

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA Septiembre 2010 - Reserva

Grado en Ingeniería Eléctrica

TEORÍA: [1/3 DE LA PUNTUACIÓN TOTAL]

(Conteste únicamente a una de las dos preguntas que se formulan. Si contesta a las dos, solo se le calificará la que se propone en primer lugar)

a) **Entalpías estándar de formación** (Ver página 245 del texto recomendado)

b) **Metalurgia del aluminio** (Ver página 449 y siguientes del texto recomendado)

CUESTIONES: [1/3 DE LA PUNTUACIÓN TOTAL]

1. Completar y ajustar por el método del ion electrón la reacción entre los ácidos nítrico y sulfhídrico, para dar azufre y óxido de nitrógeno (II).
2. Formular y nombrar todos los isómeros posibles, de cadena y de posición, de fórmula C_6H_{14} y establecer el número de átomos de carbono primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios que haya en cada isómero.
3. Calcular el número de toneladas diarias de aluminio que podrán obtenerse de 60 cubas electrolíticas con una mezcla en fusión de óxido de aluminio y criolita (Na_3AlF_6) si cada cuba funciona con una intensidad de 12000 A y el rendimiento catódico de la corriente es del 75%.
4. A una disolución que contiene 10 g de ion plomo y 10 mg de ion bario por litro, se le añade lentamente ácido sulfúrico diluido hasta comienzo de la precipitación. Deducir razonadamente quién precipita primero.
5. ¿Cuál es la diferencia, en cuanto a distribución de densidad electrónica, entre un orbital de enlace ó enlazante y otro antienlazante? Ponga un ejemplo sencillo.

PROBLEMA [1/3 DE LA PUNTUACIÓN TOTAL]

Un recipiente de volumen V L, que está a $-266^\circ C$ y a 3 atm de presión, contiene una mezcla de gases en equilibrio que se compone de 2 moles de pentacloruro de fósforo, 2 moles de tricloruro de fósforo y 2 moles de cloro. Posteriormente se introduce una cierta cantidad de cloro, manteniendo constantes la presión y la temperatura, hasta que el volumen de equilibrio es 2V L. Se desea saber:

- a) El volumen V del recipiente.
- b) El valor de las constantes K, y K, en el equilibrio.
- e) El número de moles de cloro añadidos.

Datos globales necesarios para resolver algunas cuestiones y el problema.

Masas atómicas (g/at-g): Al: 26,98; Pb: 207,20; Ba: 137,34;

Productos de solubilidad de los sulfatos de plomo y bario: $2,3 \cdot 10^{-8}$ y 10^{-10} respectivamente.

AVISO: Las prácticas deben aprobarse con anterioridad o simultáneamente al curso en que supere la parte teórica. Aquellos alumnos que tengan aprobadas o convalidadas las prácticas con anterioridad, deberán hacerlo constar en sus Pruebas Presenciales indicando, junto a sus datos, el año y Centro Asociado en donde realizaron las mismas.

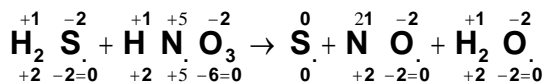
SOLUCIONES

CUESTIONES:

1. **Completar y ajustar por el método del ion electrón la reacción entre los ácidos nítrico y sulfhídrico, para dar azufre y óxido de nitrógeno (II).**

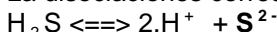
RESOLUCIÓN

Los números de oxidación de los elementos que intervienen en esta reacción son:



en ella vemos que cambia su número de oxidación el S (pasa de S^{-2} a S^0) y el N (pasa de N^{+5} a N^{+2})

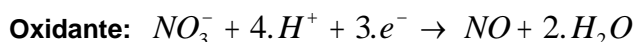
La disociaciones correspondientes a las sustancias disociables son:



$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$, por lo que la reacción, escrita con las sustancias ya disociadas, es:

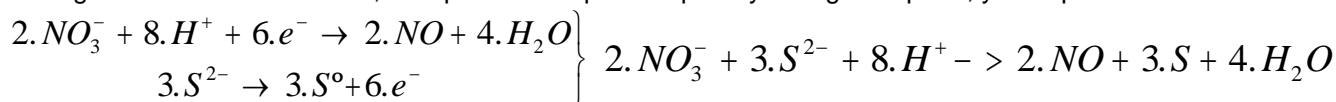


Las semirreacciones correspondientes al oxidante y al reductor son: $\left\{ \begin{array}{l} NO_3^- \rightarrow NO \\ S^{2-} \rightarrow S^0 \end{array} \right.$, las cuales hay que ajustar:

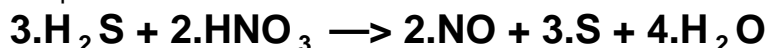




Para igualar el n° de electrones, multiplicamos la primera por 2 y la segunda por 3, y nos quedará:



y por lo tanto la reacción completa es:



2. Formular y nombrar todos los isómeros posibles, de cadena y de posición, de fórmula C_6H_{14} y establecer el número de átomos de carbono primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios que haya en cada isómero.

Fórmula	Nombre	C(1°)	C(2°)	C(3°)	C(4°)
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Hexano	2	4	0	0
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	2-metilpentano	3	2	1	0
$\begin{array}{c} CH_3-CH_2-CH-CH_2-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	3-metilpentano	3	2	1	0
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_2-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	2,2-dimetilbutano	4	1	0	1
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH-CH_2-CH_3 \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	2,3-dimetilbutano	4	0	2	0

3. Calcular el número de toneladas diarias de aluminio que podrán obtenerse de 60 cubas electrolíticas con una mezcla en fusión de óxido de aluminio y criolita (Na_3AlF_6) si cada cuba funciona con una intensidad de 12000 A y el rendimiento catódico de la corriente es del 75%.

RESOLUCIÓN

Hemos de aplicar la Ley de Faraday:

$$N^{\circ} \text{ equivalentes de electricidad} = N^{\circ} \text{ equivalentes liberados}$$

$$\frac{I \cdot t}{96596} = \frac{g_{DEPOSITADOS} \cdot \nu}{Pm}$$

Si el rendimiento catódico de la corriente es del 75%, quiere decir que el 75% de la electricidad se emplea en la deposición del Aluminio:

$$N^{\circ} \text{ equivalentes de electricidad} = \frac{12000 \cdot 24 \cdot 3600}{96496} = \mathbf{10744,5 \text{ equivalentes de electricidad}}$$

$$N^{\circ} \text{ equivalentes de Aluminio (el 75 de los anteriores): } \frac{75}{100} \cdot 10744,5 = \mathbf{8058,36 \text{ equivalentes depositados de Aluminio en cada cuba}}$$

Aluminio en cada cuba

La reacción de reducción del Aluminio que tiene lugar es: $Al^{3+} + 3.e^- \rightarrow Al^0$

$$\text{y por tanto según la Ley de Faraday: } 8058,36 = \frac{g_{DEPOSITADOS} \cdot 3}{26,98} ;$$

$$g_{\text{DEPOSITADOS}} = 72471,56 \text{ gramos de Aluminio depositados en cada cuba}$$

Puesto que se dispone de una batería de 60 cubas, la cantidad total de aluminio depositada es:

$$60 \cdot 72471,56 = 4348293,8 \text{ g} = \mathbf{4,35 \text{ Toneladas diarias depositadas}}$$

4. A una disolución que contiene 10 g de ion plomo y 10 mg de ion bario por litro, se le añade lentamente ácido sulfúrico diluido hasta comienzo de la precipitación. Deducir razonadamente quién precipita primero.

RESOLUCIÓN

Comenzará a precipitar primero aquel que, de acuerdo con la expresión de su constante del producto de solubilidad para esa disolución, necesite una menor concentración de iones sulfato

Las concentraciones de los dos iones, expresadas en mol/L son:

$[Pb^{2+}] = \frac{10}{207,201} = 4,83 \cdot 10^{-2} \text{ Molar}$	$[Ba^{2+}] = \frac{0,01}{137,341} = 7,28 \cdot 10^{-5} \text{ Molar}$
---	---

Las disociaciones de ambas sales en disolución acuosa y sus respectivos Kps son:

$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ $Kps = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$	$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$ $Kps = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$
---	---

Y a partir de ambas, determinamos la concentración de ion sulfato con la cual empezará a precipitar cada una de las dos sales, que es:

$2,3 \cdot 10^{-8} = 4,83 \cdot 10^{-2} \cdot [SO_4^{2-}]$ $[SO_4^{2-}] = \frac{2,3 \cdot 10^{-8}}{4,83 \cdot 10^{-2}} = 4,76 \cdot 10^{-7} \text{ Molar}$	$10^{-10} = 7,28 \cdot 10^{-5} \cdot [SO_4^{2-}]$ $[SO_4^{2-}] = \frac{10^{-10}}{7,28 \cdot 10^{-5}} = 1,37 \cdot 10^{-6} \text{ Molar}$
--	--

Por tanto, comenzará a precipitar antes el Sulfato de plomo(II) ya que necesita menor concentración de iones sulfato

5. ¿Cuál es la diferencia, en cuanto a distribución de densidad electrónica, entre un orbital de enlace ó enlazante y otro antienlazante? Ponga un ejemplo sencillo.

(Ver páginas 102 y 103 del texto recomendado)

PROBLEMA

Un recipiente de volumen V L, que está a -266°C y a 3 atm de presión, contiene una mezcla de gases en equilibrio que se compone de 2 moles de pentacloruro de fósforo, 2 moles de tricloruro de fósforo y 2 moles de cloro. Posteriormente se introduce una cierta cantidad de cloro, manteniendo constantes la presión y la temperatura, hasta que el volumen de equilibrio es 2V L. Se desea saber:

- El volumen V del recipiente.
- El valor de las constantes K, y K, en el equilibrio.
- El número de moles de cloro añadidos.

(La temperatura que se indica es de -266°C , debe ser un dato erróneo, ya a esa temperatura las tres especies estarán en forma sólida, por lo que vamos a tomar como temperatura $+266^\circ\text{C}$)

RESOLUCIÓN

A) El volumen inicial del recipiente se calcula aplicando la ecuación general de los gases al número total de moles que tenemos:

$$P.V = n.R.T ; 3.V = (2+2+2).0,082.(273+266) ; \mathbf{V = 88,40 \text{ Litros}}$$

B) Las constantes de equilibrio las determinamos a partir de la reacción de equilibrio

	$P Cl_5$	\rightleftharpoons	$P Cl_3 +$	Cl_2
Moles en equilibrio	2		2	2

La expresión de la constante K_c es: $K_c = \frac{[PCl_3].[Cl_2]}{[PCl_5]}$, la cual aplicada a las cantidades que tenemos:

$$K_c = \frac{\frac{2}{88,40} \cdot \frac{2}{88,40}}{\frac{2}{88,40}} ; \mathbf{K_c = 0,0226}$$

valores de ambas constantes: $K_p = K_c.(R.T)^{\Delta n} ; K_p = 0,0226.(0,082.539)^{1+1-1} ; \mathbf{K_p = 1,00}$

Cuando se introduce más cloro, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda hasta que se vuelva a restablecer el equilibrio,

	$P Cl_5$	\rightleftharpoons	$P Cl_3 +$	Cl_2	Siendo: $n = N^0$ moles de Cl introducidas $x = N^0$ moles de Cloro que reaccionan
Moles iniciales	2		2	2+n	
Moles en equilibrio	2+x		2-x	2+n-x	

La constante de equilibrio, si tenemos en cuenta que el volumen se duplica: $V = 2.V_i = 2.88,40 = 176,8 \text{ L}$, es

$$0,0226 = \frac{\frac{2-x}{176,8} \cdot \frac{2+n-x}{176,8}}{\frac{2+x}{176,8}}$$

Y además, teniendo en cuenta que conocemos las condiciones de P y T, además del volumen, podemos aplicarle la ecuación general de los gases para determinar el n° total de moles:

$$P.V = n_{TOTAL}.R.T \implies 3.176,8 = (2+x + 2-x + 2+n-x).0,082.539 ; \mathbf{6 + n - x = \frac{3.176,8}{0,082.539} ; 6+n-x = 12}$$

por lo que podemos resolver el sistema de ecuaciones para determinar "n" y "x":

$$0,0226 = \frac{\frac{2-x}{176,8} \cdot \frac{2+n-x}{176,8}}{\frac{2+x}{176,8}} \left. \begin{array}{l} \implies 0,0226 = \frac{(2-x).(2+n-x)}{176,8.(2+x)} \\ n = 6+x \end{array} \right\} 0,0226 = \frac{(2-x).(2+6+x-x)}{176,8.(2+x)} \text{ y de}$$

ahí: $0,0226.176,8.(2+x) = (2-x).8 \implies 8 - 4.x = 16 - 8x$ de donde: $\mathbf{x = 2 \text{ moles de } Cl_2 \text{ que reaccionan}}$

por lo que el número de moles de cloro añadidos es: $n = 6 + x = 6 + 2 = \mathbf{8 \text{ moles de } Cl_2 \text{ añadidos}}$