

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA (eléctrica)- Febrero 2018 - 2ª semana

Problema (3,5 puntos)

El sulfito sódico se oxida a sulfato sódico en presencia de dicromato potásico, el cual se reduce a iones cromo (III) en medio ácido.

- Ajustar la reacción que tiene lugar mediante el método de ion-electrón. Indicar el número de oxidación de los elementos que se oxidan y se reducen.
- Si se mezclan 2 gramos de dicromato potásico y 4 gramos de sulfito sódico, determinar cuál es el reactivo limitante y calcular los gramos de sulfato sódico que se obtienen si la reacción transcurre con un rendimiento del 92 %.
- Conocido el potencial estándar de reducción del sistema ion dicromato/ion cromo (III) en medio ácido, $E^{\circ}=1,33$ V, razonar como afectaría el pH al potencial de Nernst del sistema ion dicromato/ion cromo (III).
- Determinar cómo variaría el potencial del sistema si el pH se incrementara en tres unidades. Considerar que la concentración de [ion dicromato] = [ion cromo (III)] = 1M.

Datos: masas atómicas O= 16; H= 1; S= 32; Na= 23; K= 39; Cr= 52

Cuestiones (1 pto cada una)

- Mediante reacción de ácido clorhídrico con un metal activo se puede obtener hidrógeno. Se hacen reaccionar 200 gramos de cinc (80 % pureza) con un exceso del 30 % de ácido clorhídrico (70 % riqueza, densidad= 1,2 g/ml). Calcular el volumen de ácido que ha reaccionado con cinc y el exceso que se ha utilizado. Datos: masas atómicas Zn= 65,4; H= 1; Cl= 35,5.
- Dados los elementos A, B y C de número atómico 9, 13 y 19, respectivamente. Colocarlos en orden creciente de electronegatividad y en orden creciente de volumen.
- Conocidas las entalpías estándar de las siguientes reacciones químicas:
 $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{SO}_{3(g)} ; \Delta H^{\circ} = -197,9 \text{ KJ}$
 $2\text{S}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{SO}_{3(g)} ; \Delta H^{\circ} = -792,1 \text{ KJ}$
Determinar la entalpía estándar de formación del dióxido de azufre.
- Nombrar los isómeros posibles de fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$. Indicar que tipo de isomería presentan.
- Mediante la conexión directa de un metal a un ánodo de sacrificio, se puede proteger dicho metal de la corrosión. Determine qué metal (Zn o Mg) es el más adecuado para emplearse como ánodo de sacrificio en la protección de cadmio ($E^{\circ} \text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0.40$ V). Datos: $E^{\circ} \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0.76$ V, $E^{\circ} \text{Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2.37$ V.

Tema (1 ,5 puntos)

Dureza del agua y métodos de ablandamiento para su uso industrial

SOLUCIONES

Problema (3,5 puntos)

El sulfito sódico se oxida a sulfato sódico en presencia de dicromato potásico, el cual se reduce a iones cromo (III) en medio ácido.

- Ajustar la reacción que tiene lugar mediante el método de ion-electrón. Indicar el número de oxidación de los elementos que se oxidan y se reducen.
- Si se mezclan 2 gramos de dicromato potásico y 4 gramos de sulfito sódico, determinar cuál es el reactivo limitante y calcular los gramos de sulfato sódico que se obtienen si la reacción transcurre con un rendimiento del 92 %.
- Conocido el potencial estándar de reducción del sistema ion dicromato/ion cromo (III) en medio ácido, $E^{\circ}=1,33$ V, razonar como afectaría el pH al potencial de Nernst del sistema ion dicromato/ion cromo (III).
- Determinar cómo variaría el potencial del sistema si el pH se incrementara en tres unidades.

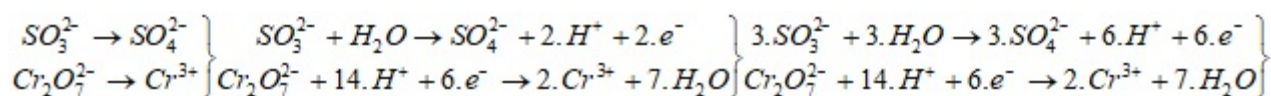
Considerar que la concentración de [ion dicromato] = [ion cromo (III)] = 1M.

Datos: masas atómicas O= 16; H= 1; S= 32; Na= 23; K= 39; Cr= 52

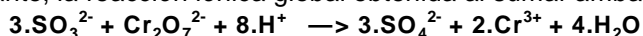
RESOLUCIÓN

- a) La reacción iónica entre los iones sulfito y dicromato en medio ácido es:

$\text{SO}_3^{2-} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cr}^{3+}$ Y las reacciones iónicas y su ajuste son:



Por tanto, la reacción iónica global obtenida al sumar ambas es:

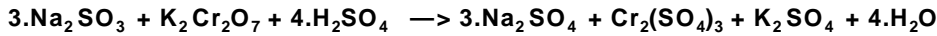


y la reacción molecular completa teniendo en cuenta que el medio ácido sea producido por la presencia de ácido sulfúrico es:



En esta reacción se oxida el azufre desde el ion sulfito a sulfato: el azufre pasa de S^{4+} a S^{6+}
Mientras que el ion dicromato se reduce a cromo(III): El Cromo pasa de Cr^{6+} a Cr^{3+}

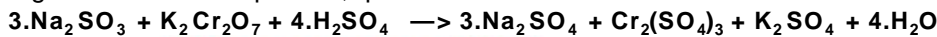
B) Para determinar cual es el reactivo limitante, hemos de tener en cuenta la estequiometría de la reacción en la cual teniendo en cuenta que conocemos las cantidades de cada reactivo que se ponen, calculamos cual de los dos se agota antes (reactivo limitante). En este caso vamos a suponer que es el dicromato de potasio (Peso molecular=294), por lo que calculamos la cantidad de sulfito de sodio (Peso molecular=126) que reaccionaría con esos 2 g de dicromato:



$$\left. \begin{array}{l} 3.126g \text{ --- } 294g \\ x \text{ --- } 2 \end{array} \right\} x = \frac{2.3.126}{294} = 2,97 \text{ g de sulfito se necesitan. Dado que se disponía de más}$$

cantidad (4 g) efectivamente el reactivo limitante es el dicromato de potasio

El cálculo de la cantidad de sulfato sódico (Peso molecular=142) que se obtendrá se calcula igualmente teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, en la que partimos de que reaccionan los 2 g de dicromato de potasio, que es el reactivo limitante:



$$\left. \begin{array}{l} 294g \text{ --- } 3.142g \\ 2 \text{ --- } x \end{array} \right\} x = \frac{2.3.142}{294} = 2,90 \text{ g de sulfato de sodio obtenidos (R=100\%)}$$

Pero al indicarnos que la reacción tiene un rendimiento del 92%, solamente obtendríamos el 92% de esa cantidad, es decir: $x = 0,92 \cdot 2,90 = 2,67 \text{ g realmente obtenidos de sulfato de sodio}$

C) La reacción de reducción del ion dicromato a cromo(III), una vez ajustada tal y como aparece en el apartado a) es: $Cr_2O_7^{2-} + 14.H^+ + 6.e^- \rightarrow 2.Cr^{3+} + 7.H_2O$

Por tanto la ecuación de Nernst para este sistema es: $E = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$ De

donde, al sustituir los valores conocidos: $E = 1,33 - \frac{8,31298}{696500} \cdot \ln \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$; $E = 1,33 - 0,0043 \cdot \ln \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$

En ella vemos que el valor final del potencial depende, entre otras cosas, del pH.

El pH se define como $pH = -\lg[H^+]$ es decir: $[H^+] = 10^{-pH}$, es decir, que cuanto mayor sea el pH, menor será la concentración de H^+ , eso nos lleva a que en la ecuación de Nernst, si aumentamos el pH, disminuye la concentración de iones H^+ , y dado que aparecen en el denominador de la fracción, esta aumentará, con lo que también lo hará su Ln, y dado que va precedido de un signo (-), el resultado final será una disminución del potencial, es decir:

- Un aumento del pH hará que disminuya el valor del potencial de este electrodo
- Una disminución del pH hará que aumente el valor del potencial de este electrodo

D) Si el pH aumenta 3 unidades, la relación entre ambos es:

- Inicial $pH_{INICIAL}$; $[H^+] = 10^{-pH_{INICIAL}} = [H^+]_{INICIAL}$
- Nuevo: $pH = pH_{INICIAL} + 3$; $[H^+] = 10^{-(pH_{INICIAL}+3)} = 10^{-pH_{INICIAL}-3} = 10^{-pH_{INICIAL}} \cdot 10^{-3}$, o lo que es lo mismo:

$$[H^+]_{nuevo} = \frac{[H^+]_{INICIAL}}{10^3}$$

es decir, que la concentración de protones es 10^3 veces menor que la que se tenía inicialmente.

Los respectivos potenciales de electrodo, teniendo en cuenta que ya nos dicen que las concentraciones de los iones dicromato y cromo(III) son 1 M, nos quedarían:

$$E_{INICIAL} = 1,33 - 0,0043 \cdot \ln \frac{1^2}{1 \cdot [H^+]_{INICIAL}^{14}} = 1,33 - 0,0043 \cdot \ln [H^+]_{INICIAL}^{-14} \quad E_{NUEVO} = 1,33 - 0,0043 \cdot \ln \frac{1^2}{1 \cdot \left(\frac{[H^+]_{INICIAL}}{10^3}\right)^{14}} = 1,33 - 0,0043 \cdot \ln \frac{10^{42}}{([H^+]_{INICIAL})^{14}}$$

Para determinar la variación del pH y dado que no conocemos el pH inicial, vamos a calcular la diferencia entre ambos restando ambas expresiones:

$$E_{INICIAL} - E_{NUEVO} = 1,33 - 0,0043 \cdot \ln [H^+]_{INICIAL}^{-14} - \left(1,33 - 0,0043 \cdot \ln \frac{10^{42}}{([H^+]_{INICIAL})^{14}} \right) =$$

$$1,33 - 0,0043 \cdot \ln [H^+]_{INICIAL}^{-14} - 1,33 + 0,0043 \cdot \ln 10^{42} - \ln [H^+]_{INICIAL}^{-14} = -0,0043 \cdot \ln [H^+]_{INICIAL}^{-14} + 0,0043 \cdot \ln 10^{42} \cdot [H^+]_{INICIAL}^{-14}$$

$$E_{\text{INICIAL}} - E_{\text{NUEVO}} = 0,0043 \cdot \text{Ln} \frac{10^{42} \cdot [H^+_{\text{INICIAL}}]^{-14}}{[H^+_{\text{INICIAL}}]^{-14}} = 0,0043 \cdot \text{Ln} 10^{42} = 0,0043 \cdot 96,7 = 0,41 \text{ V}$$

$E_{\text{INICIAL}} - E_{\text{NUEVO}} = 0,41 \text{ V}$, es decir: $E_{\text{NUEVO}} = E_{\text{INICIAL}} - 0,43$
 es decir que al aumentar el pH en 3 unidades, el potencial disminuye 0,43 v

Cuestiones (1 pto cada una)

1. Mediante reacción de ácido clorhídrico con un metal activo se puede obtener hidrógeno. Se hacen reaccionar 200 gramos de cinc (80 % pureza) con un exceso del 30 % de ácido clorhídrico (70 % riqueza, densidad= 1,2 g/ml). Calcular el volumen de ácido que ha reaccionado con cinc y el exceso que se ha utilizado. Datos: masas atómicas Zn= 65,4; H= 1; Cl= 35,5.

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar, ya ajustada, es: $\text{Zn} + 2.\text{H Cl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$

Para poder realizar cualquier cálculo estequiométrico en una reacción química, hemos de utilizar los datos con los reactivos puros y siempre se refieren a reacciones totales (rendimientos del 100%)

En este caso partimos de 200 g de Zn del 80% de pureza, es decir que tendremos: $200 \cdot 0,80 = 160 \text{ g}$ de Zn puro.

Zn +	2.H Cl	→	ZnCl ₂ +	H ₂
65,4	2.36,5			
160	x			

$$x = \frac{236,5160}{65,4} = 178,60 \text{ g de H Cl puro se necesitan para reaccionar con el Zn}$$

Puesto que la disolución de H Cl es del 70% y d=1,2 g/mL, la cantidad de la misma a utilizar es:

$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ g disolución} \text{ ---- } 70 \text{ g HCl} \\ x \text{ ---- } 178,60 \end{array} \right\} x = \frac{100 \cdot 178,60}{70} = 255,14 \text{ g de la disolución, por lo que teniendo en cuenta}$$

su densidad: $1,2 = \frac{255,14}{V}$ y de ahí $V = 212,62 \text{ mL}$ de disolución de H Cl que se necesitan.

Pero dado que nos indican que se utiliza un exceso de un 30%, esta cantidad (los 212,62 mL) solo representan el 70% de la cantidad utilizada, que será: $\frac{212,62}{0,70} = 303,74 \text{ mL}$ realmente utilizados de la disolución de H Cl, por lo que el exceso es: $303,74 - 212,62 = 91,12 \text{ mL en exceso utilizados}$

2. Dados los elementos A, B y C de número atómico 9, 13 y 19, respectivamente. Colocarlos en orden creciente de electronegatividad y en orden creciente de volumen.

RESOLUCIÓN

Las configuraciones electrónicas de estos tres elementos son:

A: $1s^2 2s^2 2p^5$ (Es el Flúor)

B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (Es el Aluminio)

C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ (Es el Potasio)

Volumen atómico: depende directamente del número de capas electrónicas, cuantas más tenga, mayor volumen tendrá el átomo. En este caso el orden es: **A < B < C**

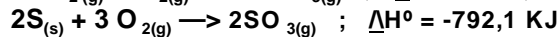
La electronegatividad es una medida de la energía necesaria para arrancarle a un átomo un electrón más débilmente retenido. Mide en definitiva, la "fuerza" con la que un átomo retiene a el electrón más

externo, y ésta de acuerdo con la Ley de Coulomb $F = K \cdot \frac{q \cdot q'}{d^2}$ Disminuye a medida que aumenta

el radio del átomo (d) y aumenta con la carga del núcleo (q), teniendo más influencia la primera (aparece en el denominador elevada al cuadrado).

Por tanto, el orden creciente de electronegatividad es: **C < B < A**

3. Conocidas las entalpías estándar de las siguientes reacciones químicas:

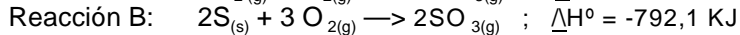
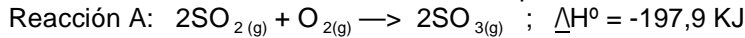


Determinar la entalpía estándar de formación del dióxido de azufre.

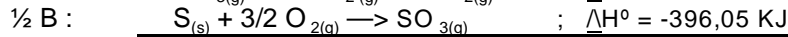
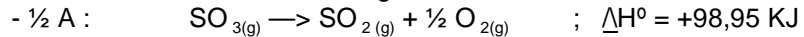
RESOLUCIÓN

La reacción de formación del dióxido de azufre es: $\text{S}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SO}_{2(g)}$

Teniendo en cuenta las reacciones que nos dan:



Podemos obtenerla combinándolas de la siguiente forma:



las cuales, sumadas nos dan: $\text{S}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SO}_{2(g)} ; \Delta H^\circ = -297,1 \text{ KJ}$

4. Nombrar los isómeros posibles de fórmula molecular C₂H₄Br₂. Indicar que tipo de isomería presentan.

RESOLUCIÓN

Los dos posibles isómeros son: CHBr₂ - CH₃ 1,1-DIBROMOETANO
CH₂Br - CH₂Br 1,2-DIBROMOETANO

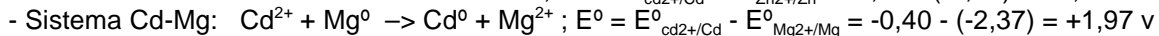
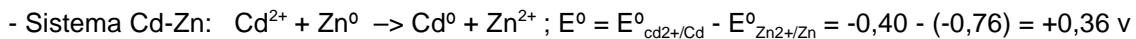
Son isómeros de posición pues difieren solamente en la posición de los átomos de bromo dentro de la cadena carbonada.

5. Mediante la conexión directa de un metal a un ánodo de sacrificio, se puede proteger dicho metal de la corrosión. Determine qué metal (Zn o Mg) es el más adecuado para emplearse como ánodo de sacrificio en la protección de cadmio (E° Cd²⁺/Cd = -0.40 V). Datos: E° Zn²⁺/Zn = -0.76 V, E° Mg²⁺/Mg = -2.37 V.

RESOLUCIÓN

La efectividad de un electrodo de sacrificio depende del potencial del sistema, siendo tanto más efectivo cuanto mayor sea su potencial.

En este caso tenemos dos posibles sistemas para compararlos:



Por tanto será más efectivo el Magnesio.

Tema (1 ,5 puntos)

Dureza del agua y métodos de ablandamiento para su uso industrial

Ver página 316 y siguientes 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)