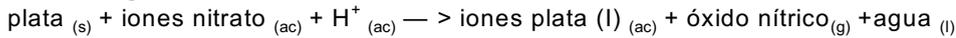


# FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA (mecánicos)- Febrero 2018 - 1ª semana

## Problema (3,5 pts)

Dada la siguiente reacción redox:



y conocidas las concentraciones  $[\text{iones plata}_{(l)}] = [\text{iones nitrato}] = 1 \text{ M}$ , la presión parcial del óxido nítrico es de 1 atmósfera y el  $\text{pH} = 3,6$ .

- Escribir las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo y escribir la reacción global ajustada.
- Calcular el potencial de Nernst.
- Determinar si la reacción es espontánea a  $\text{pH} = 3,6$ .
- Determinar el  $\text{pH}$  para el cual la reacción alcanzará el equilibrio.

Datos:  $E_o(\text{iones plata}_{(l)}/\text{plata}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E_o(\text{iones nitrato}/\text{óxido nítrico}) = 0,96 \text{ V}$

## Cuestiones (1 pto cada una)

- Razone si en la preparación de una disolución acuosa de nitrato sódico, el  $\text{pH}$  del agua cambia cuando se adiciona dicha sal.
- El hidrogenosulfuro de amonio,  $\text{NH}_4\text{HS}$ , es inestable a temperatura ambiente descomponiéndose según la reacción:  $\text{NH}_4\text{HS}_{(s)} \longrightarrow \text{NH}_3_{(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$   
Razone cómo evolucionará dicho sistema en equilibrio si:
  - Se agrega cierta cantidad de  $\text{NH}_4\text{HS}$
  - Se agrega cierta cantidad de  $\text{NH}_3$
  - Se elimina del sistema cierta cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$ .
- Indicar los grupos funcionales que poseen las siguientes moléculas orgánicas. Representar un isómero de función de la molécula a) y un isómero de posición de la molécula b):
  - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$
  - $\text{CH}_3\text{CHOHCHO}$
- La presión osmótica ejercida por 32 gramos de albúmina por litro es 17,28 mm Hg a  $25^\circ\text{C}$ . Calcular el peso molecular de esta proteína. Datos: constante de los gases =  $0,082 \text{ atm Umol K}$ ;  $1 \text{ atmósfera} = 760 \text{ mmHg}$ .
- La adición de caliza (carbonato cálcico) en los hornos de combustión permite eliminar dióxido de azufre mediante la formación de sulfato de calcio y dióxido de carbono. Escribir ajustada la reacción que tiene lugar. Calcular las toneladas de caliza al 80 % en carbonato cálcico que serán necesarios en un horno en el que se queman 180 toneladas de carbón cuyo contenido en azufre es del 4 %. Datos: masas atómicas  $\text{Ca} = 40$ ;  $\text{O} = 16$ ;  $\text{S} = 32$ ,  $\text{C} = 12$ .

## Tema (1 ,5 pts)

Factores que afectan a la solubilidad de una sustancia en un disolvente

# SOLUCIONES

## Problema (3,5 pts)

Dada la siguiente reacción redox:



y conocidas las concentraciones  $[\text{iones plata}_{(l)}] = [\text{iones nitrato}] = 1 \text{ M}$ , la presión parcial del óxido nítrico es de 1 atmósfera y el  $\text{pH} = 3,6$ .

- Escribir las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo y escribir la reacción global ajustada.
- Calcular el potencial de Nernst.
- Determinar si la reacción es espontánea a  $\text{pH} = 3,6$ .
- Determinar el  $\text{pH}$  para el cual la reacción alcanzará el equilibrio.

Datos:  $E_o(\text{iones plata}_{(l)}/\text{plata}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E_o(\text{iones nitrato}/\text{óxido nítrico}) = 0,96 \text{ V}$

## RESOLUCIÓN

Las semirreacciones y reacción total que tienen lugar son las siguientes:

Semirreacciones	Reacción total
ÁNODO: $\text{Ag}^0 \longrightarrow \text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^-$	$3 \text{ Ag}^0 + \text{NO}_3^- + 4 \text{ H}^+ \longrightarrow 3 \text{ Ag}^+ + \text{NO} + 2 \text{ H}_2\text{O}$
CÁTODO: $\text{NO}_3^- + 4 \text{ H}^+ + 3 \text{ e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	

B) La ecuación de Nernst es:  $E = \Sigma E^{\circ} - \frac{R.T}{n.F} \cdot \text{Ln } K_c$  y para este caso concreto, en el que conocemos la reacción será:

$$E = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{8,13298}{396500} \text{Ln} \frac{[\text{Ag}^+]^3}{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4} = 0,98 - 0,80 - 8,37 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Ln} \frac{1^3}{1 \cdot (10^{-1,6})^4} = 0,98 - 0,80 - 0,28$$

$$E = -0,1 \text{ v}$$

C) La espontaneidad de un proceso se determina mediante el valor de su Energía libre:  $\Delta G$ . Que ha de ser positivo para que dicho proceso sea espontáneo, y se puede determinar por su relación con el potencial mediante la fórmula:

$$\Delta G = -n.F.E = -3.96500 \cdot (-0,1) = +28950, \text{ que al ser positivo nos indicaría que dicho proceso } \mathbf{no \text{ es espontáneo en esas condiciones}}$$

D) La condición de equilibrio en cualquier proceso también depende del valor de la energía libre, que ha de ser "0":  $\Delta G = -n.F.E = 0$  de donde deducimos que  $E = 0$ .

Dado que el valor de E se calcula mediante la ecuación de Nernst:  $E = \Sigma E^{\circ} - \frac{R.T}{n.F} \cdot \text{Ln } K_c$

resultará que  $0 = \Sigma E^{\circ} - \frac{R.T}{n.F} \cdot \text{Ln } K_c \implies \Sigma E^{\circ} = \frac{R.T}{n.F} \cdot \text{Ln } K_c$  y aplicandola al caso concreto de este

proceso tendremos que:  $E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \frac{8,13298}{396500} \text{Ln} \frac{[\text{Ag}^+]^3}{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4} \implies 0,98 - 0,80 = \frac{8,13298}{396500} \text{Ln} \frac{1^3}{1 \cdot [\text{H}^+]^4}$

De donde:  $0,98 - 0,80 - \frac{8,13298}{396500} \text{Ln} \frac{1^3}{1 \cdot [\text{H}^+]^4} \implies 21,51 - \text{Ln} \frac{1^3}{1 \cdot [\text{H}^+]^4} \implies 21,51 - \text{Ln}[\text{H}^+]^{-4} \implies \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = 2,19 \cdot 10^9 \implies$

$[\text{H}^+]^4 = \frac{1}{2,19 \cdot 10^9} \implies [\text{H}^+]^4 = 4,56 \cdot 10^{-10} \implies [\text{H}^+] = 4,62 \cdot 10^{-3} = 10^{-2,33}$  es decir, que el equilibrio se alcanzará cuando **pH = 2,33**

## Cuestiones (1 pto cada una)

1. Razone si en la preparación de una disolución acuosa de nitrato sódico, el pH del agua cambia cuando se adiciona dicha sal.

### RESOLUCIÓN

El carácter ácido, básico o neutro de una disolución de una sal viene determinado por la "fuerza" del ácido y de la base de las cuales proceda. De acuerdo con ello, pueden darse cuatro casos:

- Acido fuerte + Base fuerte  $\rightarrow$  Sal neutra
- Acido fuerte + Base débil  $\rightarrow$  Sal ácida
- Acido débil + Base fuerte  $\rightarrow$  Sal básica
- Acido débil + Base débil  $\rightarrow$  No podemos determinar "a priori" el carácter ácido o básico de la sal, ya que habría que conocer las constantes de disociación de ambos, y tendría el carácter del más fuerte de los dos.

En este caso, el nitrato de sodio procede del ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), que es un ácido fuerte, y del hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), que es una base fuerte, por lo que las disoluciones de esta sal **TENDRÁN CARÁCTER NEUTRO**

2. El hidrogenosulfuro de amonio,  $\text{NH}_4\text{HS}$ , es inestable a temperatura ambiente descomponiéndose según la reacción:  $\text{NH}_4\text{HS}_{(s)} \rightarrow \text{NH}_3_{(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$

Razone cómo evolucionará dicho sistema en equilibrio si:

- a) Se agrega cierta cantidad de  $\text{NH}_4\text{HS}$
- b) Se agrega cierta cantidad de  $\text{NH}_3$
- c) Se elimina del sistema cierta cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$ .

### RESOLUCIÓN

En este caso hemos de tener en cuenta el Principio de Le Chatelier, para los equilibrios, que dice: "Si se modifican las condiciones de un sistema en equilibrio, éste se desplaza de forma que se contrarreste la modificación introducida".

- Los aumentos de la temperatura favorecen el proceso endotérmico
- Los aumentos de presión (o disminuciones del volumen) desplazan el equilibrio hacia el miembro donde haya menor número de moles de gases.
- Si se añade algún componente (reactivo o producto) el equilibrio se desplazará en el sentido que disminuya éste (hacia los productos o reactivos, respectivamente).

En este caso concreto, hemos de tener en cuenta que se trata de un equilibrio heterogéneo ya que el hidrogenosulfuro de amonio es un sólido y, como tal, no interviene en la expresión de la constante de equilibrio, que es:  $\text{NH}_4\text{HS}_{(s)} \rightarrow \text{NH}_3_{(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightleftharpoons K_c = [\text{NH}_3_{(g)}] \cdot [\text{H}_2\text{S}_{(g)}]$

De acuerdo con esa expresión de la Kc, podemos decir que:

- La adición de una cierta cantidad de hidrogenosulfuro de amonio, que es un sólido, no influye en el equilibrio
- Si se agrega una cierta cantidad de  $\text{NH}_3$ , estamos aumentando su concentración, por lo que para mantener el valor de la constante, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (formación de  $\text{NH}_4\text{HS}$ ) de tal manera que disminuirá tanto la concentración de  $\text{NH}_3$  como la del  $\text{H}_2\text{S}$ , hasta que vuelva a cumplirse la expresión de Kc.
- Si se elimina una cierta cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$ , se está disminuyendo su concentración, por lo que para mantener el valor de la constante, el equilibrio tendrá que desplazarse hacia la derecha (formación de  $\text{NH}_3$  y de  $\text{H}_2\text{S}$ ) de tal manera que aumentará la concentración tanto del  $\text{NH}_3$  como la del  $\text{H}_2\text{S}$ , hasta que vuelva a cumplirse la expresión de Kc.

**3. Indicar los grupos funcionales que poseen las siguientes moléculas orgánicas. Representar un isómero de función de la molécula a) y un isómero de posición de la molécula b):**

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$
- $\text{CH}_3\text{CHOHCHO}$

**RESOLUCIÓN**

A) El compuesto (2-butanol) es un alcohol cuyo grupo funcional es el grupo Hidroxilo (-OH).

Un isómero de función es cualquier compuesto que con la misma fórmula empírica ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ) contenga un grupo funcional diferente. En el caso de los alcoholes puede ser, por ejemplo, un éter:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$  (Dietil éter) aunque hay dos más:  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  (Metilpropil éter) y el



B) En el caso de este compuesto: 2-hidroxiopropanal contiene dos grupos funcionales, uno es el grupo Hidroxilo (-OH), y el otro, que es el principal, es el grupo carboxilo:  $\text{C=O}$ , el cual al estar situado en un carbono primario, nos da lugar a un aldehído.

Un isómero de posición es cualquier otro compuesto que contenga los mismos grupos funcionales aunque situados en otra posición. En este caso concreto solamente existe uno, que es el 3-hidroxiopropanal:  $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{CHO}$ . El otro grupo funcional, el aldehído, solamente puede estar en un carbono primario y al tratarse del grupo principal, siempre estará en el carbono nº 1.

**4. La presión osmótica ejercida por 32 gramos de albúmina por litro es 17,28 mm Hg a 25°C. Calcular el peso molecular de esta proteína. Datos: constante de los gases= 0,082 atm Umol K; 1 atmósfera =760mmHg.**

**RESOLUCIÓN**

En este caso se trata de una aplicación directa de la expresión que nos da la presión osmótica de una disolución de un "no electrolito", que es:  $\Pi \cdot V = \frac{g_{\text{sóluto}}}{Pm_{\text{sóluto}}} \cdot R \cdot T$  En la cual al sustituir los valores

que conocemos (todos menos el Pm) nos queda:  $\frac{17,28}{760} \cdot 1 = \frac{32}{Pm} \cdot 0,082 \cdot 298$ ; **Pm = 34391 g/mol**

**5. La adición de caliza (carbonato cálcico) en los hornos de combustión permite eliminar dióxido de azufre mediante la formación de sulfato de calcio y dióxido de carbono. Escribir ajustada la reacción que tiene lugar. Calcular las toneladas de caliza al 80 % en carbonato cálcico que serán necesarios en un horno en el que se queman 180 toneladas de carbón cuyo contenido en azufre es del 4 %. Datos: masas atómicas Ca= 40; O= 16; S= 32, C= 12.**

RESOLUCIÓN

El proceso es una purificación de gases por combustión en lecho fluidizado (pág. 118 del texto base)

Las reacciones que tienen lugar son:

Reacciones individualizadas: $S + O_2 \rightarrow SO_2$ $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $SO_2 + CaO \rightarrow CaSO_3$ $CaSO_3 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CaSO_4$	Reacción global: $S + CaCO_3 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CaSO_4 + CO_2$
---	--

a) Si se tratan 180 Tm de carbón con el 4% de azufre, la cantidad de éste que se quema es:

$$\frac{4}{100} \cdot 180 = 7,2 \text{ Tm de azufre} = 7200 \text{ Kg de azufre}$$

Por ello, de acuerdo con la reacción global:  $S + CaCO_3 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CaSO_4 + CO_2$  la cantidad de  $CaCO_3$  que se necesitará es:

S +	CaCO <sub>3</sub> +	3/2 O <sub>2</sub>	-->	CaSO <sub>4</sub> +	CO <sub>2</sub>
1 mol = 32 g	1 mol = 100 g	3/2 mol		1 mol	1 mol
7200000 g	X				

$$\text{De donde } x = \frac{100 \cdot 7200000}{32} = 22500000 \text{ g de CaCO}_3 \text{ puro} = 22,5 \text{ Tm}$$

Puesto que esa caliza tiene solamente un 80% de pureza, la cantidad real de la misma que se necesitará es:

$$\left. \begin{array}{l} 100g \text{ --- } 80 \\ x \text{ --- } 22,5 \end{array} \right\} \mathbf{X = 28,125 \text{ Tm de dicha caliza se necesitarán}}$$

---

Tema (1,5 pts)

Factores que afectan a la solubilidad de una sustancia en un disolvente.

Ver página 127 y siguientes del texto recomendado

---

Texto recomendado: QUÍMICA APLICADA A LA INGENIERÍA. Caselles, M.J., Gómez, M.R., Molero, M. y Sardá, J. Ed, UNED. Madrid (2015)