FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA (I. MECÁNICA) - 2016 - Febrero 1ª S.

PROBLEMA (3,5 PUNTOS)

Se quiere construir una pila con un electrodo de Ni, en presencia iones Ni²⁺ en una concentración 2N, y otro de cobre en presencia de iones Cu ²⁺ en concentración 2N. Se pide:

- 1.- Esquema de la pila y Calcular la f.e.m.
- 2.- Escribir la reacción total de la pila cuando funciona
- 3.- Señalar la dirección de los electrones en el circuito externo.
- 4.- Indicar si se produce o no traspaso de iones entre los semi-elementos.
- 5.- Indicar si la pila funcionará, considerando la constante de equilibrio.

Datos: Potenciales Ni $^{\circ}$ /Ni $^{2+}$ = -0,23 v y Cu $^{\circ}$ /Cu $^{2+}$ = +0,34v

CUESTIONES (5 PUNTOS)

- 1ª.- Las sustancias presentan ciertas propiedades según su estructura. Indicar las propiedades características según su unidad estructural, y las fuerzas intermoleculares. Indicar para cada grupo que propiedades les son más características. Entre las siguientes:
 - a) Punto fusión bajo; b) Punto fusión alto; c) solubles en agua; d) solubles en compuestos orgánicos; e) dureza. f) punto ebullición alto. g) punto ebullición alto. h) conductores de calor. i) conductores electricidad.

b) Poner una sustancia como que cumpla esas características

Unidad estructural	Fuerzas internas	Fuerzas intermoleculares	Propiedades	Ejemplo
lones	NO	Enlace iónico		
Moléculas apolares	Enlace covalente	Fuerzas de dispersión por desplaza-miento de las nubes de electrones.		
Moléculas polares	Enlace covalente	Fuerzas de dispersión por momentos dipolares. Enlace de hidrógeno		
Atomos	Enlace covalente	NO		
Cationes con electrones libres	NO	Enlace metálico		

- 2ª.- Hallar el calor de formación del metano conociendo que el calor de reacción al reaccionar con oxígeno es de 212,79 Kcal / mol, que al quemar grafito para obtener dióxido de carbono se desprenden 94,03 Kcal / mol y que el calor de formación del agua líquida a partir de sus elementos es de 68,32 Kcal / mol.
- 3ª. Completar y ajustar las reacciones sucesivas, indicando cuales son los compuestos desconocidos, en la síntesis de dos productos de aplicación industrial siguientes:

1) a) CaCO
$$_{3(S)}$$
 -> $\mathbf{X}_{(S)}$ + $\mathbf{Y}_{(g)}$
b) $\mathbf{X}_{(S)}$ + H $_2$ O $_{(L)}$ -> $\mathbf{Z}_{(S)}$

2) a)
$$C_{(s)} + H_2 O_{(v)} -> CO_{(g)} + T_{(g)}$$

b) $CO_{(g)} + H_2 O_{(v)} -> P_{(g)} + T_{(g)}$

- 4ª.- Razonar en cual de los siguiente supuestos es más fácil la reducción de un óxido metálico (M_xO_y) a metal:
 - a) \wedge H> 0; \wedge S < 0 y T altas
 - b) <u>∧</u> H < 0 ; <u>∧</u> S> 0 y T altas
 - c) $\overline{\wedge}$ H < 0; $\underline{\wedge}$ S> 0 y T bajas
- 5^a .- Un hidrocarburo responde a la formula molecular C_5H_{12} . Escriba las formulas desarrolladas de los isómeros posibles y diga su nombre.

TEMA (1.5 PUNTOS)

Conversión del carbón. Carboquímica. Pirolisis; Extracción con disolventes; Hidrogenación; Gasificación.

SOLUCIONES

PROBLEMA (3,5 PUNTOS)

Se quiere construir una pila con un electrodo de Ni, en presencia iones Ni²⁺ en una concentración 2N, y otro de cobre en presencia de iones Cu ²⁺ en concentración 2N. Se pide:

- 1.- Esquema de la pila y Calcular la f.e.m.
- 2.- Escribir la reacción total de la pila cuando funciona
- 3.- Señalar la dirección de los electrones en el circuito externo.

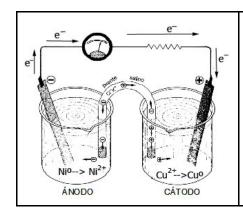
- 4.- Indicar si se produce o no traspaso de iones entre los semi-elementos.
- 5.- Indicar si la pila funcionará, considerando la constante de equilibrio.

Datos: Potenciales $Ni^{2+}/Ni^{\circ} = -0.23 \text{ v y Cu}^{2+}/Cu^{\circ} = +0.34 \text{ V (*)}$

(*) (en el enunciado se ofrecen estos valores de los potenciales como de oxidación, pues se dan los electrodos invertidos lo cual obviamente es un error)

RESOLUCIÓN

a) Las concentraciones molares (necesarias para aplicar la ecuación de Nerst) de ambos iones se determinan teniendo en cuenta la relación entre Normalidad y Molaridad: N=M.v, siendo "v" la "valencia", que en este caso es el número de electrones intercambiados en las reacciones correspondientes (dos en cada caso), por tanto: 2=M.2 ==> M = 1 Molar



$$ANODO: Ni^{\circ} \to Ni^{2+} + 2.e^{-}$$

$$CATODO: Cu^{2+} + 2.e^{-} \to Cu^{\circ}$$

$$E = \Sigma E^{\circ} - \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{\left[Ni^{2+}\right]}{\left[Cu^{2+}\right]} = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu^{\circ}} + E^{\circ}_{Ni^{\circ}/Ni^{2+}} - \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{1}{1}$$

$$= +0,34 + 0,23 - 0 = => E = +0,57 \text{ v}$$

Para que la pila funcione, deben transladarse iones negativos desde el cátodo al ánodo a través del puente salino (serán los correspondientes al anión compañero del ion Cu²⁺, ya sean iones cloruro, sulfato, nitrato, ...) Y iones positivos del ánodo al cátodo (en este caso serían iones Ni²⁺) para mantener el equilibrio eléctrico entre ambos electrodos y evitar que se polarice la pila.

Además, para que funcione espontáneamente, la energía libre (Λ G) debe ser negativa, y su valor viene dado por la expresión:

 $\triangle G$ = -n.F.E = -2.96500.(+0,57) = - 110010 J, por tanto es expontánea

Si calculamos la constante de equilibrio: $\Sigma E^0 = \frac{R.T}{n.F} LnKc$: $+0.57 = \frac{8.31.298}{2.96500} LnKc$

de donde: lnKc=44,42 ; **Kc = 1,96.10** ¹⁹ por tanto al tener un valor tan alto, el "equilibrio" estará muy desplazado hacia la derecha, es decir, se producirá la reacción

CUESTIONES (5 PUNTOS)

- 1ª.- Las sustancias presentan ciertas propiedades según su estructura. Indicar las propiedades características según su unidad estructural, y las fuerzas intermoleculares. Indicar para cada grupo que propiedades les son más características. Entre las siguientes:
 - a) Punto fusión bajo; b) Punto fusión alto; c) solubles en agua; d) solubles en compuestos orgánicos; e) dureza. f) punto ebullición alto. g) punto ebullición alto. h) conductores de calor. i) conductores electricidad.
- b) Poner una sustancia como que cumpla esas características

RESOLUCIÓN

Unidad estructural	Fuerzas internas	Fuerzas intermoleculares	Propiedades	Ejemplo
lones	NO	Enlace iónico	b) c) e) f) g) i)	NaCl
Moléculas apolares	Enlace covalente	Fuerzas de dispersión por desplaza-miento de las nubes de electrones.	a) d) h)	CCI ₄

Moléculas polares	Enlace covalente	Fuerzas de dispersión por momentos dipolares. Enlace de hidrógeno	c) i)	H ₂ O
Átomos	Enlace covalente	NO	a)	Не
Cationes con electrones libres	NO	Enlace metálico	h) i)	Fe

2ª.- Hallar el calor de formación del metano conociendo que el calor de reacción al reaccionar con oxígeno es de 212,79 Kcal / mol, que al quemar grafito para obtener dióxido de carbono se desprenden 94,03 Kcal / mol y que el calor de formación del agua líquida a partir de sus elementos es de 68,32 Kcal / mol.

RESOLUCIÓN

(*) En el enunciado del problema nos indican que los valores de los correspondientes "calores de reacción"(utiliza el criterio químico de signos), aunque en este caso preferimos tratarlos como Entalpías (utilizando el criterio termodinámico de signos) por lo que en la resolución aparecen cambiados.

Las reacciones para las cuales nos ofrecen datos sobre sus entalpías son:

a)
$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$
; $\Lambda H = -94,03$ Kcal

b)
$$H_{2(0)} + \frac{1}{2}O_{2(0)} \longrightarrow H_{2}O_{(1)}$$
; $\wedge H = -68,32 \text{ Kcal}$

a) C
$$_{(s)}$$
 + O $_{2\,(g)}$ --> CO $_{2\,(g)}$; $\underline{\wedge}$ H = - 94,03 Kcal
b) H $_{2\,(g)}$ + ½ O $_{2\,(g)}$ --> H $_{2}$ O $_{(l)}$; $\underline{\wedge}$ H = - 68,32 Kcal
c) CH $_{4\,(g)}$ + 2 O $_{2\,(g)}$ --> CO $_{2\,(g)}$ + 2 H $_{2}$ O $_{(l)}$; $\underline{\wedge}$ H = - 212,79 Kcal

Las cuales hemos de combinar para obtener la reacción de formación del metano, que es:

 $C_{(s)} + 2 H_{2(q)} \longrightarrow CH_{4(q)}$ Para lo cual debemos asociarlas de la forma siguiente:

- c)
$$CO_{2(g)}$$
 + 2 H $_2O_{(l)}$ —> $CH_{4(g)}$ + 2 O $_{2(g)}$; $\underline{\Lambda}$ H = + 212,79 Kcal a) $C_{(s)}$ + 2.O $_{2(g)}$ —> $CO_{2(g)}$; $\underline{\Lambda}$ H = - 94,03 Kcal 2 b) 2.H $_{2(g)}$ + O $_{2(g)}$ —> 2.H $_2O_{(l)}$; $\underline{\Lambda}$ H = 2.(- 68,32) = -136,64 Kcal

2 b)
$$2.H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2.H_{2}O_{(l)}$$
; $\frac{1}{1}H = 34,03 \text{ Real}$
 $\frac{1}{1}H = 34,03 \text{ Real}$
 $\frac{1}{1}H = 34,03 \text{ Real}$

Al sumarlas, queda: $C_{(s)} + 2 H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)}$; $\Lambda H = -17,88 Kcal$, es decir, se desprenden 17,88 Kcal/mol

3ª . - Completar y ajustar las reacciones sucesivas, indicando cuales son los compuestos desconocidos, en la síntesis de dos productos de aplicación industrial siguientes:

1) a) CaCO
$$_{3(S)}$$
 -> $X_{(S)}$ + $Y_{(g)}$
b) $X_{(S)}$ + $H_2O_{(L)}$ -> $Z_{(S)}$

2) a)
$$C_{(s)} + H_2 O_{(v)} -> CO_{(g)} + T_{(g)}$$

b) $CO_{(g)} + H_2 O_{(v)} -> P_{(g)} + T_{(g)}$

RESOLUCIÓN

1) a) CaCO
$$_{3(S)}$$
 -> CaO $_{(S)}$ + CO $_{2(g)}$

b)
$$CaO_{(S)} + H_2O_{(L)} -> Ca(OH)_{2(S)}$$

2) a)
$$C_{(s)} + H_2 O_{(v)} -> CO_{(g)} + H_{2(g)}$$

b) $CO_{(g)} + H_2 O_{(v)} -> H_{2(g)} + CO_{2(g)}$

4ª.- Razonar en cual de los siguiente supuestos es más fácil la reducción de un óxido metálico (Μ_xΟ_ν) a

metal: a)
$$\Lambda$$
 H> 0; Λ S < 0 y T altas
b) Λ H < 0; Λ S> 0 y T altas

c)
$$\overline{/}$$
 H < 0; $\overline{/}$ S> 0 y T bajas

RESOLUCIÓN

La espontaneidad de cualquier proceso viene determinada por el valor de su energía libre (\G); cuanto más negativa sea, más espontáneo será el proceso.

Para calcularla utilizamos la expresión: $\Lambda G = \Lambda H - T.\Lambda S$. De acuerdo con ella, la influencia de las variables dadas influirá de la siguiente forma:

\\H: Cuanto m\u00e1s negativa sea, m\u00e1s negativa ser\u00e1 la energ\u00eda libre \\G

\S: Cuanto más positiva sea, más negativa será la energía libre \G

T: Si ∕\S es positiva, cuanto más alta sea la temperatura, más negativa será la energía libre △G Si \(\lambda\)S es negativa, cuanto más baja sea la temperatura, más negativa será la energía libre \(\lambda\)G

Por tanto, de los tres supuestos dados, el más adecuado sería el b)

 $5^{\rm a}$.- Un hidrocarburo responde a la formula molecular ${\rm C_5H_{12}}$. Escriba las formulas desarrolladas de los isómeros posibles y diga su nombre.

RESOLUCIÓN

TEMA (1.5 PUNTOS)

Conversión del carbón. Carboquímica. Pirolisis; Extracción con disolventes; Hidrogenación; Gasificación.

Ver página 537 y siguientes del texto recomendado