

## FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA (mecánicos)- Febrero 2019 - 2ª semana

### Problema (3,5 puntos)

Una pila galvánica se ha construido a 298 K con dos semiceldas. La primera un electrodo de platino que se sumerge en una disolución de iones clorato y perclorato en medio ácido siendo las concentraciones de dichas especies,  $2 \cdot 10^{-3}$  M y  $3 \cdot 10^{-2}$  M, respectivamente, y la concentración de protones, 1 M. La segunda semicelda se construye sumergiendo un electrodo de estaño metálico en una disolución 1 M de cloruro de estaño (II).

- 1) Representar las reacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción global que tiene lugar en la pila galvánica. Indicar cuál es el polo positivo y el polo negativo de la pila, así como la especie que actúa como oxidante.
- 2) Calcular el potencial de la pila y la constante de equilibrio del proceso que tiene lugar en la pila.  
*Datos: suponer que el cloruro de estaño se encuentra totalmente disociado.  $F= 96\,500$  C/mol e<sup>-</sup>.  $E^\circ(\text{iones perclorato/iones clorato})= +1,19$  V;  $E^\circ(\text{iones estaño (II)/estaño metálico})= -0,14$  V*

### Cuestiones (1 punto cada una)

1. La relación entre el descenso de la temperatura de congelación de una disolución de naftaleno (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) en benceno y el descenso del punto de congelación de otra disolución de una sustancia X en el mismo disolvente y con una relación en peso de soluto/disolvente iguales, es de 1,4. Deducir cuál es el peso molecular de la sustancia X. *Datos: pesos atómicos C= 12, H= 1.*
2. Escriba la reacción correspondiente al equilibrio de hidrólisis del ion amonio, indique la especie que actúa como ácido y la que actúa como base. Explique que le ocurrirá a dicho equilibrio si se le añade una disolución de ácido clorhídrico, ¿y si en lugar de una disolución de un ácido se le añade una disolución de sosa cáustica?.
3. Si la variación de la entalpía estándar correspondiente a la formación del monóxido de carbono es de -29 kcal/mol, y la variación de la entalpía estándar correspondiente a su combustión es de -68 kcal/mol, determine la variación de la entalpía estándar de formación del dióxido de carbono.
4. Indique que metales de los que se citan a continuación pueden emplearse como electrodo de sacrificio para prevenir la corrosión de una estructura de acero: Cu ( $E^\circ= +0,34$  V); Pb ( $E^\circ= -0,13$  V); Mg ( $E^\circ= -2,38$  V); Fe ( $E^\circ= -0,41$  V) y Ni ( $E^\circ= -0,23$  V). Razone su respuesta.
5. a) Represente y nombre cada uno de los isómeros posibles de fórmula molecular C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, ¿qué tipo de isomería presentan?  
b) Represente los compuestos 1,2,3-propanotriol y 1,2-dibromoetano y justifique si alguno de ellos puede presentar isomería *cis-trans* e isomería óptica.

### Tema (1,5 puntos)

Compuestos de plomo de interés industrial

---

## SOLUCIONES

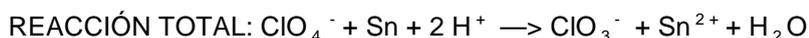
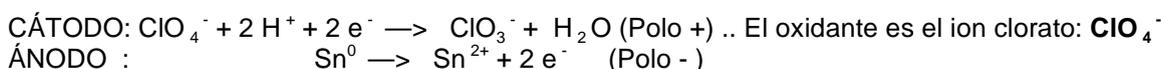
### Problema (3,5 puntos)

Una pila galvánica se ha construido a 298 K con dos semiceldas. La primera un electrodo de platino que se sumerge en una disolución de iones clorato y perclorato en medio ácido siendo las concentraciones de dichas especies,  $2 \cdot 10^{-3}$  M y  $3 \cdot 10^{-2}$  M, respectivamente, y la concentración de protones, 1 M. La segunda semicelda se construye sumergiendo un electrodo de estaño metálico en una disolución 1 M de cloruro de estaño (II).

- 1) Representar las reacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción global que tiene lugar en la pila galvánica. Indicar cuál es el polo positivo y el polo negativo de la pila, así como la especie que actúa como oxidante.
- 2) Calcular el potencial de la pila y la constante de equilibrio del proceso que tiene lugar en la pila.  
*Datos: suponer que el cloruro de estaño se encuentra totalmente disociado.  $F= 96\,500$  C/mol e<sup>-</sup>.  $E^\circ(\text{iones perclorato/iones clorato})= +1,19$  V;  $E^\circ(\text{iones estaño (II)/estaño metálico})= -0,14$  V*

### RESOLUCIÓN

- 1) La notación de la pila debe ser: **Sn<sup>0</sup> /Sn<sup>2+</sup> // ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> /ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>**  
Las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo son:



Los electrones en el circuito exterior van siempre del ánodo al cátodo, aunque el sentido de la corriente eléctrica se toma, por convenio, siempre del polo + (cátodo) al polo - (Ánodo)

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

$$E = \sum E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln Kc \quad E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Sn/Sn}^{2+}} + E^{\circ}_{\text{MnO}_4/\text{Mn}^{2+}} - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{ClO}_3^-]}{[\text{ClO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^2} \quad \text{para las}$$

concentraciones que nos indican sería:

$$E^{\circ} = +1,19 + 0,14 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{(2 \cdot 10^{-3}) \cdot (1)}{(3 \cdot 10^{-2}) \cdot (1)^2}; \quad E^{\circ} = 1,33 - 0,0128 \cdot \ln 0,066; \quad E^{\circ} = +1,406 \text{ V,}$$

Y el valor de la constante de equilibrio Kc para este sistema es:

$$Kc = \frac{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{ClO}_3^-]}{[\text{ClO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^2} = \frac{(2 \cdot 10^{-3}) \cdot (1)}{(3 \cdot 10^{-2}) \cdot (1)^2}; \quad Kc = 0,066$$

### Cuestiones (1 punto cada una)

1. La relación entre el descenso de la temperatura de congelación de una disolución de naftaleno ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) en benceno y el descenso del punto de congelación de otra disolución de una sustancia X en el mismo disolvente y con una relación en peso de soluto/disolvente iguales, es de 1,4. Deducir cuál es el peso molecular de la sustancia X. Datos: pesos atómicos C= 12, H= 1.

#### RESOLUCIÓN

La expresión que nos indica el descenso crioscópico es:  $\Delta T = K \cdot m$ , siendo "m" la MOLALIDAD

de la disolución: 
$$\Delta T = K \cdot \frac{g_{\text{SOLUTO}}}{Pm_{\text{SOLUTO}} \cdot Kg_{\text{DVTE}}}$$

Si nos dan la relación (cociente) entre los efectos de ambos solutos, dividimos las expresiones correspondientes a ambos, que son:

NAFTALENO ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ), Pm = 128: 
$$\Delta T_{\text{NAFT}} = K \cdot \frac{g_{\text{SOLUTO}}}{128 \cdot Kg_{\text{DVTE}}}$$

SUSTANCIA DESCONOCIDA: 
$$\Delta T_{\text{SUST}} = K \cdot \frac{g_{\text{SOLUTO}}}{Pm_{\text{SOLUTO}} \cdot Kg_{\text{DVTE}}}$$

Al dividir miembro a miembro ambas: 
$$1,4 = \frac{\Delta T_{\text{NAFT}}}{\Delta T_{\text{SUST}}} = \frac{K \cdot \frac{g}{128 \cdot Kg_{\text{DVTE}}}}{K \cdot \frac{g}{Pm_{\text{SUST}} \cdot Kg_{\text{DVTE}}}}$$
, esta relación nos indican que

es igual a 1,4, y además, que se utiliza la misma cantidad de soluto (g) y de disolvente ( $Kg_{\text{DVTE}}$ ), por lo

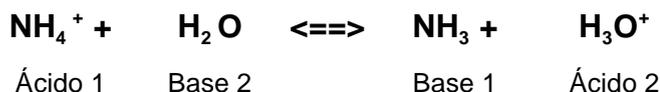
que al simplificar nos queda: 
$$1,4 = \frac{\frac{1}{128}}{\frac{1}{Pm_{\text{SUST}}}}$$
; de donde, al operar: 
$$1,4 = \frac{Pm_{\text{SUST}}}{128}$$
, por lo que:

$$Pm_{\text{SUST.}} = 179,2$$

2. Escriba la reacción correspondiente al equilibrio de hidrólisis del ion amonio, indique la especie que actúa como ácido y la que actúa como base. Explique que le ocurrirá a dicho equilibrio si se le añade una disolución de ácido clorhídrico, ¿y si en lugar de una disolución de un ácido se le añade una disolución de sosa cáustica?.

## RESOLUCIÓN

La reacción de hidrólisis del ion amonio es la que tiene lugar cuando se mezcla con agua:



Cuando le añadimos HCl, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda pues para disminuir la concentración de protones  $\text{H}^+$  y mantener el equilibrio, se produciría la reacción:  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$

Cuando le añadimos NaOH sucedería lo contrario, el equilibrio se desplazará hacia la derecha pues los  $\text{OH}^-$  añadidos con la sosa, reaccionarían con los protones  $\text{H}^+$  (ó  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) y para aumentar otra vez la concentración de protones  $\text{H}^+$  y mantener el equilibrio, tendría que disociarse más cantidad de iones  $\text{NH}_4^+$ , por lo que se produciría la reacción:  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$

3. Si la variación de la entalpía estándar correspondiente a la formación del monóxido de carbono es de -29 kcal/mol, y la variación de la entalpía estándar correspondiente a su combustión es de -68 kcal/mol, determine la variación de la entalpía estándar de formación del dióxido de carbono.

## RESOLUCIÓN

Las reacciones cuyos datos nos dan son: a)  $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$  ;  $\Delta H = -29 \text{ Kcal}$   
b)  $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  ;  $\Delta H = -68 \text{ Kcal}$

La reacción que nos piden, la de formación del  $\text{CO}_2$  es:  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ , la cual podemos obtener sumando las reacciones dadas a) y b), de acuerdo con la ley de Hess, por lo que nos quedaría:

$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  ;  $\Delta H = -29 - 68 = -97 \text{ Kcal}$ , que es la entalpía estándar de formación del dióxido de carbono

4. Indique que metales de los que se citan a continuación pueden emplearse como electrodo de sacrificio para prevenir la corrosión de una estructura de acero: Cu ( $E^\circ = +0,34 \text{ V}$ ); Pb ( $E^\circ = -0,13 \text{ V}$ ); Mg ( $E^\circ = -2,38 \text{ V}$ ); Fe ( $E^\circ = -0,41 \text{ V}$ ) y Ni ( $E^\circ = -0,23 \text{ V}$ ). Razone su respuesta.

## RESOLUCIÓN

La condición que tiene que cumplir para poder actuar como electrodo de sacrificio es que su potencial de reducción sea menor que el del hierro, de tal manera que en cualquier momento en que se produzca una oxidación del hierro, éste se reduzca al oxidar al electrodo de sacrificio.

Con los valores de los potenciales de reducción que nos dan:

- Fe ( $E^\circ = -0,41 \text{ V}$ ) solamente cumple esta condición el Magnesio: Mg ( $E^\circ = -2,38 \text{ V}$ ), por lo que es el único que podría actuar como electrodo de sacrificio en la protección de una estructura de acero.

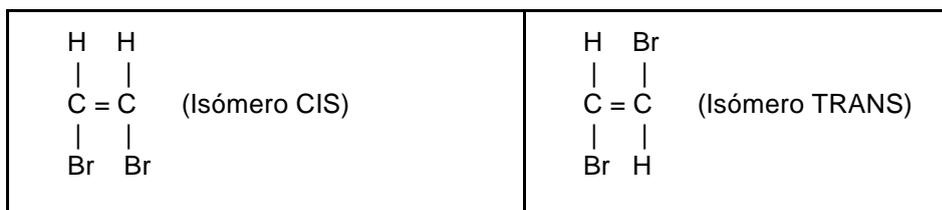
5. a) Represente y nombre cada uno de los isómeros posibles de fórmula molecular  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ , ¿qué tipo de isomería presentan?  
b) Represente los compuestos 1,2,3-propanotriol y 1,2-dibromoetano y justifique si alguno de ellos puede presentar isomería *cis-trans* e isomería óptica.

## RESOLUCIÓN

a)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$ <p>1,1,1-tricloroetano</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$ <p>1,1,2-tricloroetano</p>	Son isómeros de posición, pues entre ellos solamente varía la posición de uno de los átomos de cloro.
----	--	--	---

b) 1,2,3-propanotriol:  $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$  : No presenta isomería cis-trans ni isomería óptica

1,2-dibromoeteno:  $\text{CHBr = CHBr}$  No presenta isomería óptica, pero sí isomería cis-trans, a saber:



---

**Tema (1,5 puntos)**

**Compuestos de plomo de interés industrial**

Ver pág 456 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)