

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA (eléctricos)- Febrero 2019 - 1ª semana

Problema (3,5 puntos)

Se construye una pila galvánica empleando dos electrodos; uno constituido por una lámina de cobalto introducida en una disolución de nitrato de cobalto (II) (1 M) y otro formado por una lámina de platino introducida en una disolución de cloruro de cromo (III) (1 M), dicromato potásico (1 M) y pH= 0. Ambas disoluciones se conectan a través de un puente salino.

- a) Dibujar el esquema de la pila, escribir las semirreacciones y reacción global que tienen lugar y calcular la variación de energía libre de Gibbs estándar de dicho proceso.
- b) Si se modifica el esquema de la pila y la lámina de cobalto se sumerge en una disolución de nitrato de cobalto (II) 0,001 M y la lámina de platino en una disolución de cloruro de cromo (III) 0,1 M, dicromato potásico 0,045 M y un pH= 4. ¿Cuál será la fuerza electromotriz a 298 K?. Si después se sustituye la disolución de nitrato de cobalto por otra de concentración desconocida generando la pila un potencial de 1,38 V, ¿cuál será la concentración de los iones cobalto en dicha disolución?

Datos: E° (iones dicromato/iones cromo (III)) = + 1,33 V; E° (iones cobalto(II)/cobalto) = -0,28 V; $F = 96500 \text{ C/mol e}^{-}$; $R = 8,314 \text{ J/mol K}$

Pesos atómicos H=1; N=14; O=16; C=12; Cl=35,5; K=39; Cr=52; Co=58,9 g/at.g.

Cuestiones (1 punto cada una)

- ¿Qué efectos tienen los siguientes óxidos sobre el proceso de fabricación y/o las propiedades finales de un vidrio comercial: Na_2O ; Fe_2O_3 ; SiO_2 ; PbO y CoO ?
- Cuál de las dos disoluciones acuosas de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) tendrá mayor punto de ebullición, una cuya fracción molar de glucosa es 0,1, u otra que es 1 molal. Justifique su respuesta. Datos: peso atómico H=1; O=16; C=12.
- Justifique su respuesta:
 - Una disolución de un ácido monoprótico (HA) de concentración $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ tiene un pH= 3,3, ¿HA es un ácido débil o fuerte?
 - Si a una disolución de pH= 3 se le añade agua, ¿qué le ocurre al pH?
- Al reaccionar un reactivo X con otro reactivo Y, la velocidad de reacción se duplicó cuando la concentración de uno de los reactivos se hizo el doble y la del otro reactivo se mantuvo constante. En otro experimento, se observó que la velocidad de reacción se multiplicó por un factor de 9 cuando la concentración de Y se hizo el triple, manteniendo constante la concentración de X. A partir de estos datos, determinar el orden total de reacción razonando la respuesta.
- Razone en cuál de los siguientes casos será más fácil reducir un óxido metálico (M_xO_y) a metal:
1) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ y T bajas; 2) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ y T altas; 3) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ y T altas.

Tema (1,5 puntos)

El hidrógeno como vector energético.

SOLUCIONES

Problema (3,5 puntos)

Se construye una pila galvánica empleando dos electrodos; uno constituido por una lámina de cobalto introducida en una disolución de nitrato de cobalto (II) (1 M) y otro formado por una lámina de platino introducida en una disolución de cloruro de cromo (III) (1 M), dicromato potásico (1 M) y pH= 0. Ambas disoluciones se conectan a través de un puente salino.

- a) Dibujar el esquema de la pila, escribir las semirreacciones y reacción global que tienen lugar y calcular la variación de energía libre de Gibbs estándar de dicho proceso.
- b) Si se modifica el esquema de la pila y la lámina de cobalto se sumerge en una disolución de nitrato de cobalto (II) 0,001 M y la lámina de platino en una disolución de cloruro de cromo (III) 0,1 M, dicromato potásico 0,045 M y un pH= 4. ¿Cuál será la fuerza electromotriz a 298 K?. Si después se sustituye la disolución de nitrato de cobalto por otra de concentración desconocida generando la pila un potencial de 1,38 V, ¿cuál será la concentración de los iones cobalto en dicha disolución?

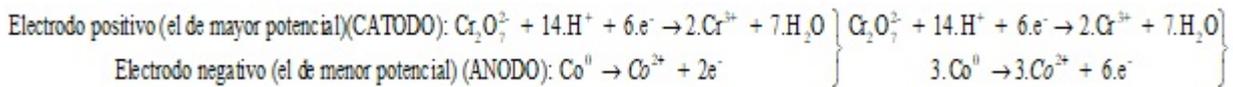
Datos: E° (iones dicromato/iones cromo (III)) = + 1,33 V; E° (iones cobalto(II)/cobalto) = -0,28 V; $F = 96500 \text{ C/mol e}^{-}$; $R = 8,314 \text{ J/mol K}$

Pesos atómicos H=1; N=14; O=16; C=12; Cl=35,5; K=39; Cr=52; Co=58,9 g/at.g.

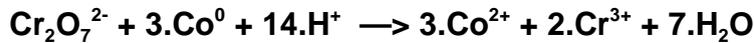
RESOLUCIÓN

a) Las dos semirreacciones de esta pila son las que tienen lugar en ambos electrodos, y que teniendo en cuenta que el electrodo de mayor potencial será el que gana electrones: se reduce y es el CÁTODO, en este caso es el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, mientras que el electrodo de menor potencial será el que pierda electrones (se oxida) y es el

ÁNODO, en este caso es el electrodo: $\text{Co}^0 / \text{Cr}^{2+}$, serán:



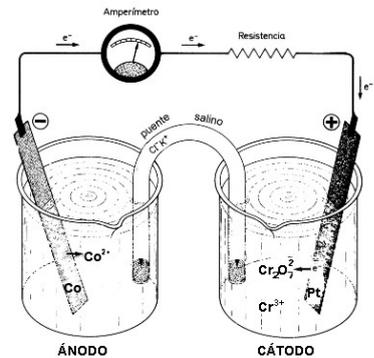
Siendo la reacción global la suma de las dos anteriores, es decir:



El potencial de la pila viene dado por la ecuación de Nernst,

$$E = \sum E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln Kc \Rightarrow E = \sum E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]^3 \cdot [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$

Dado que en este caso las concentraciones son 1M y el pH=0, tendremos que: $E = E^0_{\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}} + E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}$; $E = +0,28 + 1,33 = 1,61 \text{ v}$



La variación de la energía libre de Gibbs la determinamos a partir de la fórmula: $\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -6.96500 \cdot 1,61 = 932190 \text{ J/mol} = +932,19 \text{ kJ/mol}$

b) En este segundo caso, al cambiar las condiciones (concentraciones) de las disoluciones, tendremos que aplicar la ecuación de Nernst a dicha reacción completa:



En la cual: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 (0,001\text{M}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$, por tanto: $[\text{Co}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$
 $\text{CrCl}_3 (0,1\text{M}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{Cl}^-$, por tanto: $[\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ M}$
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (0,045\text{M}) \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; por tanto: $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,045 \text{ M}$
 pH = 4 \Rightarrow $[\text{H}^+] = 0,0001 \text{ M}$

$$E = E^0_{\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}} + E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]^3 \cdot [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}; E = 0,28 + 1,33 - \frac{8,314 \cdot 298}{6.96500} \cdot \ln \left(\frac{[0,001]^3 \cdot [0,1]^2}{[0,045] \cdot [0,0001]^{14}} \right);$$

$$E = 1,61 - \frac{8,314 \cdot 298}{6.96500} \cdot \ln 2,22 \cdot 10^{46} \quad E = 1,61 - 0,46 = +1,15 \text{ v}$$

c) Si sustituimos ahora la disolución de Nitrato de cobalto(II) por otra cuya concentración no conocemos, volvemos a utilizar la misma ecuación de Nernst, pero en este caso conocemos el potencial total de la pila (1,38 V) y desconoceríamos la concentración del ion Co^{2+}

$$1,38 = 0,28 + 1,33 - \frac{8,314 \cdot 298}{6.96500} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Co}^{2+}]^3 \cdot [0,1]^2}{[0,045] \cdot [0,0001]^{14}} \right); - \frac{(1,38 - 0,28 - 1,33) \cdot 6.96500}{8,314 \cdot 298} = \ln \left(2,22 \cdot 10^{55} \cdot [\text{Co}^{2+}]^3 \right)$$

$$53,75 = \ln \left(2,22 \cdot 10^{55} \cdot [\text{Co}^{2+}]^3 \right); e^{53,75} = \left(2,22 \cdot 10^{55} \cdot [\text{Co}^{2+}]^3 \right); 2,2 \cdot 10^{23} = \left(2,22 \cdot 10^{55} \cdot [\text{Co}^{2+}]^3 \right)$$

$$[\text{Co}^{2+}]^3 = 9,93 \cdot 10^{-33}; [\text{Co}^{2+}] = \sqrt[3]{9,93 \cdot 10^{-33}}; [\text{Co}^{2+}] = 2,14 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Cuestiones (1 punto cada una)

1. - ¿Qué efectos tienen los siguientes óxidos sobre el proceso de fabricación y/o las propiedades finales de un vidrio comercial: Na_2O ; Fe_2O_3 ; SiO_2 ; PbO y CoO ?

Ver pág. 399 y sig del texto recomendado

- Na_2O : Se utiliza como fundente

- Fe_2O_3 : Se utiliza para dar el color verde al vidrio

- SiO₂: Es la base del vidrio, fundido mezclándolo con carbonato de sodio y alguna otra sustancia para modificar sus propiedades
- PbO: Se utiliza para rebajar la temperatura de fusión del vidrio
- CoO: Se utiliza para dar el color azul al vidrio

2. Cuál de las dos disoluciones acuosas de glucosa (C₆H₁₂O₆) tendrá mayor punto de ebullición, una cuya fracción molar de glucosa es 0,1, u otra que es 1 molal. Justifique su respuesta. Datos: peso atómico H=1; O=16; C=12.

RESOLUCIÓN

La variación del punto de ebullición de una disolución se determina mediante la fórmula $\Delta T = K \cdot m$, siendo ΔT la variación de la temperatura de ebullición, K: la constante ebulloscópica molal, que para el caso del agua es 0,52 °C/mol y m: la molalidad de la disolución.

Por tanto en este caso serían:

- **Disolución 1):** X = 0,1: $X = \frac{\text{moles glucosa}}{\text{moles totales}}$; quiere decir que tiene 1 mol de glucosa por cada 10 moles totales, por lo que serán: 1 mol de glucosa y 9 moles de agua, que, en masa serán: g = 9.18 = 162 g = 0,162 Kg de agua.

$$\text{Su molalidad será, por tanto: } m = \frac{\text{moles glucosa}}{\text{Kg de agua}} = \frac{1}{0,162} = 6,17 \text{ molal;}$$

De ahí: $\Delta T = 0,52 \cdot 6,17 = 3,21^\circ\text{C}$, **Punto de ebullición: 103,21°C**

- **Disolución 2):** $\Delta T = 0,52 \cdot 1 = 0,52^\circ\text{C}$, **Punto de ebullición: 100,52°C**

Por consiguiente, la de mayor punto de ebullición será la disolución "1".

3. Justifique su respuesta:

- a) Una disolución de un ácido monoprótico (HA) de concentración $5 \cdot 10^{-4}$ M tiene un pH= 3,3, ¿HA es un ácido débil o fuerte?
 b) Si a una disolución de pH= 3 se le añade agua, ¿qué le ocurre al pH?

RESOLUCIÓN

a) Vamos a suponer que se trata de un ácido fuerte, que está completamente dissociado, y determinar su pH, y si es 3,3, se trata de un ácido fuerte, pero si fuera menor, se trataría de un ácido débil que no estaría completamente dissociado.

Dado que la disociación del ácido fuerte es completa, para determinar el pH, hemos de tener en cuenta la estequiometría de la disociación del dicho ácido HA, que es:

	HA	\rightleftharpoons	H ⁺ +	A ⁻
inicial	$5 \cdot 10^{-4}$		---	---
En equilibrio	---		$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Y teniendo en cuenta que el pH es: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[5 \cdot 10^{-4}] \Rightarrow \text{pH} = 3,3$

Por tanto, se trata de un ácido fuerte

b) Si a una disolución le añadimos agua (disolvente), estamos aumentando el volumen de la misma, pero no la cantidad de soluto disuelta, por lo que la concentración de éste disminuirá. En este caso disminuirá la concentración de iones H⁺, y con ello el pH de la misma aumentará.

4. Al reaccionar un reactivo X con otro reactivo Y, la velocidad de reacción se duplicó cuando la concentración de uno de los reactivos se hizo el doble y la del otro reactivo se mantuvo constante. En otro experimento, se observó que la velocidad de reacción se multiplicó por un factor de 9 cuando la concentración de Y se hizo el triple, manteniendo constante la concentración de X. A partir de estos datos, determinar el orden total de reacción razonando la respuesta.

RESOLUCIÓN

La ecuación general de velocidad de cualquier reacción del tipo X + Y → C viene dada por la expresión: $V = k \cdot [X]^a \cdot [Y]^b$, donde "a" y "b" son respectivamente los órdenes de reacción con respecto a los

reactivos X y Y, mientras que el orden total de reacción será (a + b).

De acuerdo con ésto, para los tres casos que nos dan, tendremos que:

- **Reacción inicial "1"** : $V_1 = k.[X]_1^a.[Y]_1^b$; orden de reacción = a + b

- **Segunda reacción "2"**: La velocidad de reacción se duplica ($V_2 = 2.V_1$) cuando la concentración de uno de los reactivos se hace el doble: $[X]_2 = 2.[X]_1$. La del otro reactivo permanece constante
Es decir: $V_2 = k.[X]_2^a.[Y]_1^b \implies 2.V_1 = k.(2.[X]_1)^a.[Y]_1^b \implies 2.V_1 = k.2^a.[X]_1^a.[Y]_1^b \implies 2.V_1 = 2^a.k.[X]_1^a.[Y]_1^b$, y como $V_1 = k.[X]_1^a.[Y]_1^b \implies 2.V_1 = 2^a.V_1 \implies 2 = 2^a, \implies a = 1$

- **Tercera reacción "3"**: La velocidad de reacción se multiplica por 9 ($V_3 = 9.V_1$) cuando la concentración del otro reactivo se hace el triple: $[Y]_3 = 3.[Y]_1$. La del otro reactivo permanece constante
Es decir: $V_3 = k.[X]_1^a.[Y]_3^b \implies 9.V_1 = k.[X]_1^a.(3.[Y]_1)^b \implies 9.V_1 = k.[X]_1^a.3^b.[Y]_1^b \implies 9.V_1 = 3^b.k.[X]_1^a.[Y]_1^b$, y como $V_1 = k.[X]_1^a.[Y]_1^b \implies 9.V_1 = 3^b.V_1 \implies 9 = 3^b, \implies b = 2$

La ecuación de velocidad será, por tanto: $V = k.[X]_1.[Y]_1^2$

Y el **orden total de reacción**: = 1 + 2 = 3

5. Razone en cuál de los siguientes casos será más fácil reducir un óxido metálico (M_xO_y) a metal:

1) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ y T bajas; 2) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ y T altas; 3) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ y T altas.

RESOLUCIÓN

La mayor o menor "facilidad" de producirse una determinada por el valor de la variación de su Energía Libre de Gibbs, ΔG , que viene dada por la fórmula: $\Delta G = \Delta H - T. \Delta S$ donde ΔH es la variación de la entalpía de la reacción y ΔS la variación de entropía en la reacción y T la temperatura a la que tiene lugar dicha reacción.

Cuanto menor sea el valor de la variación de ΔG , más fácilmente se producirá dicha reacción, siendo espontánea si esta variación es negativa por tanto:

- Cuanto menor, o más negativo, sea ΔH , más se favorecerá la reacción
- Cuanto mayor, o más positivo, sea ΔS , más se favorecerá la reacción
- Cuanto mayor sea la temperatura, más se favorecerá la reacción

Por todo ello, las condiciones más favorables serán $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$ y T altas.

De las posibilidades que nos dan podemos tener dudas entre la 1) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ y T bajas y la 3) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ y T altas, aunque dados los valores que suelen tener ΔH suele ser siempre mucho mayor que ΔS , por lo que aunque la temperatura sea alta, en general no anulará el valor positivo de ΔH , por lo que la opción más favorable será la 1) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ y T bajas

Tema (1,5 puntos)

El hidrógeno como vector energético.

Ver pág 308 y siguientes del texto recomendado (QUÍMICA APLICADA A LA INGENIERÍA. Caselles, M.J., Gómez, M.R., Molero, M. Y Sardá, J. Ed. UNED, 1ª ed. (2004)