

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

PROBLEMA (3,5 puntos)

El SO_2 procedente de las emisiones de una central térmica de carbón, se pueden eliminar mezclando el carbón con caliza (carbonato cálcico) transformándolo en sulfito cálcico y quemándolo con exceso de aire en un horno con lecho fluidizado se obtiene sulfato cálcico. Si consideramos que el contenido medio de azufre en el carbón es del 3 % en peso y que el consumo de carbón de la central es de 200 t/d. Se pide:

- Las reacciones que tienen lugar en el horno de combustión.
- Las t/d de caliza necesaria para retener el 95% del SO_2 generado por el azufre del carbón, considerando que la eficiencia del proceso de retención es del 80%.
- Las t/d de SO_2 que se escapan a la atmósfera por la chimenea y las t/d de sulfito/sulfato cálcico obtenidos como residuo (expresados como sulfato cálcico anhidro).

DATOS: Masas atómicas del C; O; S y Ca: 12.0; 16.0; 32.0 y 40.0 gr/mol

CUESTIONES (1,0 puntos cada una)

- Porque no existen elementos de transición en segundo y el tercer periodo del Sistema Periódico de los elementos?
- 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.
- Escribir las reacciones, si se producen, cuando se disuelven en agua los siguientes compuestos: dióxido de carbono; amoniaco; 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?
- 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

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

TEMA (1,5 puntos)

Zinc. Fuentes. Métodos de obtención. Propiedades y aplicaciones. Compuestos de interés industrial.

SOLUCIONES

PROBLEMA (3,5 puntos)

El SO_2 procedente de las emisiones de una central térmica de carbón, se pueden eliminar mezclando el carbón con caliza (CARBONATO DE CALCIO) y quemándolo con exceso de aire en un horno con lecho fluidizado. Si consideramos que el contenido medio de azufre en el carbón es del 3% en peso y que el consumo de carbón de la central es de 200 Tm/día. Se pide:

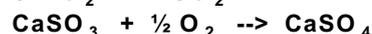
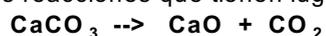
- Las reacciones que tienen lugar en el horno de combustión
- Las Tm/día de caliza necesarias para retener el 95% del SO_2 generado por el azufre del carbón, considerando que la eficiencia de retención es del 80%
- Las Tm/día de SO_2 que se escapan a la atmósfera por la chimenea y las Tm/día de sulfito/sulfato de calcio obtenidas como residuo (expresadas como sulfato de calcio anhidro)

DATOS: Masas atómicas del C = 12.0 ; O = 16.0 ; S = 32.0 y Ca = 40.0 g/mol

RESOLUCIÓN

El proceso es una purificación de gases por combustión en lecho fluidizado (pág. 118 del texto base)

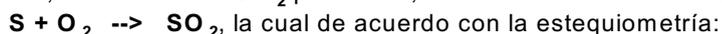
Las reacciones que tienen lugar son:



- Si se tratan 200 Tm/día de carbón con el 3% de azufre, la cantidad de éste que se quema es:

$$\frac{3}{100} \cdot 200 = 6 \frac{\text{Tm}}{\text{día}} \text{ de azufre} = 6000 \frac{\text{Kg}}{\text{día}} = \frac{6000}{32} = 187,5 \frac{\text{Kmol}}{\text{día}} \text{ de azufre}$$

Por ello, la cantidad de SO_2 producido, de acuerdo con la reacción de combustión del azufre:



1 mol de S produce 1 mol de SO_2 ,

por ello, la cantidad de SO_2 producida es: **187,5 Kmol/día de SO_2 = 187,5 · 64 = 12000 Kg/día de SO_2**

Si se quiere retener el 95% del mismo, debe recuperarse el 95% de la cantidad producida:

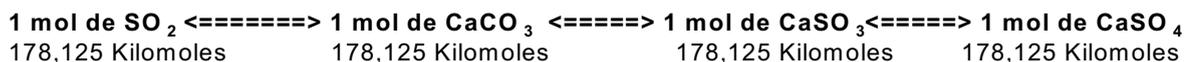
$$\frac{95}{100} \cdot 12000 = 11400 \text{ Kg/ día que deben recuperarse}$$

La cual, expresada en moles, es $\frac{11400}{64} = 178,125 \frac{\text{Kmol}}{\text{día}}$ deben recuperarse

b) Dado que la eficiencia de la retención es del 80%, debemos emplear una cierta cantidad de caliza en exceso sobre la cantidad estequiométrica, la cual determinamos a partir de las reacciones:



las cuales, nos indican que para cada mol de SO_2 a recuperar se necesita 1 mol de caliza, y se obtiene 1 mol de CaSO_3 que a su vez nos genera 1 mol de CaSO_4 :



Por tanto, dado que deben recuperarse 178,125 Kilomoles de SO_2 , deberán emplearse 178,125 Kilomoles de caliza (cantidad estequiométrica) y se obtendrán como subproductos 178,125 Kilomoles de CaSO_4

Dado que la eficiencia del proceso es del 80%, la cantidad estequiométrica de caliza necesaria (178,125 Kilomoles) representa el 80% de la cantidad empleada, ya que hay un 20% de la misma que se pierde la cual,

por lo tanto es: $178,125 \cdot \frac{100}{80} = 222,656 \frac{\text{Kmol}}{\text{día}}$ de caliza que se necesitan

c) La cantidad de SO_2 que se escapan a la atmósfera es el 5% de la cantidad del mismo producida, que era de 12000 Kg/día, por lo que se escapan:

$$\frac{5}{100} \cdot 12000 = 600 \text{ Kg/ día se escapan a la atmosfera}$$

La cantidad de CaSO_4 producida como subproducto en el proceso, como ya vimos, es de 178,125 Kmoles/día, que corresponden a **178,125 Kilomoles/día = 24225 Kg/día = 24,225 Tm/día**

CUESTIONES (1,0 puntos cada una)

1ª- Porque 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 $10^{-2} = 2$
Inicial	10^{-2}		----	----	
En equilibrio	----		10^{-2}	10^{-2}	

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

	HA	<==>	H ₃ O ⁺	A ⁻	siendo X = n ^a de mol/l de HA disociados, y es también, el n ^o de mol/l de H ₃ O ⁺ formados, es decir: [H ₃ O ⁺] = 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:

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

3^a- 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?

RESOLUCIÓN

CO₂ + H₂O → H₂CO₃ se forma ácido carbónico, que se disocia dejando libres iones H⁺, lo cual origina un descenso del pH (acidificación de la disolución acuosa)

NH₃ + H₂O → NH₄OH se forma hidróxido de amonio, que se disocia dejando libres iones OH⁻, lo cual origina un aumento del pH (basificación de la disolución acuosa)

CH₄ 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

SO₂ + H₂O → H₂SO₃ se forma ácido sulfuroso, que se disocia dejando libres iones H⁺, lo cual origina un descenso del pH (acidificación de la disolución acuosa)

CH₄ 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

N₂ 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

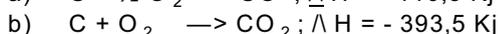
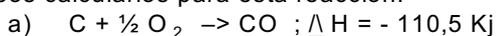
Ca(OH)₂ + H₂O → Ca²⁺ + 2.OH⁻ Al disolverse en agua, se disocia dejando libres iones OH⁻, lo cual origina un aumento del pH (basificación de la disolución acuosa)

4^a- A temperaturas bajas la reducción de un óxido metálico a metal produce principalmente CO₂, en tanto que a temperaturas elevadas el proceso de reducción conduce principalmente a CO. ¿A qué temperatura se produce el cambio?

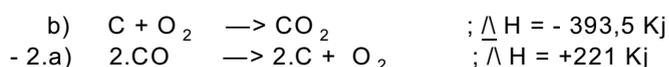
Datos:	Producto	ΔH°(Kj/mol)	ΔS°(j/mol. K)
	C _s	0	6
	CO	-111	198
	CO ₂	-394	214

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 monómero.

(Ver pág 588 del texto recomendado)

TEMA (1 ,5 puntos)

Zinc. Fuentes. Métodos de obtención. Propiedades y aplicaciones. Compuestos de interés industrial.

(Ver pág 479 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)