

EXAMEN DE QUÍMICA INORGÁNICA DE CAMINOS Y O.PÚBLICAS 07/08

1. Calcular la energía reticular del fluoruro de calcio mediante la ecuación de Born-Landé y mediante un ciclo de Born-Haber, con ayuda de los datos siguientes y los datos del sistema periódico. Comparar ambos resultados.

Datos:

1 ^{er} Potencial Ionización Ca (g)	I_1	+587.61KJ/mol
2 ^o Potencial Ionización Ca (g)	I_2	+1138.35KJ/mol
Electroafinidad del fluor atómico(g)	EA	-332.31KJ/mol
Calor de sublimación del Ca(s)	S	+193KJ/mol
Energía de disociación del F ₂ (g)	D	+171.38.KJ/mol
Calor de formación del CaF ₂ (s)	ΔH_f	-3947.178KJ/mol
Constante de Madelung	A	5.03878
Coeficiente de Born	n	9
Permitividad en el vacío	ϵ_0	$8.854 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2$
Carga del electrón	e	$1.602 \cdot 10^{23} \text{ C}$
Número de Avogadro	N_A	$6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Equivalencia $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

2.a) Con ayuda de los datos del sistema periódico, calcular el momento bipolar experimental de las moléculas Br₂ y ICl.

b) Las sustancias de Br₂ y ICl, tienen prácticamente la misma masa molecular, pero el Br₂ funde a -7.2°C mientras que el ICl lo hace a 27.2°C. Explicar el motivo de dicha diferencia.

Datos:

$$q_e = 4.8 \cdot 10^{-10} \text{ ues} \cdot \text{cm} \quad 1D = 10^{-18} \text{ ues} \cdot \text{cm}$$

$$\text{Ecuación de Hannay-Smith: } \% \text{Cl} = 16(\Delta X) + 3.5(\Delta X)^2$$

3. Considerando la celda unidad del compuesto iónico KCl la representada en estas figuras, calcular:

- Calcular el factor de empaquetamiento atómico así como la densidad volumétrica en Kg/m³
- La densidad planar, del plano representado por la cara en Kg/m²
- La densidad lineal de la diagonal de la cara Kg/m

Tomar los datos necesarios del sistema periódico. Considerar que los iones de signo opuesto se tocan entre si.

Datos:

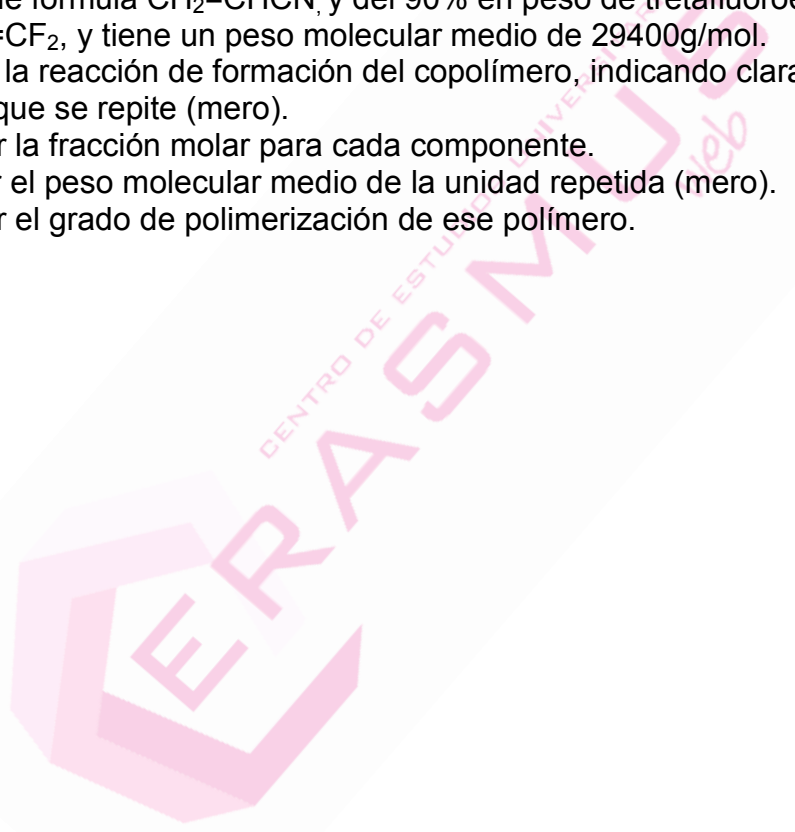
$$N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad 1g = 10^{-3} \text{ Kg} \quad 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

4. Una fundición gratificada contiene, entre otras, la fase FeC₃ en un 11.16%, a 722°C.

Se sabe que no es una fundición gris corriente, ni tampoco una fundición atruchada.

- Indicar de qué tipo de fundición se trata.
- Calcular el porcentaje de carbono de la fundición
- Calcular el porcentaje de fases y constituyentes a 722°C de dicha fundición.

5. Calcular la magnitud de los saltos observados en un diagrama TG (termogravimetría) para una muestra que contiene unos porcentajes en peso del 20% en sulfato de calcio dihidratado, del 60% en sulfato de calcio hemihidratado y del 20% en carbonato cálcico, cuando ésta se calienta hasta una temperatura de 1000°C.
6. Dados los potenciales Rédox $E^{\circ}(\text{Ni}^{+2}/\text{Ni})=-0.25\text{v}$, $E^{\circ}(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2})=-0.77\text{v}$:
- Indicar las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en ánodo, así como la reacción global.
 - Calcular el potencial de la pila en condiciones estándar.
 - calcular el potencial de la pila si las concentraciones de los iones son $[\text{Ni}^{+2}]=0.01\text{M}$, $[\text{Fe}^{+2}]=0.001\text{M}$, $[\text{Fe}^{+3}]=0.1\text{M}$.
7. Un copolímero acrilonitrilo/tetrafluoroetileno consta de un 10% en peso de acrilonitrilo, de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, y del 90% en peso de tetrafluoroetileno, de fórmula $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, y tiene un peso molecular medio de 29400g/mol.
- Escribir la reacción de formación del copolímero, indicando claramente la unidad que se repite (mero).
 - Calcular la fracción molar para cada componente.
 - Calcular el peso molecular medio de la unidad repetida (mero).
 - Calcular el grado de polimerización de ese polímero.



1. Calcular la energía reticular del fluoruro de calcio mediante la ecuación de Born-Landé y mediante un ciclo de Born-Haber, con ayuda de los datos siguientes y los datos del sistema periódico. Comparar ambos resultados.

Datos:

1 ^{er} Potencial Ionización Ca (g)	I_1	+587.61KJ/mol
2 ^o Potencial Ionización Ca (g)	I_2	+1138.35KJ/mol
Electroafinidad del fluor atómico(g)	EA	-332.31KJ/mol
Calor de sublimación del Ca(s)	S	+193KJ/mol
Energía de disociación del F ₂ (g)	D	+171.38.KJ/mol
Calor de formación del CaF ₂ (s)	ΔH_f	-3947.178KJ/mol
Constante de Madelung	A	5.03878
Coefficiente de Born	n	9
Permitividad en el vacío	ϵ_0	$8.854 \cdot 10^{-12} \text{kg}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^4 \text{A}^2$
Carga del electrón	e	$1.602 \cdot 10^{-23} \text{C}$
Número de Avogadro	N_A	$6.023 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$

Equivalencia $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

Se trata de la molécula CaF₂, según Born-Landé.

$$U = - \frac{N_A A Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 d} \cdot (1 - 1/n)$$

$d = \text{radio Ca}^{+2} + \text{radio F}^-$
radio Ca⁺²=0.99Å ; radio F⁻=1.33 Å

$$U = \frac{-6.023 \cdot 10^{23} \cdot 5.03878 \cdot 2 \cdot 1 \cdot (1.602 \cdot 10^{-23})^2}{4\pi (0.99 + 1.33)10^{-10} \cdot 8.854 \cdot 10^{-12}} \cdot (1 - 1/9)$$

$$U = -5364.18 \text{ kJ/mol} \cdot 1.98/8.314 \quad U = -1277.5 \text{ kcal/mol}$$

Según Born-Haber:



2.a) Con ayuda de los datos del sistema periódico, calcular el momento bipolar experimental de las moléculas Br₂ y ICl.

b) Las sustancias de Br₂ y ICl, tienen prácticamente la misma masa molecular, pero el Br₂ funde a -7.2°C mientras que el ICl lo hace a 27.2°C. Explicar el motivo de dicha diferencia.

Datos:

$$q_e = 4.8 \cdot 10^{-10} \text{ ues} \cdot \text{cm}$$

$$1D = 10^{-18} \text{ ues} \cdot \text{cm}$$

$$\text{Ecuación de Hannay-Smith: } \% \text{Cl} = 16(\Delta X) + 3.5(\Delta X)^2$$

La molécula de Br₂ se enlaza Br----Br donde el momento dipolar $\mu = 0$, molécula polar.

La molécula de ICl se enlaza I-----Cl donde el momento bipolar $\mu \neq 0$, molécula apolar.

Las electronegatividades son:

$X_{Br} = 2.1$ para la molécula de Br_2 $\Delta X = 0$, luego $\%Cl = 0$, luego $\mu = 0$.

$X_{Cl} = 3$

$X_I = 2.5$ para la molécula de ICl $\Delta X = 0.5$, luego $\%Cl = 8.875\%$.

Para calcular la μ_t usamos $\mu_t = q \cdot d$.

El radio del I^- es 1.33 \AA y el radio del Cl^- es 0.99 \AA .

$$\mu_t = 4.8 \cdot 10^{-10} \cdot (1.33 + 0.99) \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-18} = 11.136 \text{ D}$$

Para calcular μ_{exp} usamos $\mu_{exp} = (\%Cl \cdot \mu_t) / 100$, luego:

$$\mu_{exp} = (8.875 \cdot 11.136) / 100 = 0.988 \text{ D}$$

La diferencia se debe a los enlaces intermoleculares de Van der Waals y a la presencia de puentes de hidrogeno.

3. Considerando la celda unidad del compuesto iónico KCl la representada en estas figuras, calcular:

- Calcular el factor de empaquetamiento atómico así como la densidad volumétrica en Kg/m^3
- La densidad planar, del plano representado por la cara en Kg/m^2
- La densidad lineal de la diagonal de la cara Kg/m

Tomar los datos necesarios del sistema periódico. Considerar que los iones de signo opuesto se tocan entre si.

Datos:

$$N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ Kg}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

a)

El factor de empaquetamiento atómico, APF:

El radio del Cl^- es de $1.81 \text{ \AA} = 1.81 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

El peso molecular del Cl^- es 35.45 u.m.a , luego el peso de un átomo de Cl es $35.45 / N_A = 5.887 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$

El radio del K^+ es de $1.33 \text{ \AA} = 1.33 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

El peso molecular del K^+ es 39.102 u.m.a , luego el peso de un átomo de K^+ es $39.102 / N_A = 6.4921 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$

Dentro de la celda hay 4 átomos de cloro y 4 átomos de potasio.

El volumen de la celda que tiene por arista "a" es a^3 .

La arista es la suma de 2 radios de K^+ y 2 radios de Cl^- . Por lo que la arista mide $a = 6.28 \cdot 10^{-10} \text{ m}$; con lo que el volumen de la celda, $a^3 = 2.476710^{-28} \text{ m}^3$.

$$T=724^{\circ}\text{C} \quad \text{Fe}_\gamma(0.8\%C)=X\%, \quad \text{Fe}_3\text{C}(6.67\%C)=11.16\% \cdot X; \\ X=95.71\%$$

$$\text{Fe}_\alpha(0.025\%C) \\ \text{Graf}(100\%C)$$

Se trata de una fundición que a 724°C tiene 95.71% de austenita eutectoide y 4.29% de grafito.

$$\begin{array}{ccc} \text{Ж} & \text{-----} & \text{Ж} \\ 0.8 & \text{-----} & 100 \end{array} \quad \begin{array}{l} \% \text{Fe}_\gamma(0.8\%C) = ((100-X)/(100-0.8)) \cdot 100 = 95.71\% \\ X = 5.06\%C \end{array}$$

c) Fases y constituyentes a 722°C

$$\begin{array}{ccc} 724^{\circ}\text{C} & & \\ & \text{Fe}_\gamma(0.8\%C)=95.71\% & \\ & \text{Grafito}(100\%C)=4.29\% & \\ & | \text{-----} | \text{-----} | & \\ 722^{\circ}\text{C} & \text{Fe}_\alpha(0.025\%C) & \text{Fe}_3\text{C}(6.67\%C) \end{array}$$

$$\text{Grafito}(100\%C)=4.29\%$$

$$\text{Fe}_\alpha(0.025\%C) = ((6.67-0.8)/(6.67-0.025)) \cdot 95.71 = 84.55\% \\ \text{Fe}_3\text{C}(6.67\%C) = ((0.8-0.025)/(6.67-0.025)) \cdot 95.71 = 11.16\%$$

El porcentaje restante corresponde al grafito, $\text{Grafito}(100\%C)=4.29\%$
Estas tres serian las fases.

Los constituyentes son:
Perlita 95.71% y grafito 4.29%.

5. Calcular la magnitud de los saltos observados en un diagrama TG (termogravimetría) para una muestra que contiene unos porcentajes en peso del 20% en sulfato de calcio dihidratado, del 60% en sulfato de calcio hemihidratado y del 20% en carbonato cálcico, cuando ésta se calienta hasta una temperatura de 1000°C .

$$20\% \text{ Dihidratado } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \square \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + 3/2\text{H}_2\text{O} \quad M_r(\text{Dih})=172\text{uma} \\ 20\text{g} \square \text{m} / M_r \square 0.11628\text{mol} \square \square \square 0.11628\text{mol} \square \square 0.17442\text{mol}$$

$$60\% \text{ Dihidratado } \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} \square \text{CaSO}_4 + 1/2\text{H}_2\text{O} \quad M_r(\text{Hemih})=145\text{uma} \\ 60\text{g} \square \text{m} / M_r \square 0.41397\text{mol} + 0.11628\text{mol} \square \square \square 0.26514\text{mol}$$

$$20\% \text{ Carbonato cálcico } \text{CaCO}_3 \square \text{CaO} + \text{CO}_2 \\ M_r(\text{Carbonato})=100\text{uma} \\ 20\text{g} \square \text{m} / M_r \square 0.2\text{mol} \square \square \square \square \square 0.2\text{mol}$$

El primer salto corresponde a la pérdida de agua al pasar del dihidrato al hemidrato, como partíamos de 100g, si obtenemos 0.17442mol de H_2O , multiplicando por su peso molecular (18) se obtienen 3.13956 g, con lo que la pérdida del agua que se desprende en forma de vapor es de 3.139%.

El segundo salto corresponde a la pérdida de agua al pasar del hemidrato al sulfato seco, como partíamos de 100g, si obtenemos 0.26514mol de H₂O, multiplicando por su peso molecular (18) se obtienen 4.77 g, con lo que la pérdida del agua que se desprende en forma de vapor es de 4.77%.

El tercer salto corresponde a la pérdida de dióxido de carbono al pasar del carbonato al óxido carbónico, como partíamos de 100g, si obtenemos 0.2mol de CO₂, multiplicando por su peso molecular (44) se obtienen 8.8 g, con lo que la pérdida del CO₂ que se desprende en forma de gas es de 8.8%.

6. Dados los potenciales Redox $E^{\circ}(\text{Ni}^{+2}/\text{Ni})=-0.25\text{v}$, $E^{\circ}(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2})=-0.77\text{v}$:
- Indicar las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en ánodo, así como la reacción global.
 - Calcular el potencial de la pila en condiciones estándar.
 - calcular el portencial de la pila si las concentraciones de los ions son v $[\text{Ni}^{+2}]=0.01\text{M}$, $[\text{Fe}^{+2}]=0.001\text{M}$, $[\text{Fe}^{+3}]=0.1\text{M}$.

- a)
- Por tener mayor potencial de reducción el par del Ni, este par se escribe en el sentido de la reducción, produciéndose en el cátodo y conservando su valor de E° .
- Por tener menor potencial de reducción el par del Fe, este par se escribe en el sentido de la oxidación, produciéndose en el ánodo y modificando el signo de su valor de E° .

Quedando la REDOX:



- b)

- c)

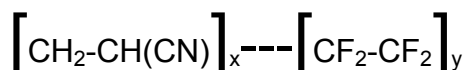
Ecuación de Nerst $\Delta E = \Delta E^{\circ} - (0.059/n)\log K$

$$K = \frac{[\text{Ni}^{+2}] \cdot [\text{Fe}^{+2}]^2}{[\text{Fe}^{+3}]^2}; \quad \Delta E = 1.02 - (0.059/2)\log ((0.01) \cdot (0.001)^2) / (0.1)^2; \quad \Delta E = 1.197\text{v}.$$

7. Un copolímero acrilonitrilo/tetrafluoroetileno consta de un 10% en peso de acrilonitrilo, de fórmula CH₂=CHCN, y del 90% en peso de tetrafluoroetileno, de fórmula CF₂=CF₂, y tiene un peso molecular medio de 29400g/mol.

- Escribir la reacción de formación del copolímero, indicando claramente la unidad que se repite (mero).
- Calcular la fracción molar para cada componente.
- Calcular el peso molecular medio de la unidad repetida (mero).
- Calcular el grado de polimerización de ese polímero.

- a)



b)

si partimos de 100g:

$M_r(\text{CH}_2=\text{CHCN})=53\text{uma}$ del que tendríamos 10g.
 $M_r(\text{CF}_2=\text{CF}_2)=100\text{uma}$ del que tendríamos 90g.

moles de A= $10/53=0.18867$ mol
moles de B= $90/100=0.9$ mol
moles totales= 1.08867

 $X_i=n_i/n_t$

$X_A=0.18867/1.08867=0.173$
 $X_B=0.9/1.08867=0.827$

c)

$$M_{r_{\text{rep}}}=\sum X_i \cdot M_{r_i}$$

$$M_{r_{\text{rep}}}=0.173 \cdot 53 + 0.827 \cdot 100$$

$$M_{r_{\text{rep}}}=91.87\text{g/mol}$$

d)

$$GP=(M_{r_{\text{polimero}}})/(M_{r_{\text{repetida}}})$$

$$GP=29400/91.87$$

$$GP=320.$$

Fuente: enunciados correspondientes a exámenes de diferentes años de la Universidad Politécnica de Valencia.