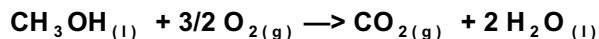


FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA (I. ELÉCTRICA) - 2017- Febrero-1ª sem. -

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

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$1 \text{ F} = 96485 \text{ Culombios}$$

CUESTIONES (5,0 puntos)

- 1ª - ¿Porque no existen elementos de transición en segundo y el tercer periodo del Sistema Periódico de los elementos ?
2ª.-Qué concentración debería tener una disolución acuosa de un ácido monoprótico, genéricamente HA, cuya constante de ionización es $K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$, para tener el mismo pH que una disolución acuosa de ácido clorhídrico 10^{-2} M.
3ª.- Escribir las reacciones, si se producen, cuando se disuelven en agua los siguientes compuestos: dióxido de carbono; amoníaco; metano; dióxido de azufre; nitrógeno y óxido de calcio. Indique en cada caso, si se produce un cambio de pH del agua y cuál es la causa?. Justifique adecuadamente la respuesta.
4ª.- A temperaturas bajas la reducción de un óxido metálico a metal produce principalmente CO_2 , en tanto que a temperaturas elevadas el proceso de reducción conduce principalmente a CO. ¿A qué temperatura se produce el cambio?

Datos:

Producto	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (j/mol. K)
C_s	0	6
CO	-111	198
CO_2	-394	214

- 5ª.- Ponga un ejemplo de un plástico poliolefínico, represente su estructura e indique el monómero que se emplea para obtener el polímero.

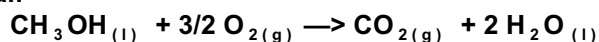
TEMA (1,5 PUNTOS)

Cobre. Fuentes, métodos de obtención. Propiedades y aplicaciones. Metalurgia del cobre. Compuestos de interés industrial.

SOLUCIONES

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

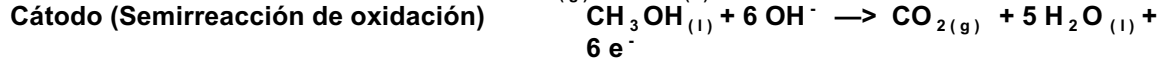
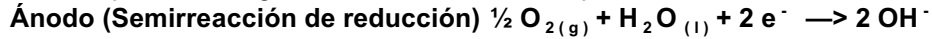
Compuesto	ΔH° (kJ/mol)	ΔS (J/mol. $^\circ$ K)
$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$	-238,66	126,8
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,14
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,51	213,64
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-285,83	69,91

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$1 \text{ F} = 96485 \text{ Culombios}$$

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: $\Delta G^\circ = -n \cdot E^\circ \cdot F$, donde $n = n^\circ$ de electrones intercambiados en la reacción (en este caso: 6), E° es el potencial de la pila y $F = \text{Faraday} = 96485 \text{ Culombios}$. No obstante hemos de determinar previamente el valor de ΔG° , el cual se calcula por medio de la ecuación fundamental de la termodinámica: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$

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:

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

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

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

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

Y por tanto: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -726510 - 298 \cdot (-81,05); \Delta G^\circ = -702357,1$

Julios/mol

Con este dato, calculamos ya el potencial, que es: $\Delta G^\circ = -n \cdot E^\circ \cdot F; -702357,1 = -6 \cdot 96485 \cdot E^\circ$, de donde obtenemos el valor del potencial, que es **$E^\circ = 1,21 \text{ Voltios}$**

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:

$$R = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} \cdot 100 \text{ donde al sustituir: } R = \frac{-702357,1}{-726510} \cdot 100 = 96,67\%$$

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

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

CUESTIONES (5,0 puntos)

1ª.- ¿ Por que no existen elementos de transición en segundo y el tercer periodo del Sistema Periódico de los elementos ?

(Ver pág 47 y sig del texto recomendado)

2ª.- ¿ Qué concentración debería tener una disolución acuosa de un ácido monoprótico HA, cuya constante de ionización es $K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$, para tener el mismo pH que una disolución acuosa de ácido clorhídrico 10^{-2} M .

RESOLUCIÓN

El pH de la disolución de HCl 10^{-2} M, teniendo en cuenta que se trata de un ácido fuerte y está completamente disociado, de acuerdo con la estequiometría de su reacción de disociación es:

	HCl	\rightleftharpoons	H_3O^+	Cl^-	$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg 10^{-2} = 2$ pH = 2
Inicial	10^{-2}		----	----	
En equilibrio	----		10^{-2}	10^{-2}	

Para el caso del ácido dado HA, su reacción de disociación es:

	HA	\rightleftharpoons	H_3O^+	A^-	siendo X = n° de mol/l de HA disociados, y es también, el n° de mol/l de H_3O^+ formados, es decir: $[H_3O^+] = 10^{-2}$
Inicial	C		----	----	
En equilibrio	C - x		x	x	

Dado que en este caso se trata de un ácido débil, la expresión de su constante ácida nos permite obtener el valor de la concentración inicial C:

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[HA]} \text{ y para este caso es: } 1,5 \cdot 10^{-5} = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-2}}{C - 10^{-2}} \text{ de donde } \mathbf{C = 6,68 \text{ Molar}}$$

3ª.- Escribir las reacciones, si se producen, cuando se disuelven en agua los siguientes compuestos: dióxido de carbono; amoníaco; metano; dióxido de azufre; nitrógeno y óxido de calcio. Indique en cada caso, si se produce un cambio de pH del agua y cuál es la causa?. Justifique adecuadamente la respuesta.

RESOLUCIÓN

$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$ se forma ácido carbónico, que se disocia dejando libres iones H^+ , lo cual origina un descenso del pH (acidificación de la disolución acuosa)

$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$ se forma hidróxido de amonio, que se disocia dejando libres iones OH^- , lo cual origina un aumento del pH (basificación de la disolución acuosa)

CH_4 Prácticamente no se disuelve en agua, y aunque lo haga en pequeña cantidad no reacciona con ella, por lo que no produce modificación alguna en su pH

$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ se forma ácido sulfuroso, que se disocia dejando libres iones H^+ , lo cual origina un descenso del pH (acidificación de la disolución acuosa)

CH_4 No se disuelve en agua, y aunque lo haga en pequeña cantidad no reacciona con ella, por lo que no produce modificación alguna en su pH

N_2 Prácticamente no se disuelve en agua, y aunque lo haga en pequeña cantidad no reacciona con ella, por lo que no produce modificación alguna en su pH

$Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2.OH^-$ Al disolverse en agua, se disocia dejando libres iones OH^- , lo cual origina un aumento del pH (basificación de la disolución acuosa)

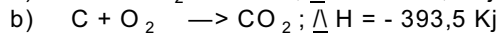
4ª.- A temperaturas bajas la reducción de un óxido metálico a metal produce principalmente CO_2 , en tanto que a temperaturas elevadas el proceso de reducción conduce principalmente a CO. ¿A qué temperatura se produce el cambio?

Datos:	Producto	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (j/mol. K)
	C_s	0	6
	CO	-111	198
	CO_2	-394	214

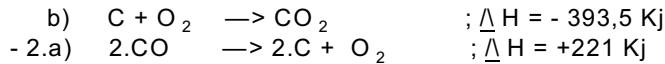
RESOLUCIÓN

La espontaneidad de una reacción viene dada por el valor de su energía libre: ΔG ; si su valor es negativo, la reacción será espontánea, mientras que si es positivo, será espontánea la reacción contraria. Para calcular su valor utilizaremos la expresión termodinámica: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

La reacción de transformación de un óxido de Carbono en otro es: $2 \cdot \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ y conocemos los datos termodinámicos de las reacciones de formación de ambos óxidos, a partir de las cuales podemos calcularlos para esta reacción:



Y la reacción que buscamos la podemos obtener combinando estas dos:



La variación de entropía ΔS para esta reacción es: $\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}}$
Es decir: $\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{CO}_2} + \Delta S_{\text{C}} - 2 \cdot \Delta S_{\text{CO}} = 213,5 + 5,7 - 2 \cdot 197,7 = - 176,2 \text{ j}$.

Por tanto la variación de la energía libre para esta reacción será:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \Rightarrow \Delta G = - 172500 - T \cdot (-176,2)$$

Si $\Delta G < 0$, la reacción será espontánea, es decir, se formará espontáneamente el CO_2 ,

$\Delta G > 0$, será espontánea la reacción contraria, es decir, se formará espontáneamente CO

Por tanto la temperatura que nos marca si se forma CO o CO_2 será aquella en la que $\Delta G = 0$

$$0 = - 172500 - T \cdot (-176,2), T = \frac{172500}{176,2} ; T = 979 \text{ K} = 706^\circ\text{C}$$

Por encima de esta temperatura se formará principalmente CO y por debajo de ella, CO_2

5ª.- Ponga un ejemplo de un plástico poliolefínico, represente su estructura e indique el monómero que se emplea para obtener el polímero.

(Ver pág 588 del texto recomendado)

TEMA (1,5 PUNTOS)

Cobre. Fuentes, métodos de obtención. Propiedades y aplicaciones. Metalurgia del cobre.

Compuestos de interés industrial.

(Ver pág 478 y sig. del texto recomendado)

Texto recomendado: QUÍMICA APLICADA A LA INGENIERÍA. Caselles, M.J., Gómez, M.R., Molero, M. y Sardá, J. Ed, UNED. Madrid (2015)