

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA (eléctricos)- Febrero 2020 - 1ª semana

Problema (3,5 puntos)

1. El hidrogenosulfuro de amonio (NH_4HS) es un compuesto sólido inestable que se descompone con facilidad, a temperatura ambiente, en amoníaco y sulfuro de hidrógeno gaseosos. De acuerdo con los datos conocidos del problema, determinar:

- Si el proceso es endotérmico/exotérmico y espontáneo/no espontáneo, bajo las condiciones de reacción indicadas. Razonar porqué el grado de desorden aumenta o disminuye. (1,25 puntos)
- La constante de equilibrio K_p , a 25°C . (1 punto)
- La presión en un recipiente cerrado de 25 L de capacidad en el que se alcanza el equilibrio tras depositar 1 mol de hidrogenosulfuro de amonio a 25°C . (1 ,25 puntos)

Datos: Temperatura ambiente= 25°C ; $R= 8,314 \text{ J/molK}$;

ΔH_f (K.j/mol) $\text{NH}_4\text{HS}= -156,9$; amoníaco= $- 45,9$; sulfuro de hidrógeno= $- 20,4$.

S° (J/molK) $\text{NH}_4\text{HS}= 113,4$; amoníaco= $192,6$; sulfuro de hidrógeno= $205,6$.

Cuestiones (1 punto cada una)

- Cuando se disuelven 18 gramos de hexadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) en 200 gramos de bencol, se observa que se produce un aumento del punto de ebullición del bencol de $1,05^\circ\text{C}$. Determinar cuál es la constante ebulloscópica, K_e , del bencol. Datos: masas atómicas $C=12$; $H=1$.
- a) Determinar el pH de la disolución resultante de mezclar 10 mL de una disolución a $\text{pH}= 1$ y 90 mL de agua pura.
b) Razonar cómo será en cada caso, el carácter ácido, básico o neutro, que tendrá una disolución de carbonato potásico y una disolución de bromuro amónico.
- Cuando se añade ácido sulfúrico a una disolución de yoduro potásico(*), se detecta olor a ácido sulfhídrico, al mismo tiempo que se forma yodo molecular. Ajustar la reacción química que tiene lugar (método ion-electrón) e indicar el número de electrones transferidos en la reacción.
- Determinar a 25°C la solubilidad del hidróxido de magnesio en una disolución 0,1 M de nitrato de magnesio, ¿aumenta o disminuye su solubilidad?. Datos: K_s (hidróxido de magnesio)= $6,24 \cdot 10^{-12}$.
- a) Formular y nombrar un isómero de posición, un isómero de cadena y un isómero de función del compuesto 2-pentanona;
b) Indicar si el compuesto 2-bromo-2- clorobutano presenta isomería óptica.

Tema (1,5 puntos)

El amoníaco: síntesis y aplicaciones

- (*) En el enunciado original aquí figura por error yodato de potasio,

SOLUCIONES

Problema (3,5 puntos)

1. El hidrogenosulfuro de amonio (NH_4HS) es un compuesto sólido inestable que se descompone con facilidad, a temperatura ambiente, en amoníaco y sulfuro de hidrógeno gaseosos. De acuerdo con los datos conocidos del problema, determinar:

- Si el proceso es endotérmico/exotérmico y espontáneo/no espontáneo, bajo las condiciones de reacción indicadas. Razonar porqué el grado de desorden aumenta o disminuye. (1,25 puntos)
- La constante de equilibrio K_p , a 25°C . (1 punto)
- La presión en un recipiente cerrado de 25 L de capacidad en el que se alcanza el equilibrio tras depositar 1 mol de hidrogenosulfuro de amonio a 25°C . (1 ,25 puntos)

Datos: Temperatura ambiente= 25°C ; $R= 8,314 \text{ J/molK}$;

ΔH_f (K.j/mol) $\text{NH}_4\text{HS}= -156,9$; amoníaco= $- 45,9$; sulfuro de hidrógeno= $- 20,4$.

S° (J/molK) $\text{NH}_4\text{HS}= 113,4$; amoníaco= $192,6$; sulfuro de hidrógeno= $205,6$.

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es: $\text{NH}_4\text{HS}_{(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$, se trata, por tanto, de un equilibrio heterogéneo.

En esta reacción: $\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}} = \Delta H_{\text{NH}_3} + \Delta H_{\text{H}_2\text{S}} - \Delta H_{\text{NH}_4\text{HS}}$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = -45,9 - 20,4 - (-156,9) = \mathbf{+90,6 \text{ KJ (es ENDOTÉRMICA)}}$$

Para determinar la espontaneidad hemos de calcular el valor de la energía libre ΔG de la reacción, que es: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$:

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} = \Delta S_{\text{NH}_3} + \Delta S_{\text{H}_2\text{S}} - \Delta S_{\text{NH}_4\text{HS}}$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = +192,6 + 205,6 - (113,4) = \mathbf{+284,8 \text{ J}}$$

Y así: $\Delta G = +90600 - 298.284,8 = +5729,6 \text{ J}$ (Como $\Delta G > 0$, NO ES ESPONTÁNEA)

En grado de desorden **umenta al evolucionar la reacción** ya que solamente hay un reactivo, además sólido, y sin embargo hay DOS productos de reacción, que son gases.

La constante de equilibrio se determina mediante la fórmula que la relaciona con la variación de energía libre: $\Delta G = -R.T.\ln K_p$ de donde: $5729,6 = -8,314.298.\ln K_p$; $\ln K_p = e^{-2,312}$; **$K_p = 0,10$**

Para calcular la presión en ese recipiente, podemos calcular la composición de la mezcla al alcanzarse el equilibrio teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción o bien a partir del valor de la constante de equilibrio K_p , que conocemos:

La reacción en equilibrio es: $\text{NH}_4\text{HS}_{(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$, donde vemos que se trata de un equilibrio heterogéneo (el NH_4HS es sólido y los demás son gases), por lo que la expresión de la constante K_p para este equilibrio será: $K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}$. Si en el recipiente se introduce solamente NH_4HS , al descomponerse, producirá el mismo número de moles de NH_3 que de H_2S , por lo que las presiones parciales de ambos serán iguales, y así:

$$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} \implies \text{si } P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}} \implies K_p = (P_{\text{NH}_3})^2; 0,10 = (P_{\text{NH}_3})^2 \implies P_{\text{NH}_3} = 0,316 \text{ atm}$$

Es decir: $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,316 \text{ atm}$ de donde: $P_T = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,316 + 0,316 = \mathbf{0,632 \text{ atm}}$

Cuestiones (1 punto cada una)

1. Cuando se disuelven 18 gramos de hexadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) en 200 gramos de bencol, se observa que se produce un aumento del punto de ebullición del bencol de $1,05^\circ\text{C}$. Determinar cuál es la constante ebulloscópica, K_e , del bencol. Datos: masas atómicas $\text{C}=12$; $\text{H}=1$.

RESOLUCIÓN

La variación de las temperaturas de ebullición y de congelación de una disolución viene determinada por la fórmula:

$\Delta T = k.m$, donde " ΔT " es la variación de la temperatura de ebullición o congelación, " k " la constante ebulloscópica o crioscópica, respectivamente y " m " es la molalidad de la disolución.

Para este caso será: $\Delta T = k.m \implies \Delta T = k \cdot \frac{g_{\text{SOLUTO}} / P_{\text{m}_{\text{SOLUTO}}}}{\text{Kg}_{\text{DISOLVENTE}}}$ y al sustituir los datos conocidos:

$$1,05 = k \cdot \frac{18 / 226}{0,2} \implies k = \mathbf{2,64^\circ\text{C/mol}}$$

2. a) Determinar el pH de la disolución resultante de mezclar 10 mL de una disolución a $\text{pH}=1$ y 90 mL de agua pura.
b) Razonar cómo será en cada caso, el carácter ácido, básico o neutro, que tendrá una disolución de carbonato potásico y una disolución de bromuro amónico.

RESOLUCIÓN

a) el pH es: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Si a una disolución se le añade agua, el nº de moles de H^+ será el mismo, aunque al cambiar el volumen lo hará también la concentración de estos iones.

Para este caso: si $\text{pH}=1 \implies [\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ mol/L}$; nº mol $\text{H}^+ = M.V = 10^{-1} \cdot 0,01 = 10^{-3}$ moles. Por tanto la nueva molaridad ($M = \text{Mol/L}$) teniendo en cuenta que ahora el volumen total es $10 + 90 = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$, será: $M = \frac{10^{-3}}{0,1} = 10^{-2} \text{ Molar}$, y así: **$\text{pH} = -\lg(10^{-2}) = 2$**

- b) El carácter ácido o básico de la disolución acuosa de una sal depende del ácido y base a partir de los cuales se haya formado dicha sal, así, de acuerdo con su procedencia, tendremos cuatro posibilidades:
- 1) ACIDO FUERTE + BASE FUERTE \implies SAL NEUTRA
 - 2) ACIDO FUERTE + BASE DÉBIL \implies SAL ÁCIDA
 - 3) ACIDO DÉBIL + BASE FUERTE \implies SAL BÁSICA
 - 4) ACIDO DÉBIL + BASE DÉBIL \implies Depende de cual de los dos sea más fuerte

En este caso tenemos que el **CARBONATO DE POTASIO**, procede del Ácido carbónico (débil) y del Hidróxido de potasio (fuerte) por lo que originará una **DISOLUCIÓN BÁSICA**.

En el otro caso, sucede lo contrario, el **BROMURO DE AMONIO**, procede del ácido bromhídrico

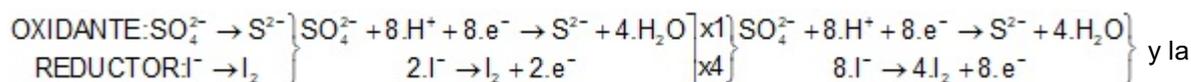
(fuerte) y del Hidróxido de amonio (débil) por lo que originará una **DISOLUCIÓN ÁCIDA**.

3. Cuando se añade ácido sulfúrico a una disolución de yoduro potásico, se detecta olor a ácido sulfhídrico, al mismo tiempo que se forma yodo molecular. Ajustar la reacción química que tiene lugar (método ion-electrón) e indicar el número de electrones transferidos en la reacción.

RESOLUCIÓN

La reacción completa que tiene lugar es: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KI} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Las semirreacciones del oxidante (ion sulfato: SO_4^{2-}) y reductor: (ion yoduro: I^-) son:



reacción iónica global será la suma de ambas, es decir: $\text{SO}_4^{2-} + 8.\text{H}^+ + 8.\text{I}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + 4.\text{I}_2 + 4.\text{H}_2\text{O}$, por lo que la reacción completa es: $5.\text{H}_2\text{SO}_4 + 8.\text{KI} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4.\text{I}_2 + 4.\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ y en ella, como puede verse, **se intercambian 8 electrones**.

4. Determinar a 25°C la solubilidad del hidróxido de magnesio en una disolución 0,1 M de nitrato de magnesio, ¿aumenta o disminuye su solubilidad?. Datos: K_s (hidróxido de magnesio) = $6,24 \cdot 10^{-12}$.

RESOLUCIÓN:

La disolución y posterior disociación del hidróxido de magnesio

$\text{Mg}(\text{OH})_2$	\rightleftharpoons	$\text{Mg}^{2+} +$	$2.\text{OH}^-$
c		---	---
c-s		s	2.s

Su producto de solubilidad: $K_{\text{PS}} = [\text{Mg}^{2+}].[\text{OH}^-]$;

Siendo "s" la solubilidad en agua pura:

$K_{\text{PS}} = (\text{s}).(2.\text{s})^2 = 4.\text{s}^3 \Rightarrow 6,24 \cdot 10^{-12} = 4.\text{s}^3$; $\text{s} = 1,16 \cdot 10^{-4}$, que será la solubilidad en agua pura

En este caso nos dicen que la disolución es 0,1 M en nitrato de potasio, ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), que al estar completamente disociada ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2.\text{NO}_3^-$) nos dará una concentración de iones Mg^{2+} igual a 0,1 M. Al sustituir este valor en la expresión del producto de solubilidad anterior, teniendo en cuenta que la concentración de iones Mg^{2+} será (0,1 + s), pero al ser "s" muy pequeña con relación a 0,1 ($\text{s} \ll 0,1$) podremos despreocuparla y así, nos quedará: $6,24 \cdot 10^{-12} = 0,1.4.\text{s}^2$, de donde $\text{s} = 4 \cdot 10^{-6}$, **que como vemos, es menor que en agua pura**.

5. a) Formular y nombrar un isómero de posición, un isómero de cadena y un isómero de función del compuesto 2-pentanona;
b) Indicar si el compuesto 2-bromo-2-clorobutano presenta isomería óptica.

RESOLUCIÓN

a)	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CO-CH-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CHO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
	2-pentanona	3-pentanona Isómero de posición	3-metil-2-butanona Isómero de cadena	Pentanal Isómero de función

b)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$	Sí presenta isomería óptica ya que el carbono nº 2 tiene sus cuatro enlaces unidos a radicales diferentes
----	--	---

Tema (1,5 puntos)

El amoníaco: síntesis y aplicaciones.

Ver pág 365 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)