más alto, en este caso el de plomo. En él se reducirán los iones Pb^{2+} a Plomo metálico. La reacción que tiene lugar es:



La reacción global será la suma de ambas, y el potencial estándar será la suma de los potenciales correspondientes a ambas reacciones:



$$E^\circ = E^\circ(\text{Pb}_{ac}^{2+} / \text{Pb}_{(s)}) + E^\circ(\text{Mn}_{(s)} / \text{Mn}_{ac}^{2+}) = E^\circ(\text{Pb}_{ac}^{2+} / \text{Pb}_{(s)}) - E^\circ(\text{Mn}_{ac}^{2+} / \text{Mn}_{(s)})$$

$$E^\circ = -0,13 - (-1,18) ; \mathbf{E^\circ = +1,05 \text{ v}}$$

- c) Para calcular la constante de equilibrio, utilizamos la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{R.T}{n.F} \text{Ln}Kc, \text{ teniendo en cuenta que al alcanzarse el equilibrio: } E = 0, \text{ por lo que nos}$$

quedará: $E^\circ = \frac{R.T}{n.F} \text{Ln}Kc \implies 1,05 = \frac{8,31.298}{2.96486} \text{Ln}Kc ; \text{Ln}Kc = 81,83$ de donde:

$$Kc = e^{81,83} ; \mathbf{Kc = 3,4.10^{35}}$$

TEMA: (2 puntos). Puede elegir uno de los dos temas propuestos a continuación. Si contesta los dos, sólo se corregirá el contestado en primer lugar:

1. Propiedades coligativas de las soluciones iónicas

Ver pág. 135 y siguientes del texto recomendado

2. Biocombustibles

Ver pág. 560 y siguientes del texto recomendado

Texto recomendado:

**QUÍMICA APLICADA A LA INGENIERÍA. Caselles, M.J., Gómez, R. , Molero, M. Y Sardá, J.
Ed. UNED. Madrid (2004)**