

## FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA(eléctricos)-Septiembre-2019-Reserva

### Problema (3,5 puntos)

Cuando se hace pasar dióxido de carbono sobre grafito a elevadas temperaturas, se produce la reacción: dióxido de carbono (g) + carbón (s) → monóxido de carbono (g) Determinar:

- La temperatura a partir de la que dicha reacción es espontánea. (1 punto)
- Los valores de  $K_p$  y  $K_c$  a la temperatura de 1100 K. (1 punto)
- Si un recipiente de un litro de capacidad conteniendo 21 g de carbono, 27 g de dióxido de carbono y 21 g de monóxido de carbono se calienta ¿en qué sentido tiene lugar la reacción? ¿cuál será la presión parcial de cada uno de los gases presentes? ¿cuál será la cantidad de carbono cuando se alcance el equilibrio? (1,5 puntos)

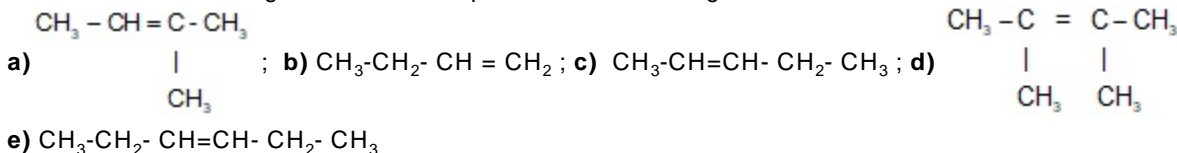
Datos:  $\Delta H^\circ$  (KJ/mol): dióxido de carbono (g) = -393,5; monóxido de carbono (g) = -110,5

$\Delta S^\circ$  (J/mol K): carbono (s) = 5,7; dióxido de carbono (g) = 213,6; monóxido de carbono (g) = 197,9

$R = 0,082 \text{ atm.L/mol.K} = 8,314 \text{ J/mol K}$ ; Masas atómicas: C = 12; O = 16

### Cuestiones (1 punto cada una)

- Calcular el pH de la disolución resultante de añadir 40 mL de hidróxido sódico 0,1 M a 10 mL de ácido clorhídrico 0,42 M.
- Determinar la constante de equilibrio de la reacción:  $\text{Sn(s)} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{Pb(s)}$ .  
Datos:  $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ .
- Razonar si los siguientes compuestos tendrán propiedades oxidantes o reductoras: ácido nítrico y nitratos, amoníaco.
- Justificar cuáles de las siguientes olefinas presentan isomería geométrica:



- Responder brevemente:

- La configuración electrónica de los átomos de un cierto elemento en su estado fundamental es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ , ¿cuál es el número de oxidación máximo de este elemento?
- Colocar por orden creciente de su afinidad electrónica los elementos: C, Si, Ca y Sr.
- ¿Qué carga es de esperar que tengan los iones que forma el elemento indio (Z = 49)?
- ¿Cuál de los siguientes iones,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Br}^-$ , posee un mayor radio?

### Tema (1,5 puntos)

Materiales cerámicos y refractarios.

## SOLUCIONES

### Problema (3,5 puntos)

Cuando se hace pasar dióxido de carbono sobre grafito a elevadas temperaturas, se produce la reacción: dióxido de carbono (g) + carbón (s) → monóxido de carbono (g) Determinar:

- La temperatura a partir de la que dicha reacción es espontánea. (1 punto)
- Los valores de  $K_p$  y  $K_c$  a la temperatura de 1100 K. (1 punto)
- Si un recipiente de un litro de capacidad conteniendo 21 g de carbono, 27 g de dióxido de carbono y 21 g de monóxido de carbono se calienta ¿en qué sentido tiene lugar la reacción? ¿cuál será la presión parcial de cada uno de los gases presentes? ¿cuál será la cantidad de carbono cuando se alcance el equilibrio? (1,5 puntos)

Datos:  $\Delta H^\circ$  (KJ/mol): dióxido de carbono (g) = -393,5; monóxido de carbono (g) = -110,5

$\Delta S^\circ$  (J/mol K): carbono (s) = 5,7; dióxido de carbono (g) = 213,6; monóxido de carbono (g) = 197,9

$R = 0,082 \text{ atm.L/mol.K} = 8,314 \text{ J/mol K}$ ; Masas atómicas: C = 12; O = 16

### RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$

Para determinar la temperatura a partir de la cual esta reacción será espontánea, hemos de tener en cuenta que la espontaneidad de una reacción tiene lugar cuando se cumple que  $\Delta G < 0$ , por lo que vamos a determinar la temperatura a la cual  $\Delta G = 0$ , que será aquella a partir de la cual esta reacción será espontánea.

Para calcularla, hemos de tener en cuenta que:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , y así:

$$\begin{aligned}
 - \Delta H_{\text{REACCIÓN}} &= \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}} = 2 \cdot \Delta H_{\text{CO}} - \Delta H_{\text{CO}_2} = 2 \cdot (-110,5) - (-393,5) = +172,5 \text{ KJ} \\
 - \Delta S_{\text{REACCIÓN}} &= \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} = 2 \cdot \Delta S_{\text{CO}} - \Delta S_{\text{CO}_2} - \Delta S_{\text{C}} = 2 \cdot 197,9 - 213,6 - 5,7 = +176,5 \text{ J/K}
 \end{aligned}$$

Por tanto al sustituir en la anterior ecuación, para que  $\Delta G = 0$ , tendremos que:

$$0 = 172500 - T \cdot 176,5 ; \text{ de donde : } T = \frac{172500}{176,5} = \mathbf{977,34 \text{ K} \implies +704,34^\circ\text{C}}$$

A partir de esa temperatura se cumple ya que  $\Delta G < 0$ , por lo que la reacción será espontánea.

B) Los valores de las constantes de equilibrio se calculan a partir de la fórmula que relaciona la variación de energía libre con dichas constantes:  $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_p$  y la expresión que nos permite calcular la variación de energía libre a una temperatura determinada:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  que a 1100K será:  
 $\Delta G = 172500 - 1100 \cdot 176,5 = -21650 \text{ J}$  y así:

$$21650 = -8,314 \cdot 1100 \cdot \ln K_p ; \ln K_p = \frac{21650}{-8,314 \cdot 1100} = 2,37 ; K_p = e^{2,37} = \mathbf{10,67 \text{ atm}}$$

y  $K_c$  se determina teniendo en cuenta la relación entre ambas constantes:  $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$  y para esta reacción:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow 2 \cdot \text{CO}(\text{g})$  tenemos que  $\Delta n = 2 - 1 = 1$  (téngase en cuenta que el C es sólido) y así:

$$\mathbf{10,67 = K_c \cdot (0,082 \cdot 1100)^1 ; K_c = \frac{10,67}{0,082 \cdot 1100} = \mathbf{0,12 \text{ mol/L}}$$

C) Para determinar el sentido en el que se desplazará la reacción, determinamos el valor que "tendría" la  $K_c$  con las cantidades que hay (cociente de reacción: C), si su valor es mayor que el de la  $K_c$  real, el equilibrio tendrá que desplazarse hacia la izquierda (hacia los reactivos) para corregir ese desfase, y si es menor, se desplazará hacia los productos.

| $\text{CO}_2 +$                       | <b>C</b>                             | $\rightleftharpoons$ | <b>2.CO</b>                          |
|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| $\frac{27}{44} = 0,614 \text{ moles}$ | $\frac{21}{12} = 1,75 \text{ moles}$ |                      | $\frac{21}{28} = 0,75 \text{ moles}$ |

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} ; C = \frac{\left[\frac{0,75}{1}\right]^2}{\left[\frac{0,614}{1}\right]} ; C = 0,916 \text{ mol/L} ; \text{ Puesto que } C > K_c, \text{ el equilibrio tendrá}$$

**que desplazarse hacia la izquierda (hacia los reactivos hasta que se alcance el valor de  $K_c$ ).**

Para calcular la presión parcial de cada uno de los gases presentes en el equilibrio ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ ), hemos de calcular el número de moles de cada uno que hay cuando se alcanza el equilibrio, Si, como hemos dicho, el equilibrio se desliza hacia la izquierda, tendremos que:

|               | $\text{CO}_2 +$ | <b>C</b>   | $\rightleftharpoons$ | <b>2.CO</b> |
|---------------|-----------------|------------|----------------------|-------------|
| Inicial       | 0,614 moles     | 1,75 moles |                      | 0,75 moles  |
| En equilibrio | 0,614 + x       | 1,75 + x   |                      | 0,75 - 2.x  |

Llamando  $x = n^\circ$  de moles de  $\text{CO}_2$  que se forman, por lo que, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, se formarán también "x" moles de C y se gastarán "2.x" moles de CO.

Según estas cantidades, volvemos a utilizar la expresión de la constante de equilibrio  $K_c$ , que

$$\text{es: } K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} ; 0,12 = \frac{\left[\frac{0,75 - 2 \cdot x}{1}\right]^2}{\left[\frac{0,614 + x}{1}\right]} ; 0,12 \cdot (0,614 + x) = 0,75^2 + 4 \cdot x^2 - 2 \cdot 2 \cdot 0,75 \text{ y nos quedará:}$$

$$4 \cdot x^2 - 3,12 \cdot x + 0,488 = 0, \text{ de donde: } x = \frac{3,12 \pm \sqrt{3,12^2 - 4 \cdot 4 \cdot 0,488}}{2 \cdot 4} = \frac{3,12 \pm 1,39}{8} = \frac{0,563}{0,216} \text{ De donde el}$$

primero de los dos resultados no nos vale ya que haría que la concentración de CO en el equilibrio fuera negativa ( $0,75 - 2 \cdot 0,563 = -0,376$ ), por lo que el valor real de x es el segundo:  $x = 0,216$ , y así, las concentraciones en el equilibrio serán:

$$[\text{CO}_2] = \frac{0,614 + x}{1} = \frac{0,614 + 0,216}{1} = 0,83 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{CO}] = \frac{0,75 - 2 \cdot x}{1} = \frac{0,75 + 2 \cdot 0,216}{1} = 0,318 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\mathbf{C} = 1,75 + x = 1,75 + 0,216 = \mathbf{1,97 \text{ moles}} = 1,97 \cdot 12 = \mathbf{23,64 \text{ g de C}}$$

Para calcular la presión parcial de los gases ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ ), en el recipiente en el cual se encuentran (1 litro), aplicamos la ecuación general de los gases a ambos:

$$[\text{CO}_2] \implies P_{\text{CO}_2} \cdot 1 = 0,83 \cdot 0,082 \cdot 1100 = \mathbf{74,87 \text{ atm}}$$

$$[\text{CO}] \implies P_{\text{CO}} \cdot 1 = 0,318 \cdot 0,082 \cdot 1100 = \mathbf{28,68 \text{ atm}}$$

### Cuestiones (1 punto cada una)

1. Calcular el pH de la disolución resultante de añadir 40 mL de hidróxido sódico 0,1 M a 10 mL de ácido clorhídrico 0,42 M.

#### RESOLUCIÓN

Al añadir a una misma disolución  $\text{NaOH}$  y  $\text{HCl}$  se producirá la reacción entre ambos, por lo que el pH final vendrá determinado por la cantidad del reactivo añadido en exceso que quede después de producida dicha reacción, y que hemos de calcular teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

Cantidades añadidas:

-  $\text{NaOH}$ : 40 mL 0,1 M:  $n_{\text{NaOH}} = 0,040 \cdot 0,1 = 0,0040$  moles de  $\text{NaOH}$

-  $\text{HCl}$ : 10 mL 0,42 M:  $n_{\text{HCl}} = 0,010 \cdot 0,42 = 0,0042$  moles de  $\text{HCl}$

La reacción es:  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  Donde vemos que reaccionan mol a mol, por lo que sobraré  $\text{HCl}$ , ya que es el reactivo añadido en mayor cantidad:  $0,0042 - 0,0040 = 0,0002$  moles de  $\text{HCl}$

Para calcular el pH, de esta disolución que contiene 0,0002 moles de  $\text{HCl}$  en el volumen resultante de la mezcla de ambas disoluciones:  $V_{\text{TOTAL}} = 40 + 10 = 50$  mL y teniendo en cuenta que el  $\text{HCl}$  es un ácido fuerte, y por tanto está completamente disociado:

|               | <b>HCl</b>                                   | <b>&lt;====&gt;</b> | <b>H<sup>+</sup> +</b> | <b>Cl<sup>-</sup></b> | pH = -lg[H <sup>+</sup> ]     |
|---------------|--|---------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Inicial       | $\frac{0,0002}{0,050} = 4,10^{-3} \text{ M}$ |                     | ---                    | ---                   | pH = -lg(4,10 <sup>-3</sup> ) |
| En equilibrio | ---  |                     | 4,10 <sup>-3</sup> M   | 4,10 <sup>-3</sup> M  | <b>pH = 2,4</b>               |

2. Determinar la constante de equilibrio de la reacción:  $\text{Sn(s)} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{Pb(s)}$ .

Datos:  $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ .

#### RESOLUCIÓN

En una reacción de tipo redox, la constante de equilibrio se determina mediante la ecuación de Nernst, que relaciona ambos y que es: **ECUACIÓN DE NERNST**:  $E = \sum E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln Kc$ , teniendo en cuenta que cuando se alcanza el equilibrio el potencial del sistema es  $E = 0$ .

En este caso, la reacción que tiene lugar es:  $\text{Sn(s)} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{Pb(s)}$ . Y por tanto la ecuación de Nernst para la misma será:  $E = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left[ \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} \right]$ , por lo que al sustituir

nos quedará:  $0 = -0,13 + 0,14 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln Kc$ ;  $\ln Kc = 0,779$ ;  $\mathbf{Kc = e^{0,779} = 2,18}$

3. Razonar si los siguientes compuestos tendrán propiedades oxidantes o reductoras: ácido nítrico y nitratos, amoniaco.

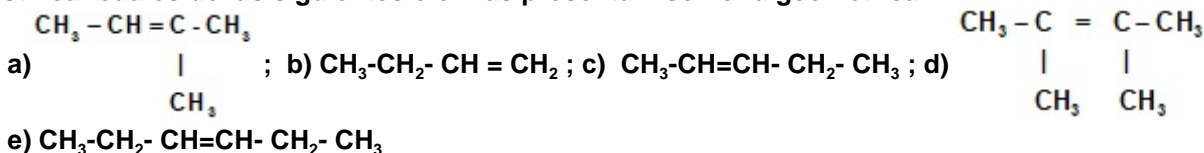
RESOLUCIÓN

Para que un átomo pueda comportarse como oxidante, ha de tener capacidad de ganar electrones, es decir, su capa de valencia no debe estar completa, mientras que para que pueda comportarse como reductor, ha de poder ceder electrones, por lo que debe tener algún electrón en su capa de valencia.

De los compuestos que nos dan: **ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)** el átomo que puede ganar o ceder electrones es el Nitrógeno, cuya configuración electrónica es: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>, siendo sus electrones de valencia los del nivel 2: 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>, es decir 5 electrones. Pero dado que en ambos casos su número de oxidación es (+5), quiere decir que los ha perdido todos, por lo que no podrá ceder más electrones, es decir, **NO PODRÁN COMPORTARSE COMO REDUCTORES**, pero, por el contrario, sí podrá ganar electrones, por lo que **SÍ PODRÁN COMPORTARSE COMO OXIDANTES**.

En el caso del amoniaco (NH<sub>3</sub>), el Nitrógeno ha ganado tres electrones (uno de cada H), por lo que su capa de valencia estará completa (2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>) y por tanto no podrá ganar más electrones, es decir: **NO PODRÁ COMPORTARSE COMO OXIDANTE** Sin embargo, sí puede perderlos, por lo que **SI PODRÁ COMPORTARSE COMO REDUCTOR**

4. Justificar cuáles de las siguientes olefinas presentan isomería geométrica:

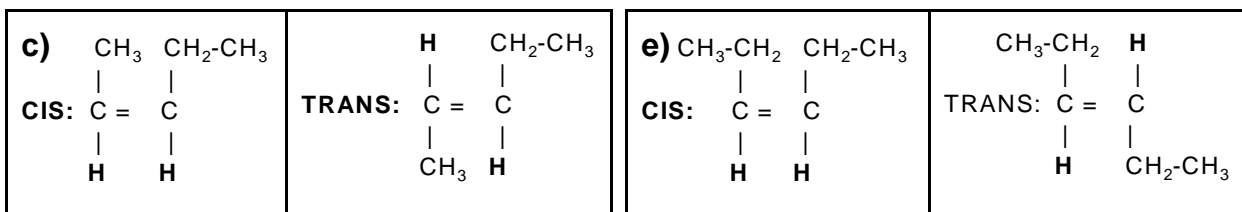


RESOLUCIÓN

Para que un compuesto orgánico presenta isomería geométrica (o CIS - TRANS), los dos carbonos unidos por el doble enlace deben tener un mismo sustituyente solamente, y el otro debe ser diferente. El isómero CIS es aquel en el cual ese sustituyente se encuentre al mismo lado, y el TRANS, cuando se encuentren al lado contrario.

De acuerdo con esto, el a) y el b) NO presentarán isomería geométrica ya que uno de los dos carbonos unidos por el doble enlace tiene sus dos sustituyentes iguales (-CH<sub>3</sub> en el a) y H en el b)). El d) tampoco la presentará ya que en los dos carbonos unidos por el doble enlace los sustituyentes son los mismos.

Los otros dos sí la presentarán:



5. Responder brevemente:

- La configuración electrónica de los átomos de un cierto elemento en su estado fundamental es 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>4</sup>4s<sup>2</sup>, ¿cuál es el número de oxidación máximo de este elemento?
- Colocar por orden creciente de su afinidad electrónica los elementos: C, Si, Ca y Sr.
- ¿Qué carga es de esperar que tengan los iones que forma el elemento indio (Z= 49)?
- ¿Cuál de los siguientes iones, Rb<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Br<sup>-</sup>, posee un mayor radio?

RESOLUCIÓN

A) Los electrones que un determinado átomo puede intercambiar al unirse con otro son los llamados

electrones de valencia, en general los de la capa más externa y los de la última que se está llenando. En este caso a la vista de su configuración electrónica:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$  los de la capa más externa son los del nivel  $4s^2$  pero además se comportarán como electrones de valencia los de la subcapa  $3d^4$ , ya que es la que “se está llenando” (la de mayor energía), por lo que en total son **6 electrones, que será su máximo estado de oxidación.**

B) La afinidad electrónica, que es la energía que se libera cuando un átomo gaseoso, neutro y en estado fundamental coge un electrón y se transforma en un ion negativo, aumenta en la tabla periódica a medida que disminuye el volumen del átomo, es decir si tiene menos capas electrónicas (de abajo a arriba) y si tienen el mismo número de capas, la afinidad aumenta cuando lo hace la carga nuclear (de izquierda a derecha).

Por tanto, los elementos dados ordenados en orden creciente de afinidad electrónica serán: **Sr < Ca < Si < C.**

C) Los electrones que un determinado átomo puede intercambiar al unirse con otro son los llamados electrones de valencia, en general los de la capa más externa y los de la última que se está llenando. En este caso, su configuración electrónica (49 electrones) será la siguiente:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1 \implies 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$  por lo que sus electrones de valencia serán los de la capa 5:  **$5s^2 5p^1$ , es decir tres, que será la carga que tendrá el ion ( $In^{3+}$ ).**

D) El radio de un átomo o ion depende del número de capas electrónicas (será tanto mayor cuantas más capas electrónicas tenga) y de la carga nuclear (será menor cuanto mayor sea su carga nuclear).

Cuando un átomo gana o pierde electrones lo hace para “adquirir” la configuración electrónica de un gas noble, así, tendremos que:

$Rb^+ \implies Kr$  ;  $Mg^{2+} \implies Ne$  ;  $Br^- \implies Kr$

Por tanto el  $Mg^{2+}$  tiene un radio menor, pues el Ne es más pequeño que el Kr, mientras que el  $Rb^+$  y el  $Br^-$  tienen la misma configuración electrónica que el Kr, pero la carga nuclear del  $Rb^+$  es mayor que la del  $Br^-$  por lo que atraerá más a los electrones de su última capa y tendrá, por tanto un radio ligeramente menor que el  **$Br^-$ , por lo que será éste el de mayor radio.**

---

### Tema (1,5 puntos)

#### Materiales cerámicos y refractarios.

Ver pág 401 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)