

**EXAMEN Febrero 2006 (1ª SEMANA). QUÍMICA APLICADA A LA INGENIERÍA (Especialidades Mecánico y Electrónica Industrial)**

**NO SE PERMITE NINGÚN TIPO DE MATERIAL ADICIONAL (ÚNICAMENTE SE PERMITE CALCULADORA NO PROGRAMABLE)**

**PROBLEMA (3,5 puntos)**

Para la electrolisis del cloruro sódico fundido, en continuo, se emplea un célula electrolítica Downs con cátodo de hierro y ánodo de carbón, la temperatura del baño es de 800°C y emplea una corriente continua con un potencial de 7,0 v. Se pide:

- 1º) Ajustar las reacciones que tienen lugar sobre los electrodos y la reacción global.
- 2º) Calcular el valor del potencial necesario en condiciones estándar para que se produzca la reacción ¿Cual es el valor de la sobretensión en la célula respecto al potencial estándar y cual es su función ?
- 3º) Calcular la intensidad de corriente necesaria para obtener 1 tn/día de sodio, considerando que el rendimiento en corriente es del 85% y el volumen en m<sup>3</sup>/día, en C.N. de cloro obtenido en las mismas condiciones.
- 4º) ¿Cuál es la densidad de corriente en la célula si la superficie total de los electrodos es de 2 m<sup>2</sup> ?

DATOS: F = 96485 C ; V<sub>molar</sub> = 22,4 L/mol en CN ; Masas atómicas de Na y Cl : 23,0 y 35,5 g/mol. Potenciales estándar de reducción del sodio y del cloro: E<sup>0</sup><sub>Na</sub> = - 2,71 v. y E<sup>0</sup><sub>Cl</sub> = 1,36 v. respectivamente.

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

- 1) Calcular el volumen de ácido clorhídrico del 52,5 % en peso, densidad 1,083 g/ml, que se necesitan para preparar 5L de disolución del ácido 2N. (Masas atómicas del H y Cl: 1,0 y 35,5 g/mol).
- 2) Explicar razonadamente porque los metales son dúctiles y maleables, conductores de la electricidad y tienen dureza variable, en tanto que los compuestos iónicos son duros, frágiles y aislantes.
- 3) Debido a los problemas de toxicidad que presenta el Plomo, no es aconsejable la unión directa entre las tuberías de plomo y cobre, justifique la causa e indique como podría evitar el problema. (E<sup>0</sup><sub>Pb</sub> = - 0,13 v y E<sup>0</sup><sub>Cu</sub> = 0,34 v).
- 4) ¿Qué ecuación relaciona las funciones termodinámicas: ΔG<sup>0</sup>; ΔH<sup>0</sup> y ΔS<sup>0</sup> y la temperatura (T)? que permite predecir si una reacción es o no espontánea. Ponga un ejemplo característico.
- 5) Ponga un ejemplo de un plástico poliolefínico, represente su estructura e indique que materia prima se emplea para obtener el monómero.

**TEMAS (2,5 puntos) Debe elegir contestar solo a 1 de los dos temas propuestos**

- 1) Propiedades Periódicas.
- 2) Métodos de síntesis industrial del Ácido sulfúrico.

---

---

## SOLUCIONES

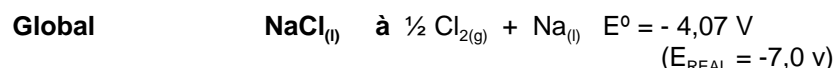
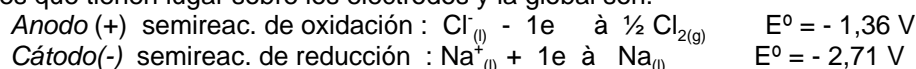
Para la electrolisis del cloruro sódico fundido, en continuo, se emplea un célula electrolítica Downs con cátodo de hierro y ánodo de carbón, la temperatura del baño es de 800°C y emplea una corriente continua con un potencial de 7,0 v. Se pide:

- 1º) Ajustar las reacciones que tienen lugar sobre los electrodos y la reacción global.
- 2º) Calcular el valor del potencial necesario en condiciones estándar para que se produzca la reacción ¿Cual es el valor de la sobretensión en la célula respecto al potencial estándar y cual es su función ?
- 3º) Calcular la intensidad de corriente necesaria para obtener 1 tn/día de sodio, considerando que el rendimiento en corriente es del 85% y el volumen en m<sup>3</sup>/día, en C.N. de cloro obtenido en las mismas condiciones.
- 4º) ¿Cuál es la densidad de corriente en la célula si la superficie total de los electrodos es de 2 m<sup>2</sup> ?

DATOS: F = 96485 C ; V<sub>molar</sub> = 22,4 L/mol en CN ; Masas atómicas de Na y Cl : 23,0 y 35,5 g/mol. Potenciales estándar de reducción del sodio y del cloro: E<sup>0</sup><sub>Na</sub> = - 2,71 v. y E<sup>0</sup><sub>Cl</sub> = 1,36 v. respectivamente.

**SOLUCIÓN**

1- Las reacciones que tienen lugar sobre los electrodos y la global son:



El valor del potencial en condiciones estándar se calcula en función de los potenciales estándar de las dos

semirreacciones:

$$E^0_{\text{reacción}} = - (E^0_{(+)} - E^0_{(-)}) = - [1,36 - (- 2,71)] = - 4,07 \text{ v}$$

El signo negativo indica que debe aplicarse energía en forma de corriente eléctrica. La sobretensión es la diferencia entre el potencial aplicado (-7 V) y el teórico (-4,07 v) :

$$E_{\text{sobr.}} = -7,0 - (- 4,07) = -2,93 \text{ v.}$$

Se emplea en vencer la conductividad del baño electrolítico y la de polarización sobre los electrodos como consecuencia de la descarga de los iones.

Aplicamos la ley de Faraday. En efecto:  $\frac{g \cdot v}{Pm} = \frac{I \cdot t}{96485}$  ;  $I = \frac{g \cdot v \cdot 96485}{t \cdot Pm}$

donde I Intensidad de la corriente aplicada en Amperios

g: gramos de sodio obtenidos

v: valencia del sodio, que es 1

t: tiempo: 1 día = 24.3600 s

Pm: Peso molecular del sodio: 23

Y así:  $I = \frac{10^6 \cdot 1 \cdot 96485}{24 \cdot 3600 \cdot 23} = 48553,24 \text{ A}$  en el caso que el rendimiento de la corriente fuera del 100%

Pero como el rendimiento en corriente es del 85% , esta intensidad será el 85% de la intensidad real aplicada, por lo que:  $I_{\text{REAL}} = 48553,24 \cdot \frac{100}{85} = 57121,5 \text{ A}$

Por otra parte, por cada mol de sodio se libera ½ de Cloro, de acuerdo con la reacción que tiene lugar, así:

Nº moles de sodio =  $\frac{10^6}{23} = 43478,26$  moles de sodio , por lo que el número de moles de cloro que se obtendrán es: Nº moles de  $\text{Cl}_2 = \frac{1}{2} \cdot 43478,26 = 21739,13$  moles de cloro que se obtienen

El volumen ocupado en C.N. es:  $22,4 \cdot 21739,13 = 486956,52$  litros = **486,96 m<sup>3</sup> de Cl<sub>2</sub> se obtendrán**

4) La densidad de corriente es igual a  $d = \frac{I}{s} = \frac{57121,5 \text{ A}}{2 \text{ m}^2}$  ; **d = 28560,75 A/m<sup>2</sup>**

---

---

## PREGUNTAS

### PREGUNTA 1

**Calcular el volumen de ácido clorhídrico de densidad 1,083 g/mL y del 52,5% de riqueza en peso necesario para preparar 5 litros de disolución de concentración 2N.**

### RESOLUCIÓN

Hemos de calcular en primer lugar la cantidad de HCl (soluto) que hay en los 5 Litros de la disolución 2N, para lo cual partimos de la definición de Normalidad, teniendo en cuenta que, para el HCl su peso molecular es:

$$Pm = 35,5 + 1 = 36,5$$

$$N = \frac{g_s \cdot V}{Pm \cdot \text{litro}_{\text{disoluc}}}; 2 = \frac{g_s \cdot 5}{36,5 \cdot 5}; g_s = 365,0 \text{ gramos de HCl}$$
 y estos 365 gramos hemos de

tomarlos de la disolución de la que se dispone, la cual tiene un 52,5% de riqueza, por lo que:

$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ g}_{\text{DISOLUCION}} \text{ ---- } 52,5 \text{ g de soluto HCl} \\ X \text{ ---- } 365 \text{ g de soluto HCl} \end{array} \right\} X = 695,24 \text{ g de la disolucion inicial que se necesitan}$$

y, dado que su densidad es 1,083, el volumen de esa disolución inicial que es necesario será:

$$d = \frac{m}{V}; 1,083 = \frac{695,24}{V}; V = 642,0 \text{ ml son necesarios}$$

---

### PREGUNTA 2

**Explicar razonadamente porque los metales son dúctiles y maleables, conductores de la electricidad y tienen dureza variable, en tanto que los compuestos iónicos son duros, frágiles y aislantes.**

**SOLUCIÓN:**

La causa del comportamiento diferente entre los compuestos iónicos y los metales estriba en el tipo de enlace. En el primer caso el enlace entre las especies (cationes y aniones) que forman el compuesto es de tipo electrostático, el enlace es fuerte y se originan estructuras sólidas duras y rígidas ya que los iones están fijos, por ello son aislantes y frágiles, sin embargo cuando se funden o se disuelven se comportan como conductores de 2ª especie (conductividad por iones) al quedar libres los iones.

En el caso de los metales, el enlace entre los restos positivos del metal, que son los átomos del metal que han perdido sus electrones de valencia, se realiza por deslocalización de estos electrones entre los restos positivos del metal. Un metal es "Un conjunto restos positivos sumergidos en un mar de electrones". A la temperatura ordinaria el enlace es fuerte, por lo que forman estructuras sólidas, salvo el mercurio. El enlace no es rígido, por lo tanto son dúctiles y maleables, son de dureza variable dependiendo de la fortaleza del enlace, y por supuesto son conductores de 1ª especie debido a la movilidad de los electrones.

### PREGUNTA 3

**Debido a los problemas de toxicidad que presenta el Plomo, no es aconsejable la unión directa entre las tuberías de plomo y cobre, justifique la causa e indique como podría evitar el problema. ( $E^{\circ}_{Pb} = -0,13 \text{ v}$  y  $E^{\circ}_{Cu} = 0,34 \text{ v}$ ).**

**SOLUCIÓN:**

El plomo se comporta como *anódico* respecto al cobre ya que su potencial estándar de reducción es más bajo, como consecuencia si en condiciones húmedas existe un contacto directo entre los metales y el plomo sufre una (oxidación) corrosión electroquímica. Además como consecuencia de la oxidación se producen iones  $Pb^{2+}$ , que son tóxicos, por lo que dichas uniones no son en absoluto recomendable en tuberías para la conducción de agua potable. El problema se puede evitar colocando una pieza aislante, puede ser de plástico, para separar las unión entre los dos metales.

### PREGUNTA 4

**¿Qué ecuación relaciona las funciones termodinámicas:  $\Delta G^{\circ}$ ;  $\Delta H^{\circ}$  y  $\Delta S^{\circ}$  y la temperatura (T)? que permite predecir si una reacción es o no espontánea. Ponga un ejemplo característico**

**SOLUCIÓN:**

La ecuación termodinámica que relaciona las funciones que se indican, es la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{que en condiciones estándar sería: } \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}$$

En unas determinadas condiciones, para una reacción:  $A + B \rightarrow C + D$ , sea espontánea en el sentido en que está escrita, se ha de cumplir que  $\Delta G < 0$ , pero si lo que ocurre es que  $\Delta G > 0$ , la reacción no se produce, sino que tiene lugar espontáneamente la reacción contraria y si  $\Delta G = 0$ , la reacción está en equilibrio. Dado que a su vez  $\Delta G$  depende de  $\Delta H$ , de  $\Delta S$  y de la temperatura T, podemos resumir la influencia de estas variables en el siguiente cuadro:

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Tipo
< 0	> 0	< 0	Proceso espontáneo
< 0	< 0	< 0 a T baja > 0 a T alta	Proceso espontáneo Proceso no espontáneo
> 0	< 0	> 0	Proceso no espontáneo
> 0	> 0	< 0 a T baja > 0 a T alta	Proceso no espontáneo Proceso espontáneo

### Pregunta 5

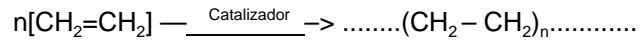
**Ponga un ejemplo de un plástico poliolefínico, represente su estructura e indique que materia prima se emplea**

**para obtener el monómero.**

SOLUCIÓN:

Un plástico poliolefínico de interés industrial es, por ejemplo, el **polietileno**.

Es un polímero de adición cuyo monómero de partida es el etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ). Su síntesis industrial se basa en una reacción adición del monómero en presencia de un catalizador. Presenta un estructura lineal. La reacción de síntesis la podemos representar:



La obtención industrial del monómero se consigue mediante craqueo térmico ( $500\text{-}900^\circ\text{C}$ ) de fracciones de petróleo (Nafta)

