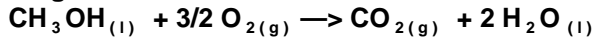


Problema (3,5 puntos)

Si en una pila de combustible sustituimos el hidrógeno por metanol, se tiene una pila que produce la reacción global:



- A) Escribir las semirreacciones de oxidación y de reducción que tienen lugar en ambos electrodos de la pila
- B) Calcule la ΔG° de la reacción y el voltaje de la pila en condiciones estándar
- C) Calcule el rendimiento teórico de la pila y los kWh producidos por kmol de metanol consumido en condiciones normales.

DATOS

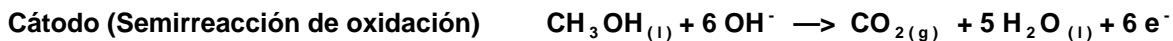
Compuesto	ΔH° (kJ/mol)	ΔS (J/mol.°K)
$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$	-238,66	126,8
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,14
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,51	213,64
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-285,83	69,91

1 kWh = 3,6.10⁶ J

1 F = 96485 Culombios

RESOLUCIÓN

A) Las reacciones que tienen lugar en los electrodos de la pila son:



Y la reacción global de la pila, que nos la dan, la obtenemos multiplicando la primera por 3, para igualar el número de electrones y sumando ambas: $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + 3/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

B) Para calcular el potencial de la pila hemos de tener en cuenta su relación con ΔG° , que es: $\Delta G^\circ = -n.E^\circ.F$, donde n = nº de electrones intercambiados en la reacción (en este caso: 6), E° es el potencial de la pila y F = Faraday = 96485 Culombios. No obstante hemos de determinar previamente el valor de ΔG° , el cual se calcula por medio de la ecuación fundamental de la termodinámica : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ$

Los valores de estas dos variables ΔH° y ΔS° los deducimos a partir de los datos que nos ofrecen ya que en ambos casos se trata de variables de estado, por lo que para ambas se cumple que:

$$\Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta H^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H^\circ_{\text{REACTIVOS}} \implies \Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta H^\circ_{\text{CO}_2} + 2 \cdot \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}} - 3/2 \Delta H^\circ_{\text{O}_2}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = -393,51 + 2 \cdot (-285,83) - (-238,66) = -726,51 \text{ kJ} ; \Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = -726510 \text{ Julios}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta S^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S^\circ_{\text{REACTIVOS}} \implies \Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta S^\circ_{\text{CO}_2} + 2 \cdot \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta S^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}} - 3/2 \Delta S^\circ_{\text{O}_2}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = 213,64 + 2 \cdot 69,91 - 126,80 - 3/2 \cdot 205,14 ; \Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = -81,05 \text{ Julios/°K}$$

Y por tanto: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ = -726510 - 298 \cdot (-81,05) ; \Delta G^\circ = -702357,1 \text{ Julios/mol}$

Con este dato, calculamos ya el potencial, que es: $\Delta G^\circ = -n.E^\circ.F$; $-702357,1 = -6.96485.E^\circ$, de donde obtenemos el valor del potencial, que es **E° = 1,21 Voltios**

C) El rendimiento teórico de la pila lo determinamos teniendo en cuenta que el "trabajo útil" corresponde al valor

de ΔG° , mientras que la energía total viene dada por ΔH° , por lo que el rendimiento será: $R = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} \cdot 100$

donde al sustituir: $R = \frac{-702357,1}{-726510} \cdot 100 = \mathbf{96,67\%}$

El trabajo total producido por cada Kmol será: ; $\Delta G^0_{\text{Kmol}} = -702357,1 \text{ Julios/mol} \cdot 1000 \text{ moles}$;

$$\Delta G^0_{\text{Kmol}} = -702357100 \text{ Julios} = -7,02 \cdot 10^8 \text{ Julios} = \frac{7,02 \cdot 10^8}{3,6 \cdot 10^6} = \mathbf{195 \text{ kWh/Kmol}}$$

PREGUNTAS (4 puntos). Debe elegir contestar a 4 de las 5 propuestas)

Pregunta 1)

El cloro y el nitrógeno, únicamente forman un compuesto estable, que es el tricloruro de nitrógeno, en tanto que el cloro y el fósforo pueden formar dos compuestos estables. ¿Cuales son?. Justifique cual es la causa

RESOLUCIÓN

La configuración electrónica del Nitrógeno es: $1s^2 2s^2 2p^3 \implies 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ dando lugar a la formación de un híbrido sp^3 con un orbital lleno y otros tres orbitales semilenos, con los cuales puede formar enlaces con tres átomos de Cloro.

Por su parte, la configuración electrónica del fósforo es:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \implies 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$, originando también un híbrido sp^3 con un orbital lleno y otros tres orbitales semilenos, con los cuales puede formar enlaces con tres átomos de Cloro.

En este caso, el compuesto formado es el **TRICLORURO DE FÓSFORO: P Cl₃**

No obstante, en el caso del fósforo, en el tercer nivel electrónico existen también orbitales "d", aunque sin electrones (en el caso del Nitrógeno, su capa electrónica más externa, la 2, no tiene orbitales "d"), pero que en ocasiones sí pueden intervenir en el enlace cuando uno de los dos electrones del orbital 3s salta hasta un orbital 3d, cuya configuración electrónica será: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^1$ formándose un híbrido sp^3d : con cinco orbitales semilenos y por tanto capaces de formar enlaces con el Cloro. El compuesto formado en este caso será el **PENTACLORURO DE FÓSFORO: P Cl₅**

Pregunta 2)

Para las siguientes especies ¿Cuales de ellas se comportan como ácidos y cuales lo harán como bases: Cl⁻ ; Fe³⁺ ; H₃O⁺ ; NH₃ ; NH₄⁺ y SH⁻

RESOLUCIÓN

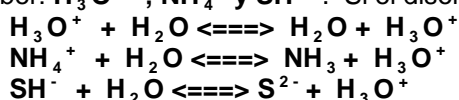
El los dos primeros casos vamos a tener presente la teoría ácido-base de Lewis: "Un ácido es cualquier sustancia, radical o ion capaz de aceptar pares de electrones", mientras que una base "es cualquier sustancia, radical o ion capaz de ceder pares de electrones".

Por tanto, el ion **Cl⁻** es un ion muy estable que no es capaz de aceptar electrones por tener completa su envoltura electrónica, pero tampoco tiene tendencia a ceder sus electrones de la última capa, por lo que tampoco se comportará como base.

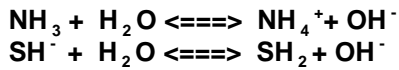
El catión **Fe³⁺** no tiene tendencia a ceder más electrones, por lo que no se comportará como base, pero sí puede aceptar pares de electrones, por lo que se comportará como un ácido de Lewis.

Para el resto de los casos, su acidez o basicidad la podemos explicar por medio de la teoría ácido-base de Brønsted: "Un ácido es cualquier sustancia, radical o ion capaz de ceder protones al disolvente", mientras que una base "es cualquier sustancia, radical o ion capaz de aceptar protones del disolvente"

Por tanto, se comportarán como ácidos aquellos que contengan protones susceptibles de ser cedidos, a saber: **H₃O⁺ ; NH₄⁺ y SH⁻**. Si el disolvente fuera el agua, sus reacciones serían:



Mientras que los que se comportarán como bases son **NH₃ y SH⁻**, pues ambos son capaces de aceptar protones. Si el disolvente fuera el agua, sus reacciones serían:



Donde, como vemos, el SH^- se comporta como ácido y como base, es, pues, una sustancia anfótera

Pregunta 3)

¿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

Pregunta 4)

El gas natural: describa brevemente su origen, composición y principales aplicaciones

Pregunta 5)

Para un proceso químico, defina los siguientes términos: reactivo limitante, Producto secundario y grado de conversión. Ilústrello si es posible con un ejemplo

TEMAS (2,5 puntos) Debe elegir contestar a 1 de los 2 que se proponen

- 1 - Relación entre la constante de equilibrio y la FEM. Ecuación de Nernst
- 2 - Prevención y control de la corrosión metálica