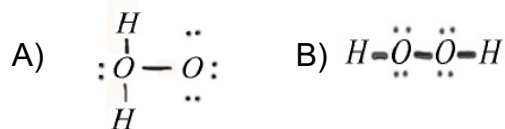


FQI - Febrero 2012 - 1ª semana

CUESTIONES (4,0 puntos)

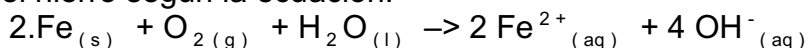
1. El peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , es un poderoso oxidante con numerosas aplicaciones industriales. Mediante el cálculo de cargas formales estimar cuál de las siguientes fórmulas representa mejor su estructura:



2. Son muchas las reacciones que por su importancia industrial requieren el uso de catalizadores. ¿Cuántas veces aumenta la velocidad de una reacción catalizada si a 25°C la energía de activación de la reacción sin catalizar es 18,27 kJ/mol y cuando se utiliza un catalizador es 11,1 kJ/mol? Datos: $R=8,31$ J/mol

3. Explicar qué ocurre con la conductividad eléctrica del silicio si se le añaden trazas de aluminio.

4. En la oxidación del hierro según la ecuación:



¿Qué cantidad de electricidad se habrá generado cuando se hayan oxidado 3 g de hierro? Datos: masa atómica (g/mol) Fe = 55,85; 1 Faraday = 96485 C

5. ¿Cuáles son las diferencias fundamentales en estructura polímero termoplástico y un polímero termofijo? Mencione algunos polímeros representativos de cada tipo

PROBLEMA (3,5 puntos)

Se quiere preparar una disolución 0,25M de cloruro cálcico y se dispone de dos sales una de cloruro cálcico dihidratado y otra de cloruro cálcico anhidro de un 85% de pureza. Si se utilizan 25 g. de la sal dihidratada, calcule:

a) Cuantos g. de la sal de cloruro cálcico anhidro se necesitan para preparar un litro de la disolución deseada

b) ¿Cuál será la molalidad de la solución obtenida

c) ¿Cuál será la temperatura de congelación de la solución preparada?

Datos: $K_c = 1,86$ °C.molar¹

Masa atómica (g/mol): Ca = 40; O = 16; H = 1 Cl = 35,5

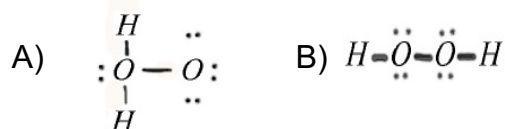
Densidad de la disolución 0,25M = 1,020 g/cc

TEMA (2,5 puntos)

El petróleo. Composición. Tipos. Refinado y reformado. Gasolina y gasóleo

RESOLUCIÓN

1. El peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , es un poderoso oxidante con numerosas aplicaciones industriales. Mediante el cálculo de cargas formales estimar cuál de las siguientes fórmulas representa mejor su estructura:



SOLUCIÓN

La carga formal es la carga que tendría un átomo en la molécula si todos los átomos que la componen tuvieran la misma electronegatividad. Se calcula aplicando la regla:

Carga formal = N° electr. de valencia - N° electr. no compartidos - ½ del n° de electr. Compartidos
--

La estructura más estable es aquella en la cual la carga formal de los átomos sea menor.

Si tienen la misma carga formal, se elige aquella en la cual el átomo más electronegativo tenga la carga formal negativa.

Si la suma de cargas formales es cero, se elige la estructura en la cual los átomos no presenten carga formal.

	H: $1 - 2/2 = 0$ H: $1 - 2/2 = 0$ O: $6 - 2 - 6/2 = +1$ O: $6 - 6 - 2/2 = -1$	En este caso, la suma total de las cargas formales de los cuatro átomos, es: $0 + 0 + 1 - 1 = 0$
--	--	---

	H: $1 - 2/2 = 0$ H: $1 - 2/2 = 0$ O: $6 - 4 - 4/2 = 0$ O: $6 - 4 - 4/2 = 0$	En este caso, la suma total de cargas es también 0, pero esta estructura será más estable ya que en ella los átomos no tienen carga formal ninguno de ellos
--	--	---

2. Son muchas las reacciones que por su importancia industrial requieren el uso de catalizadores. ¿Cuántas veces aumenta la velocidad de una reacción catalizada si a 25°C la energía de activación de la reacción sin catalizar es 18,27 kJ/mol y cuando se utiliza un catalizador es 11,1 kJ/mol? Datos: R=8,31 J/mol

SOLUCIÓN

Si suponemos la reacción $A + B \rightarrow AB$, la expresión que nos da la velocidad de reacción viene dada por la expresión: $v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$.

Si queremos comparar la acción de un catalizador, y utilizamos las mismas concentraciones iniciales de los reactivos A y B, la única variable que se va a modificar es la constante de velocidad k.

Esta constante se puede determinar mediante la ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$ donde A es el "factor de frecuencia", E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura a la cual tiene lugar la reacción.

Con los datos que nos dan, tenemos que:

Sin catalizador:	$k = A \cdot e^{-18270/8,31 \cdot 298} = A \cdot e^{-7,378} = A \cdot 6,25 \cdot 10^{-4}$	$V_1 = A \cdot 6,25 \cdot 10^{-4} \cdot [A]^a \cdot [B]^b$
Con catalizador	$k = A \cdot e^{-11100/8,31 \cdot 298} = A \cdot e^{-4,482} = A \cdot 1,13 \cdot 10^{-2}$	$V_2 = A \cdot 1,13 \cdot 10^{-2} \cdot [A]^a \cdot [B]^b$

Para determinar el aumento de velocidad, dividimos las dos expresiones que nos dan las respectivas velocidades y tenemos que:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{A \cdot 1,13 \cdot 10^{-2} \cdot [A]^a \cdot [B]^b}{A \cdot 6,25 \cdot 10^{-4} \cdot [A]^a \cdot [B]^b} \implies \frac{V_2}{V_1} = \frac{1,13 \cdot 10^{-2}}{6,25 \cdot 10^{-4}} = 18; \quad \left| V_2 = 18 \cdot V_1 \right|$$

Es decir, la velocidad de la reacción aumenta 18 veces.

3. Explicar qué ocurre con la conductividad eléctrica del silicio si se le añaden trazas de aluminio.

RESOLUCIÓN

El silicio tiene una estructura similar a la del diamante, aunque la diferencia de energía entre las bandas es menor en el caso del silicio, por lo que al aumentar la temperatura algunos electrones pueden saltar de la banda llena a la banda vacía, convirtiéndose en conductor.

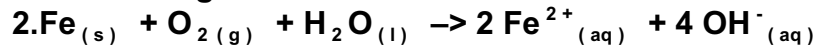
Si le añadimos alguna impureza de Aluminio, algunos átomos de éste sustituyen a

átomos de Silicio en la estructura, pero como el Aluminio tiene un electrón menos que el silicio, no son suficientes para completar las necesidades de electrones de los cuatro enlaces covalentes de los átomos de silicio vecinos, por lo que esta banda de valencia no estará completamente llena, y así, al aplicar una pequeña diferencia de potencial, los electrones pueden moverse dentro de dicha banda, pues tiene huecos vacíos.

Se trata de semiconductores de tipo "p", que son los que tienen huecos vacíos en su estructura electrónica, los cuales pueden considerarse como "huecos positivos" en el sistema.

(Ver pág. 115 del texto)

4. En la oxidación del hierro según la ecuación:



¿Qué cantidad de electricidad se habrá generado cuando se hayan oxidado 3 g de hierro? Datos: masa atómica (g/mol) Fe = 55,85; 1 Faraday = 96485 C

RESOLUCIÓN

La semirreacción de oxidación del hierro es: $2\text{Fe} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{e}^{-}$

Es decir, cada átomo de Fe aporta 2 electrones.

$$\begin{aligned} \text{- N}^{\circ} \text{ átomos de Fe: } & \frac{3}{55,85} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos de Fe} \Rightarrow 2 \cdot \frac{3}{55,85} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ electrones} = \\ & = \mathbf{6,47 \cdot 10^{22} \text{ electrones}} \end{aligned}$$

Puesto que la carga de un electrón es $1,6 \cdot 10^{-19}$ culombios, la cantidad total de electricidad generada es: $= 6,47 \cdot 10^{22} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = \mathbf{10353 \text{ culombios}}$.

Podemos calcularlo también más fácilmente aplicando las leyes de Faraday:

$$\frac{g \cdot v}{Pm} = \frac{I \cdot t}{96485} \Rightarrow \frac{3 \cdot 2}{55,85} = \frac{I \cdot t}{96485} \Rightarrow (I \cdot t) = \frac{3 \cdot 2 \cdot 96485}{55,85} = \mathbf{10365 \text{ culombios}}$$

5. ¿Cuáles son las diferencias fundamentales en estructura polímero termoplástico y un polímero termofijo? Mencione algunos polímeros representativos de cada tipo

RESOLUCIÓN

Los polímeros termoplásticos son aquellos que pueden cambiar de forma al calentarlos (se funden). Sus moléculas están unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals, mientras que los Termofijos o termoestables son aquellos a los cuales se les da forma al fabricarlos, no pudiendo modificarse ésta después por calentamiento. En estos casos, las macromoléculas que los forman están unidas entre sí mediante enlaces covalentes.

(Ver, entre otras, pág. 588 del texto)

PROBLEMA (3,5 puntos)

Se quiere preparar una disolución 0,25M de cloruro cálcico y se dispone de dos sales una de cloruro cálcico dihidratado y otra de cloruro cálcico anhidro de un 85% de pureza. Si se utilizan 25 g. de la sal dihidratada, calcule:

a) Cuantos g. de la sal de cloruro cálcico anhidro se necesitan para preparar un litro de la disolución deseada

b) ¿Cuál será la molalidad de la solución obtenida

c) ¿Cuál será la temperatura de congelación de la solución preparada?

Datos: $K_c = 1,86 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{molar}^{-1}$

Masa atómica (g/mol): Ca = 40; O = 16; H = 1 Cl = 35,5

Densidad de la disolución 0,25M = 1,020 g/cc

RESOLUCIÓN

Para preparar 1 L de la disolución pedida, la cantidad de CaCl_2 necesaria se determina por medio de la fórmula de la Molaridad de una disolución:

$$M = \frac{g}{Pm \cdot L} \quad 0,25 = \frac{g}{111,1} ; g = 27,75 \text{ g de } \text{CaCl}_2 \text{ se necesitan}$$

Nos dicen que se han tomado 25 g de sal dihidratada, en la cual, la cantidad de CaCl_2 que tenemos se determinará teniendo en cuenta los pesos moleculares de esta sal dihidratada y de la sal anhidra:

$$\text{CaCl}_2 \text{ (anhidra)} = 40 + 2 \cdot 35,5 = 111$$

$$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 40 + 2 \cdot 35,5 + 2 \cdot 18 = 147$$

$$\left. \begin{array}{l} 147\text{gCaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ --- } 111\text{gCaCl}_2 \\ 25 \text{ --- } \text{X} \end{array} \right\} X = 18,88 \text{ g de } \text{CaCl}_2$$

Puesto que para preparar la disolución pedida son necesarios 27,75 g, la cantidad que falta la hemos de aportar por medio de la sal anhidra de la que disponemos:

Cantidad de CaCl_2 que falta: $27,75 - 18,88 = 8,87$ g de CaCl_2 que faltan.

Dado que la sal anhidra de la que se dispone tiene un 85% de pureza y hemos de coger 8,87 g de CaCl_2 puro, la cantidad de la misma que necesitaremos es:

$$\left. \begin{array}{l} 100\text{gCaCl}_2 \text{ (impura)} \text{ --- } 85\text{gCaCl}_2 \text{ (pura)} \\ X \text{ --- } 8,87 \end{array} \right\} X = \frac{8,87 \cdot 100}{85} =$$

= 10,43 g de CaCl_2 anhidra será necesaria

Para determinar la molalidad de esta disolución, utilizaremos la expresión que nos da el valor de la misma: $m = \frac{g_{\text{SOLUTO}}}{Pm_{\text{SOLUTO}} \cdot Kg_{\text{DVTE}}}$

donde conocemos la cantidad de soluto: 27,75 g, así como su Pm = 111.

Para determinar la cantidad de disolvente, vamos a calcular la masa total de ese Litro de disolución, pues nos dan su densidad:

$$d = \frac{m}{V} ; 1,020 = \frac{m}{1000} ; m = 1020 \text{ g}, \text{ de los cuales, } 27,75 \text{ son de soluto}$$

g Dvte = $1020 - 27,75 = 992,25$ g de disolvente; así, nos quedará que:

$$m = \frac{27,75}{111,0,992,25} = \mathbf{0,252 \text{ molal}}$$

Para conocer la temperatura de congelación de esta disolución, le aplicaremos la fórmula de la crioscopia:

$$\Delta T = -k \cdot m \implies \Delta T = -1,86 \cdot 0,252 = \mathbf{-0,469^\circ\text{C}}$$

TEMA (2,5 puntos)

El petróleo. Composición. Tipos. Refinado y reformado. Gasolina y gasóleo

(Ver texto, pág 542 y siguientes)