

ÚNICAMENTE SE PERMITE EL USO DE CALCULADORA NO PROGRAMABLE

Problema (3,5 puntos)

En un proceso en continuo de fabricación de yeso hemihidratado, se introducen en un horno, 0,5 t/h de mineral de selenita (sulfato cálcico dihidratado) del 85% de riqueza, con un 10% de humedad y otro 5% de materia inerte, que se calienta exteriormente a la temperatura adecuada.

- 1) ¿ Escriba la reacción en que se basa el proceso. ¿ Cual es la variación de energía libre estándar de la reacción, demuestre que en estas condiciones la reacción no es espontánea?
- 2) Cual sería la temperatura mínima para que la reacción sea termodinámicamente posible.
- 3) Calcule los flujos másicos en kg/h de sólidos y de gases que salen del horno y la pureza del yeso hemihidratado considerando que los inertes forman parte del sólido.

DATOS: Los valores de ΔH° y ΔS° , de la selenita, del yeso hemihidratado y del agua, son respectivamente: - 2023 kJ/mol y 194 J/mol K; -1577 kJ/mol y 130 J/mol K; y -286 kJ/mol y 70 J/mol K. Estos valores no varían apreciablemente con la temperatura. Masas atómicas del H; O; S y Ca: 1,0; 16,0; 32,0 y 40,0 g/mol.

RESOLUCIÓN

La reacción de deshidratación de la selenita es: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$

Para calcular el valor de ΔG° , hemos de utilizar la ecuación fundamental de la termodinámica :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

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:

$$\Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta H^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H^\circ_{\text{REACTIVOS}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = - 1577 + 3/2 \cdot (- 286) - (- 2023) = + 17 \text{ KJ} ; \Delta H^\circ_{\text{REACCION}} = + 17000 \text{ Julios}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = \Delta S^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S^\circ_{\text{REACTIVOS}}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = 130 + 3/2 \cdot 70 - 194 ; \Delta S^\circ_{\text{REACCION}} = + 41 \text{ Julios}^\circ\text{K}$$

Y por tanto: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = + 17000 - 298 \cdot 41 ; \Delta G^\circ = + 4782 \text{ Julios/mol}$

Por lo que como $\Delta G^\circ > 0$ la reacción no es termodinámicamente posible (espontánea)

- B)** Para que la reacción fuera espontánea en esas condiciones debería cumplirse que $\Delta G^\circ < 0$, por lo que será espontánea para cualquier temperatura superior a aquella en la cual $\Delta G^\circ = 0$, por tanto, tendremos:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ ; 0 = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ ; 0 = + 17000 - T \cdot 41 ; \Rightarrow T = 414,6^\circ\text{K} = 141,6^\circ\text{C}, \text{ por lo que la reacción es espontánea para } T > 414,6^\circ\text{K} = 141,6^\circ\text{C}$$

- C)** Para calcular los flujos másicos de salida hemos de tener en cuenta que en el horno solamente entra el mineral (500 Kg/h) el cual se descompone y sale en forma de gas (vapor de agua) tanto la humedad que lleva como el agua procedente de la reacción de descomposición de la selenita, mientras que en forma sólida salen el yeso hemihidratado y las impurezas que llevaba el mineral. Tanto el yeso que sale como el agua procedente de la reacción las obtenemos a partir de la estequiometría de la reacción, que es:

	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} +$	$\frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$
Cantidades estequiométricas	1 mol = 172 g	1 mol = 145 g	3/2 mol = 27 g
Cantidades reaccionantes	425 Kg	X	Y

$$\text{De donde: } X = \frac{425 \cdot 145}{172} = 358,29 \text{ Kg de yeso que se obtiene}$$

$$Y = \frac{425 \cdot 27}{172} = 66,71 \text{ Kg de agua que se obtienen en la reacción}$$

Mineral de entrada 500 Kg/h
Selenita (85%) = 425 Kg/h Humedad (10%) = 50 Kg/h Inertes (5%) = 25 Kg/h

Productos que salen	
SÓLIDOS	GASES: Vapor de agua
Yeso = 358,29 Kg/h	De la humedad = 50,00 Kg/h
Inertes = 25 Kg/h	De la reacción = 66,71 Kg/h
TOTAL SÓLIDOS: 383,29 Kg/h	TOTAL GASES: 116,71 Kg/h

Por tanto la pureza del yeso obtenido es: $\% \text{ pureza} = \frac{358,29}{383,29} \cdot 100 = 93,48\% \text{ de pureza}$

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

Pregunta 1)

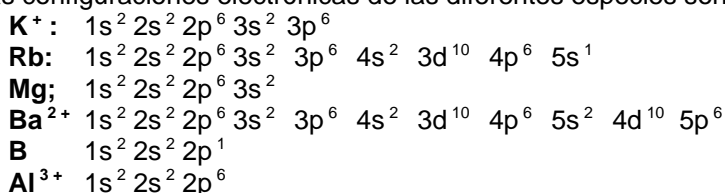
Ordenar según energías de ionización creciente las dos series de las siguientes especies. Justifique la respuesta:

- a) K^+ ; Rb ; Mg ; Ba^{2+} ; B y Al^{3+}
 b) F^- ; O ; S^{2-} ; C ; N^{3-} y B^{3-}

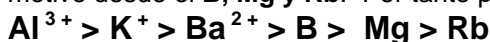
RESOLUCIÓN

La energía de ionización aumenta en la tabla periódica al desplazarse de abajo hacia arriba en los grupos debido a que disminuye el tamaño de los átomos, mientras que en los periodos disminuye al desplazarnos hacia la derecha debido al aumento del número atómico.

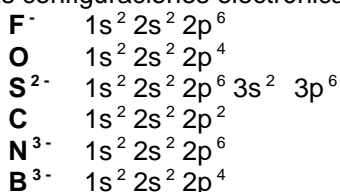
a) Las configuraciones electrónicas de las diferentes especies son



Los tres iones: Al^{3+} , K^+ y Ba^{2+} tienen la configuración de los gases nobles, por lo que serán los que tengan mayor su energía de ionización, en este orden debido al tamaño (el Al^{3+} tiene solamente 2 capas electrónicas, el K^+ 3 y el Ba^{2+} 5). El resto de los átomos esta energía de ionización disminuirá por el mismo motivo desde el B , Mg y Rb . Por tanto para esta serie el orden en sus energías de ionización será el siguiente:

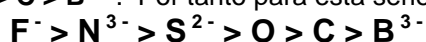


a) Las configuraciones electrónicas de las diferentes especies son



Los tres iones: F^- , N^{3-} y S^{2-} tienen la configuración de los gases nobles, por lo que serán los que tengan mayor su energía de ionización, en este orden debido al tamaño (el F^- tiene solamente 2 capas electrónicas al igual que el N^{3-} , pero su n^0 atómico es mayor, mientras que el S^{2-} tiene 3 capas).

Para el resto, vemos que todos ellos tienen el mismo número de capas electrónicas y ninguno de ellos tiene completa la última, por lo que el valor de su energía de ionización dependerá de su número atómico, es decir, $O > C > B^{3-}$. Por tanto para esta serie el orden en sus energías de ionización será el siguiente:



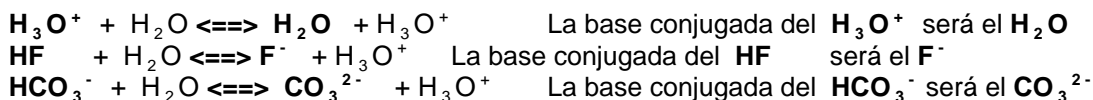
Pregunta 2)

Indique la base o el ácido conjugado, en solución acuosa, de las siguientes especies: Escriba en cada caso, la reacción ácido base correspondiente: H₃O⁺; b) NH₃; c) Cl⁻; d) B³⁺; e) BI₃; f) NO₃⁻; g) HF; h) HCO₃⁻

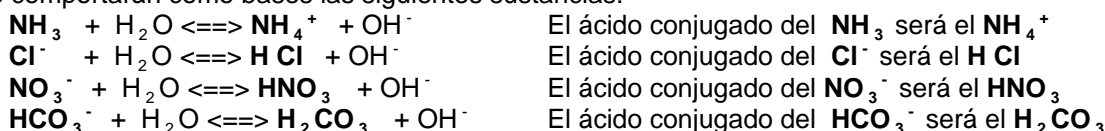
RESOLUCIÓN

El concepto de ácido y base conjugado procede de la teoría ácido-base de Brønsted, que define los ácidos como "aquellas sustancias que son capaces de ceder protones al disolvente", mientras que las bases serán "aquellas sustancias capaces de aceptar protones del disolvente", teniendo en cuenta estas definiciones,

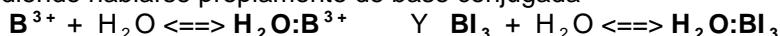
Se comportarán como ácidos las siguientes sustancias:



Se comportarán como bases las siguientes sustancias:



En los casos del B^{3+} y del BI_3 hemos de tener en cuenta la teoría ácido-base de Lewis, que define los ácidos como aquellas sustancias capaces de aceptar pares de electrones. En este caso ambos se comportarán como ácidos ya que el átomo de B tiene defecto de electrones y es capaz, por tanto, de aceptar el par de electrones solitarios que tiene el oxígeno del agua formando un compuesto de adición (ion o compuesto hidratado) no pudiendo hablarse propiamente de base conjugada



Pregunta 3)

Que 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 3)

Calcular la solubilidad en mol/L de una sal A_3B_2 , poco soluble en agua, cuyo producto de solubilidad es $K_p = 1,08 \cdot 10^{-23}$.

RESOLUCIÓN

La reacción de disolución y posterior disociación de esa sal es:

$(\text{A}_3\text{B}_2)_{\text{SÓLIDO}} \rightleftharpoons (\text{A}_3\text{B}_2)_{\text{DISUELTO}} \rightleftharpoons 3\text{A}^{2+} + 2\text{B}^{3-}$ en la cual la cantidad de sal disuelta sin disociar es prácticamente constante mientras exista sal sólida. Así, llamando "s" a la solubilidad (n^{a} de moles de sal disueltas y disociadas, podemos escribir el equilibrio de disociación

	$(\text{A}_3\text{B}_2)_{\text{SÓLIDO}} \rightleftharpoons$	3A^{2+} +	2B^{3-}
Inicial	a	---	---
En equilibrio	a	3.s	2.s

La expresión de la constante del producto de solubilidad es:

$$K_p = [\text{A}^{2+}]^3 \cdot [\text{B}^{3-}]^2$$

Al sustituir, podemos determinar el valor de la solubilidad "s": $1,08 \cdot 10^{-23} = (3.s)^3 \cdot (2.s)^2$; $1,08 \cdot 10^{-23} = 108.s^5$
de donde **$s = 10^{-5} \text{ mol/L}$**

Pregunta 5)

¿ En qué consiste el proceso de aprovechamiento del petróleo denominado "craqueo térmico"? . Indique los productos que se obtienen y su aplicación industrial.

Temas (2,5 puntos). Debe contestar únicamente uno de los siguientes temas

- 1) Relación entre la constante de equilibrio y la FEM. Ecuación de Nernst
- 2) Metalurgia del aluminio.