



Metales activos serán, por tanto, aquellos con un potencial de reducción menor que el del hidrógeno, es decir, los de potencial negativo, entre otros los alcalinos: Li, Na, K, Alcalinotérreos: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, etc, ...

La espontaneidad de una reacción, como es el caso de la oxidación de un metal, viene dada por el valor de su energía libre:  $\Delta G$ ; si su valor es negativo, la reacción será espontánea, mientras que si es positivo, será espontánea la reacción contraria.

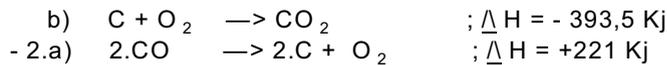
Para calcular su valor se utiliza la expresión termodinámica:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ . Si generalmente  $\Delta H$  es negativa la reacción será espontánea a cualquier temperatura siempre que  $\Delta S$  sea positiva. En caso de ser  $\Delta S$  negativa, la oxidación será espontánea a temperaturas inferiores a aquella que haga que  $\Delta H = T \cdot \Delta S$

2- La espontaneidad de una reacción viene dada por el valor de su energía libre:  $\Delta G$ ; si su valor es negativo, la reacción será espontánea, mientras que si es positivo, será espontánea la reacción contraria. Para calcular su valor utilizaremos la expresión termodinámica:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

La reacción de transformación de un óxido de Carbono en otro es:  $2 \cdot \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$  y conocemos los datos termodinámicos de las reacciones de formación de ambos óxidos, a partir de las cuales podemos calcularlos para esta reacción:



Y la reacción que buscamos la podemos obtener combinando estas dos:



La variación de entropía  $\Delta S$  para esta reacción es:  $\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}}$   
Es decir:  $\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{CO}_2} + \Delta S_{\text{C}} - 2 \cdot \Delta S_{\text{CO}} = 213,5 + 5,7 - 2 \cdot 197,7 = -176,2 \text{ J}$ .

Por tanto la variación de la energía libre para esta reacción será:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \Rightarrow \Delta G = -172500 - T \cdot (-176,2)$$

Si  $\Delta G < 0$ , la reacción será espontánea, es decir, se formará espontáneamente el  $\text{CO}_2$ ,

$\Delta G > 0$ , será espontánea la reacción contraria, es decir, se formará espontáneamente  $\text{CO}$

Por tanto la temperatura que nos marca si se forma  $\text{CO}$  o  $\text{CO}_2$  será aquella en la que  $\Delta G = 0$

$$0 = -172500 - T \cdot (-176,2), \quad T = \frac{172500}{176,2} \quad ; \quad T = 979 \text{ K} = 706^\circ\text{C}$$

Por encima de esta temperatura se formará principalmente  $\text{CO}$  y por debajo de ella,  $\text{CO}_2$

3 - La reacción de reducción del óxido de hierro por el carbono es:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \cdot \text{C} \rightarrow 2 \cdot \text{Fe} + 3 \cdot \text{CO}$

Al igual que en el caso anterior, la temperatura mínima a partir de la cual esta reacción es espontánea será aquella a la cual  $\Delta G < 0$ .

La variación de entalpía para esta reacción es:  $\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}}$

Es decir:  $\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = 3 \cdot \Delta H_{\text{CO}} + 2 \cdot \Delta H_{\text{Fe}} - \Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 3 \cdot \Delta H_{\text{C}} = 3 \cdot (-110,5) + 2 \cdot 0 - (-825,5) - 3 \cdot 0 = +494 \text{ kJ}$ .

La variación de entropía para esta reacción es:  $\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}}$

Es decir:  $\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = 3 \cdot \Delta S_{\text{CO}} + 2 \cdot \Delta S_{\text{Fe}} - \Delta S_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 3 \cdot \Delta S_{\text{C}} = 3 \cdot 197,7 + 2 \cdot 27 - 87,4 - 3 \cdot 5,7 = +542,6 \text{ J}$ .

Por tanto la temperatura que nos marca si se produce la reducción del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  será aquella en la que se cumpla que  $\Delta G = 0$

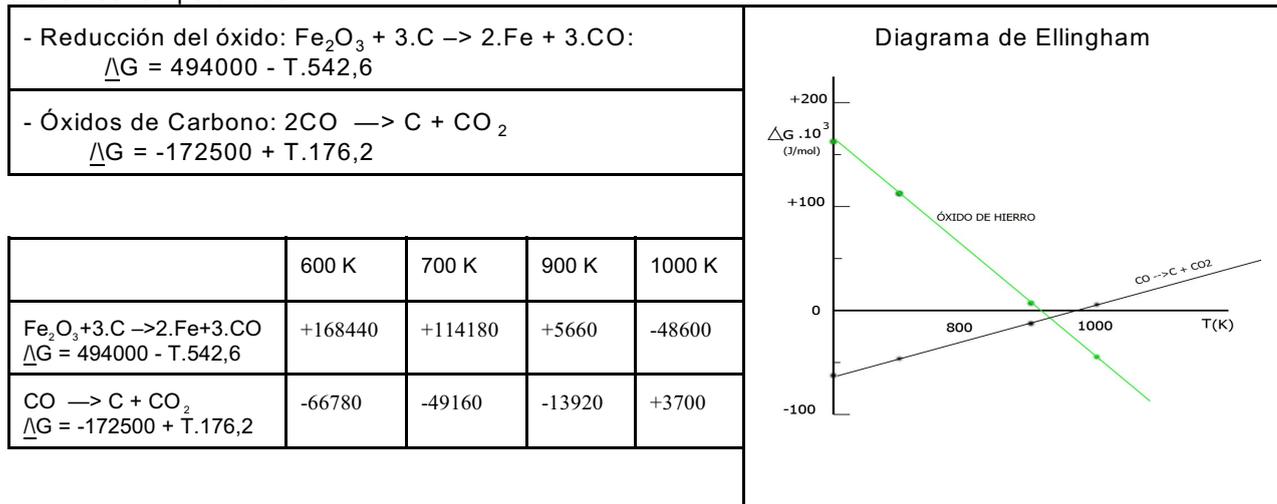
$$0 = +494000 - T \cdot (542,6), \quad T = \frac{494000}{542,6} \quad ; \quad T = 910,43 \text{ K} = 637,43^\circ\text{C}$$

Es decir, a partir de esa temperatura se producirá la reducción del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con  $\text{C}$

Teniendo en cuenta el resultado del apartado anterior, a partir de 910 K se producirá la reducción del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  produciendo principalmente  $\text{CO}_2$  hasta los 979 K, y a partir de ahí, se producirá principalmente  $\text{CO}$ . La temperatura a la que coinciden ambas será aquella para la cual el valor de  $\Delta G$  en ambas reacciones sea el mismo:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G_1 = -172500 + T \cdot 176,2 \\ \Delta G_2 = +494000 - T \cdot 542,6 \end{array} \right\} -172500 + T \cdot 176,2 = 494000 - T \cdot 542,6; \quad T = \frac{494000 + 172500}{176,2 + 542,6} \quad ; \quad T = 927 \text{ K} = 654^\circ\text{C}$$

Para hacer el diagrama de Ellingham, representamos los valores de  $\Delta G$  de ambas reacciones dando valores a diferentes temperaturas:



### CUESTIONES

1ª.- Calcular la variación de energía libre normal  $\Delta G^\circ_f$  a 25°C de la reacción  $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Datos:  $\Delta G^\circ_f$  de: metano; dióxido de carbono y agua son respectivamente: -12,14; -94,3 y 56,7 Kcal /mol.

RESOLUCIÓN

La variación de energía libre para esta reacción es:  $\Delta G_{\text{REACCIÓN}} = \Delta G_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta G_{\text{REACTIVOS}}$

Es decir:  $\Delta G_{\text{REACCIÓN}} = \Delta G_{\text{CO}_2} + 2.\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{CH}_4} - 2.\Delta G_{\text{O}_2} =$

$$\Delta G_{\text{REACCIÓN}} = (-94,3) + 2.(56,7) - (-12,14) - 3.0 = + 31,24 \text{ J.}$$

2ª.- En el estudio de descomposición de un aceite dieléctrico se ha determinado la formación de metano en las concentraciones siguientes.

Tiempo (Horas)	0	10	20
Concentración en ppm en volumen	1	0,760	0,614

Determinar el orden de reacción, la ley diferencial de velocidad, la constante de velocidad, las velocidades; inicial y después de 20 horas.

RESOLUCIÓN

RESOLUCIÓN

En cualquier reacción, la constante de velocidad debe mantenerse "constante", por lo que vamos a determinar su valor para orden 1, orden 2, ... de tal manera que si en alguno de los casos obtenemos valores muy similares, esta reacción será de ese orden.

Llamando  $[A^\circ]$  a la concentración inicial del reactivo,  $[A]$  a su concentración final, k: constante de velocidad y t: tiempo, para los diferentes órdenes de reacción, tendremos que:

Las ecuaciones de velocidad son:

- Orden 0:  $[A] = [A]^\circ - k.t \implies k = \frac{[A]^\circ - [A]}{t}$

- Orden 1:  $\ln \frac{[A]^\circ}{[A]} = k.t \implies k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[A]^\circ}{[A]}$

- Orden 2:  $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]^\circ} = k.t \implies k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]^\circ} \right) \implies k = \frac{1}{t} \cdot \frac{[A]^\circ - [A]}{[A]^\circ \cdot [A]}$

Al sustituir los valores dados, obtenemos los siguientes resultados para la constante de velocidad:

Tiempo (s)	$[\text{CH}_4]$ (Mol/L)	k (orden 0)	k (orden 1)	k (orden 2)
0	1			
10	0,760	0.024	0,0274	0.0316
20	0,614	0.0386	0.0244	0.0314

Donde podemos comprobar que se trata de una reacción de orden 2, pues es este en el cual se mantiene constante el valor de la constante de velocidad para las dos experiencias realizadas, siendo su valor la media de los dos valores obtenidos, es decir:  $k = 0.0315$ .

La expresión de la velocidad de reacción en función de las concentraciones es:  $v = k.[A]^n$ , donde n es el orden de reacción., k la constante de velocidad y  $[A]$  la concentración del reactivo, en este

caso y con los datos anteriores, esta ecuación de velocidad será:  $v = 0,0315.[CH_4]^2$ ,

Los valores de las velocidades en los momentos indicados son:

- Inicial (t = 0) sabemos que  $[CH_4] = 1 \Rightarrow v = 0,0315.[1]^2 = 0,0315$  ppm/h

- A las 20 h sabemos que  $[CH_4] = 0,614 \Rightarrow v = 0,0315.[0,614]^2 = 0,0119$  ppm/h

3ª.- Calcular la solubilidad molar del cromato de plata en agua pura y en una disolución acuosa de nitrato de plata 0,01 M.

El producto de solubilidad del  $Ag_2CrO_4$  (\*) es;  $K = 1.10^{-12}$

(\*) En el enunciado la fórmula que aparece para el cromato de plata es obviamente errónea

RESOLUCION

El equilibrio de disociación del hidróxido de hierro(II) en agua es:

	$Ag_2CrO_4$	$\rightleftharpoons$	$2.Ag^+ +$	$CrO_4^{2-}$	$Ks = [CrO_4^{2-}].[Ag^+]^2$ $1.10^{-12} = s.(2s)^2 \Rightarrow 1.10^{-12} = 4.s^3$ $s = \sqrt[3]{\frac{1.10^{-12}}{4}}; s = 6,3.10^{-5}$
Inicial	c		--	--	
En equilibrio	c - s		2.s	s	

Siendo "s" la solubilidad  $s = 6,3.10^{-5}$  mol/L

En Nitrato de plata es una sal soluble que se encuentra totalmente disociada, por lo que, en el equilibrio, las concentraciones de todas las especies que hay son:

	$AgNO_3$	$\rightleftharpoons$	$Ag^+ +$	$NO_3^-$
Inicial	0,01		--	--
En equilibrio	---		0,01	0,01

y la solubilidad del cromato de plata en una disolución que contiene 0,01 M de  $Ag^+$  será:

	$Ag_2CrO_4$	$\rightleftharpoons$	$2.Ag^+ +$	$CrO_4^{2-}$	$Ks = [CrO_4^{2-}].[Ag^+]^2$ $1.10^{-12} = s.(0,01)^2; s = 1.10^{-8}$
Inicial	c		--	--	
En equilibrio	c - s		0,01 + 2.s	s	

Dado que se trata de una sal muy poco soluble:  $0,01 \gg 2.s$ , por lo que despreciamos 2s frente a 0,01

4ª.- Indique que metales de los que se citan pueden emplearse como electrodo de sacrificio para prevenir la corrosión de una estructura de acero:

Cu ( $E^\circ = 0,34v$ ); Pb ( $E^\circ = -0,13v$ ); Mg ( $E^\circ = -2,38v$ ); Fe ( $E^\circ = -0,41v$ ) y Ni ( $E^\circ = -0,23v$ ). Razone la respuesta.

RESOLUCIÓN

El electrodo de sacrificio debe ser un metal más reductor que el de la estructura que se quiere proteger.

Ya que se trata de una estructura de acero y nos dicen que el potencial de reducción del Fe es  $E^\circ = -0,41v$ , nos servirían todos aquellos de potencial más bajo, es decir, entre los metales dados solamente nos sirve el Mg ( $E^\circ = -2,38$ )

5ª.- ¿Que es el policloruro de vinilo (PVC). Como podría obtenerse partiendo de acetileno ( $C_2H_2$ )?

Ver pág. 582 y 614 del texto recomendado.

Reacciones:  $CH \equiv CH + HCl \rightarrow CHCl = CH_2$  Polimerización por la luz > PVC  
 Acetileno                      Cloruro de vinilo

TEMA: ( 1,5 puntos)

Síntesis industrial del hidrógeno. Procedimientos de obtención. El hidrógeno como vector energético.

Ver pág. 301 y siguientes del texto recomendado.