

SOLUCIONES

Problema (3,5 puntos)

Para la obtención industrial del ácido clorhídrico se introducen en una retorta: 100 kg de NaCl y X kg de una disolución acuosa de H_2SO_4 del 60% en peso y se calienta a unos 300°C. Como consecuencia de la reacción se desprende el HCl junto con el agua del H_2SO_4 en forma de una corriente de gaseosa (G), y queda un residuo sólido (S), este residuo tiene la siguiente composición: 6% de NaHSO₄; 92% Na₂SO₄ y 2% de NaCl que no ha reaccionado. Se pide:

- 1) Reacciones que se producen en la retorta.
- 2) Los kg de residuo de la retorta (R,)
- 3) Los kg (X) de H_2SO_4 necesarios
- 4) Los kg de HCl gaseoso producidos
- 5) La concentración en % en peso de la disolución acuosa de HCl, obtenida por condensación de la fase gaseosa. Datos: Masas atómicas del H; O; Na; S y Cl: 1,0; 16,0 ;23,0; 32,0 y 35,5 g/mol

Preguntas (4 puntos). Debe contestar únicamente 4 preguntas de las cinco que se proponen

- 1ª) El número de protones del núcleo del isótopo más estable de un elemento X, es: P=82, Se pide: a) Su configuración electrónica, b) Su electrón diferenciador y los números cuánticos principal (n) y secundario (l) del dicho electrón diferenciador c) El número de electrones de valencia y las valencias o números de oxidación más probables de X; d) El grupo y periodo del SP a que pertenece y e) Si es un conductor o es un aislante de la corriente eléctrica.
- 2ª) El grado de disociación de una disolución 0,1M de ácido acético en agua vale: $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-2}$. ¿ Qué concentración de HCl en agua produciría el mismo pH y cual sería su valor?. Nota: El HCl en agua está totalmente disociado.
- 3ª) Desde un punto de vista termodinámico una reacción química está en equilibrio cuando se cumple:
 - 1) $\Delta H + T\Delta S > 0$
 - 2) $\Delta H - T\Delta S < 0$
 - 3) $\Delta G < 0$
 - 4) $\Delta H = T\Delta S$
- 4ª) Indique que metales de los que se citan a continuación pueden emplearse como electrodo de sacrificio para prevenir la corrosión de una estructura de acero. Los potenciales normales de reducción, son: Cu ($E^\circ = 0,34v$); Pb ($E^\circ = -0,13v$); Mg ($E^\circ = -2,38v$); Fe ($E^\circ = -0,41v$) y Ni ($E^\circ = -0,23v$). Razone la respuesta.
- 5ª) Completar y ajustar las reacciones sucesivas, indicando cuales son los compuestos desconocidos, en la síntesis de dos productos de aplicación industrial siguientes:

1) a) $CaCO_{3(s)} \rightarrow X_{(s)} + Y_{(g)}$	2) a) $C(s) + H_2O_{(v)} \rightarrow CO_{(g)} + T_{(g)}$
b) $X_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Z(S)$	b) $CO_{(g)} + H_2O_{(v)} \rightarrow T_{(g)} + P_{(g)}$

Temas (2,5 puntos). Debe contestar únicamente a 1 tema de los dos que se proponen

1. Velocidad de reacción y temperatura : Ecuación de Arrhenius
2. Metalurgia: Etapas del proceso de obtención de metales

PROBLEMA

Para la obtención industrial del ácido clorhídrico se introducen en una retorta: 100 kg de NaCl y X kg de una disolución acuosa de H_2SO_4 del 60% en peso y se calienta a unos 300°C. Como consecuencia de la reacción se desprende el HCl junto con el agua del H_2SO_4 en forma de una corriente de gaseosa (G), y queda un residuo sólido (S), este residuo tiene la siguiente composición: 6% de NaHSO₄; 92% Na₂SO₄ y 2% de NaCl que no ha reaccionado. Se pide:

- 1) Reacciones que se producen en la retorta.
- 2) Los kg de residuo de la retorta (R,)
- 3) Los kg (X) de H_2SO_4 necesarios
- 4) Los kg de HCl gaseoso producidos
- 5) La concentración en % en peso de la disolución acuosa de HCl, obtenida por condensación de la fase gaseosa. Datos: Masas atómicas del H; O; Na; S y Cl: 1,0; 16,0 ;23,0; 32,0 y 35,5 g/mol

RESOLUCIÓN

A) Las reacciones que tienen lugar en la retorta son:



B) Al igual que los demás problemas de estequiometría, lo abordaremos realizando un balance de materia para el total de los reactivos así como para cada uno de los elementos que intervienen en el proceso, en el cual además de la reacción anteriormente citada hemos de tener en cuenta que existe también el agua

que acompaña al ácido sulfúrico en la disolución inicial utilizada, y que, además, parte del NaCl queda sin reaccionar. En el caso concreto de este problema, el balance de materia lo haremos solamente con el Na, Cl, S y agua pues hemos de calcular 4 incógnitas solamente.

Las cantidades de cada elemento que habrá en una determinada cantidad del compuesto, las deducimos a partir de su peso molecular, así, en el caso del NaHSO_4 , cuyo peso molecular es 142, tenemos que en 142 g del mismo hay 23 g de Na, 1 g de H, 32 g de S y 64 g de O.

Por ello, el proceso completo con las sustancias que forman parte de los reactivos y productos son:

Reactivos	Productos
$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Las cantidades que se introducen en la retorta (REACTIVOS) son:

- 100 Kg de NaCl	en los que habrá:	$\text{Na: } 100 \cdot \frac{23}{58,5} = 39,316 \text{ Kg de Na}$ $\text{Cl: } 100 \cdot \frac{35,5}{58,5} = 60,684 \text{ Kg de ClNa}$
------------------	-------------------	--

X Kg de la disolución de H_2SO_4 al 60%	en los que habrá:	$\text{H}_2\text{SO}_4: (0,60 \cdot \mathbf{X}) \text{ Kg H}_2\text{SO}_4$ y en éstos: hay $\frac{32}{98} \cdot (0,60 \cdot \mathbf{X}) \text{ Kg de S}$ $\text{H}_2\text{O}: (0,40 \cdot \mathbf{X}) \text{ Kg de H}_2\text{O}$
--	-------------------	--

En este caso determinamos la cantidad de azufre que hay en el ácido sulfúrico introducido ya que este elemento es el que está presente tanto en el NaHSO_4 como en el Na_2SO_4 obtenidos como subproductos de la reacción, y será con las cantidades de este elemento con las que realizaremos los cálculos del balance de materia.

Los productos obtenidos hemos de agruparlos según que formen parte de la corriente gaseosa (HCl y H_2O vapor) o del residuo sólido ($\text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$)

Corriente gaseosa	estará formada por:	\mathbf{Y} Kg de HCl , en los que hay: $\left[\frac{35,5}{36,5} \mathbf{Y} \right]$ Kg de Cl \mathbf{Z} Kg de vapor de agua
-------------------	---------------------	--

V Kg de un residuo sólido	formado por:	2% de $\text{NaCl} = 0,02 \cdot \mathbf{V}$ Kg de NaCl y en ellos hay:	$\text{Na: } \left[\frac{23}{58,5} \cdot (0,02 \mathbf{V}) \right]$ Kg de Na $\text{Cl: } \left[\frac{35,5}{58,5} \cdot (0,02 \mathbf{V}) \right]$ Kg de Cl
		6% de $\text{NaHSO}_4 = 0,06 \cdot \mathbf{V}$ Kg de NaHSO_4 y en ellos hay:	$\text{Na: } \left[\frac{23}{120} \cdot (0,06 \mathbf{V}) \right]$ Kg de Na $\text{S: } \left[\frac{32}{120} \cdot (0,06 \mathbf{V}) \right]$ Kg de S
		92% de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,92 \cdot \mathbf{V}$ Kg de Na_2SO_4 y en ellos hay:	$\text{Na: } \left[\frac{46}{142} \cdot (0,92 \mathbf{V}) \right]$ Kg de Na $\text{S: } \left[\frac{32}{142} \cdot (0,92 \mathbf{V}) \right]$ Kg de S

Y con estos datos, planteamos los correspondientes balances de materia para los elementos Na, Cl, S y para el H_2O :

$$\left. \begin{aligned}
 \text{Na} &\Rightarrow 39,316 = \frac{23}{58,5} \cdot 0,02V + \frac{23}{120} \cdot 0,06V + \frac{46}{142} \cdot 0,92V \\
 \text{Cl} &\Rightarrow 60,684 = \frac{35,5}{36,5} Y + \frac{35,5}{58,5} \cdot 0,02V \\
 \text{H}_2\text{O} &\Rightarrow 0,40X = Z \\
 \text{S} &\Rightarrow \frac{32}{98} \cdot 0,60X = \frac{32}{120} \cdot 0,06V + \frac{32}{142} \cdot 0,92V
 \end{aligned} \right\} \begin{aligned}
 39,316 &= 0,00786V + 0,0115V + 0,298V \\
 60,684 &= 0,973Y + 0,0121V \\
 0,40X &= Z \\
 0,196X &= 0,016V + 0,207V
 \end{aligned}$$

y al resolver este sistema, tenemos:

$$39,316 = 0,317V \Rightarrow V = \frac{39,316}{0,317} = \mathbf{123,885 \text{ Kg de residuo s\u00f3lido}}$$

$$60,684 = 0,973Y + 0,0121 \cdot 123,885 \Rightarrow Y = \frac{60,684 - 0,0121 \cdot 123,885}{0,973} = \mathbf{60,827 \text{ Kg de H Cl}}$$

$$0,196X = 123,885 \cdot (0,016 + 0,207) \Rightarrow X = \frac{123,885 \cdot (0,016 + 0,207)}{0,196}$$

$$\mathbf{X = 140,950 \text{ Kg de la disoluci\u00f3n de H}_2\text{SO}_4}$$

$$Z = 0,40 \cdot 140,950 = \mathbf{56,380 \text{ Kg de H}_2\text{O}}$$

La concentraci\u00f3n de la disoluci\u00f3n de H Cl obtenida se determina teniendo en cuenta que estar\u00e1 formada por 60,827 Kg de H Cl y 56,380 Kg de H₂O, por lo que:

$$\% \text{ de H Cl} = \frac{60,827}{60,827 + 56,380} \cdot 100 = \mathbf{51,90 \% \text{ de H Cl}}$$

CUESTIONES

1^a - El n\u00famero de protones del n\u00facleo del is\u00f3topo m\u00e1s estable de un elemento X, es: P=82, Se pide:

- Su configuraci\u00f3n electr\u00f3nica,
- Su electr\u00f3n diferenciador y los n\u00fameros cu\u00e1nticos principal (n) y secundario (l) del dicho electr\u00f3n diferenciador
- El n\u00famero de electrones de valencia y las valencias o n\u00fameros de oxidaci\u00f3n m\u00e1s probables de X;
- El grupo y periodo del SP a que pertenece y
- Si es un conductor o es un aislante de la corriente el\u00e9ctrica.

RESOLUCI\u00d3N

- Si tiene 82 protones en el n\u00facleo, se trata del elemento con n\u00famero at\u00f3mico 82, y tendr\u00e1 tambi\u00e9n 82 electrones, por lo que su configuraci\u00f3n electr\u00f3nica ser\u00e1:

$$\mathbf{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2}$$
- El electr\u00f3n diferenciador es el \u00faltimo electr\u00f3n que entra a formar parte de la configuraci\u00f3n (es el que diferencia a este elemento del inmediatamente anterior), por lo que ser\u00e1 el segundo del subnivel $\mathbf{6p^2}$, y sus dos primeros n\u00fameros cu\u00e1nticos son: N\u00b0 cu\u00e1ntico principal: $\mathbf{6}$
N\u00b0 cu\u00e1ntico secundario: $\mathbf{p \Rightarrow 1}$
- Los electrones de valencia son los de la capa o nivel m\u00e1s externo y los del \u00faltimo subnivel que se est\u00e1 llenando; en este caso coinciden, por lo que los electrones de valencia ser\u00e1n los de la capa 6: $\mathbf{6s^2 6p^2}$, por lo que los n\u00fameros de oxidaci\u00f3n m\u00e1s probables ser\u00e1n +2 y +4
- Se encontrar\u00e1 en el $\mathbf{6^\circ \text{ periodo}}$ (6 es el n\u00famero cu\u00e1ntico mayor que aparece en su configuraci\u00f3n) y puesto que el \u00faltimo electr\u00f3n es el p^2 , se encontrar\u00e1 en el 2\u00b0 grupo de los p: $\mathbf{\text{Grupo 4B \u00f3 14}}$
- Al encontrarse en el grupo 14 (o 4B), aunque en la parte inferior del mismo, tendr\u00e1 caracter\u00edsticas de semimetal, por lo que no ser\u00e1 un buen conductor de la electricidad, pero tampoco un buen aislante (se trata del Plomo)

2^a - El grado de disociaci\u00f3n de una disoluci\u00f3n 0,1M de \u00e1cido ac\u00e9tico en agua vale: $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-2}$. \u00bfQu\u00e9 concentraci\u00f3n de HCl en agua producir\u00eda el mismo pH y cual ser\u00eda su valor?. Nota: El HCl en agua est\u00e1 totalmente disociado.

RESOLUCIÓN

El grado de disociación nos indica la proporción del ác. Acético que se encuentra disociada, por lo que en este caso, la cantidad disociada será:

$$\text{Cantidad disociada: } x = 0,1 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} = 1,2 \cdot 10^{-3}.$$

El equilibrio de disociación para el ácido acético es:

	HAc	<====>	H ⁺ +	Ac ⁻
Inicial	0,1		---	---
En equilibrio	0,1-1,2·10 ⁻³		1,2·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\lg 1,2 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,92$$

Por tanto, la concentración de HCl que produciría el mismo pH será aquella que aporte a la disolución la misma concentración de protones, por lo que si tenemos en cuenta el equilibrio de disociación del HCl, y que éste es un ácido fuerte, por lo que está completamente disociado, tendremos que la concentración inicial de dicho ácido ha de ser igual a la concentración final de protones:

	HCl	<====>	H ⁺ +	Cl ⁻
Inicial	1,2·10 ⁻³		---	---
En equilibrio	---		1,2·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³

3^a - Desde un punto de vista termodinámico una reacción química está en equilibrio cuando se cumple:

- 1) $\Delta H + T\Delta S > 0$
- 2) $\Delta H - T\Delta S < 0$
- 3) $\Delta G < 0$
- 4) $\Delta H = T\Delta S$

RESOLUCIÓN

La condición termodinámica de equilibrio es: $\Delta G = 0$, por lo que teniendo en cuenta la expresión que nos define el valor de la Energía libre de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, para que una reacción química se encuentre en equilibrio ha de cumplirse que: $0 = \Delta H - T\Delta S$, y por tanto: $\Delta H = T\Delta S$, que es la opción 4.

4^o - Indique que metales de los que se citan a continuación pueden emplearse como electrodo de sacrificio para prevenir la corrosión de una estructura de acero. Los potenciales normales de reducción, son: Cu (E° = 0,34v); Pb (E° = -0,13v); Mg (E° = -2,38v); Fe (E° = -0,41v) y Ni (E° = -0,23v). Razone la respuesta.

RESOLUCIÓN

Un electrodo de sacrificio es útil cuando se oxide antes que aquello que tenga que proteger. En este caso, dado que ha de servir como protector de una estructura de acero, debemos elegir un electrodo que se oxide antes que el Hierro, por lo que debe ser un electrodo con un potencial normal de reducción menor que el del Hierro, que es: $E^\circ = -0,41\text{v}$.

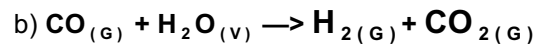
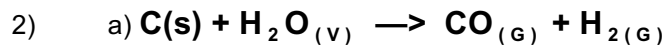
En este caso solamente el Mg cumple esta condición, ya que su potencial de reducción es $E^\circ = -2,38\text{v}$, por lo que será el que se debe emplear.

5^o - Completar y ajustar las reacciones sucesivas, indicando cuales son los compuestos desconocidos, en la síntesis de dos productos de aplicación industrial siguientes:

- 1) a) $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{X}_{(s)} + \text{Y}_{(g)}$
- b) $\text{X}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Z}_{(s)}$
- 2) a) $\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{T}_{(g)}$
- b) $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightarrow \text{T}_{(g)} + \text{P}_{(g)}$

RESOLUCIÓN

- 1) a) $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$
- b) $\text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_{2(s)}$



Temas

1. Velocidad de reacción y temperatura : Ecuación de Arrhenius. Ver pág. 165 del texto
 2. Metalurgia: Etapas del proceso de obtención de metales. Ver pág 423 del texto
-

El texto recomendado es: QUÍMICA APLICADA A LA INGENIERÍA. Caselles, M.J., Gómez, M.R., Molero, M y Sardá, J. Unidades Didácticas de la UNED. Madrid-2004