

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA (eléctrica)- Septiembre 2018 - Reserva

Problema (3,5 puntos)

1. En una industria en la que se generan grandes cantidades de carbonato de cobre (II) mineral, se hacen reaccionar 450 toneladas de este mineral (riqueza en cobre del 15 %) con cien metros cúbicos de una disolución acuosa de ácido nítrico (55 %riqueza y densidad 1,39 g/cm³) dando lugar a nitrato de cobre (II).

- Calcular la molalidad de la disolución de ácido nítrico.
- Escribir ajustada la reacción que tiene lugar y determinar quién es el reactivo limitante, qué reactivo queda sin reaccionar y en qué cantidad (toneladas).
- Si en el proceso se hubiera alcanzado un rendimiento del 91 %, calcular cuántas toneladas de nitrato de cobre (II) se producirían.

Datos: masas atómicas: Cu= 63,5; N= 14,0; H= 1,0; O= 16,0; C= 12,0

Cuestiones (1 punto cada una)

- Definir los conceptos de disolución reguladora, sustancia anfótera y átomo de carbono quiral.
- Para un determinado equilibrio químico se conoce que $K_p = 1$ a 27°C y que $K_p = 2$ a 327°C.
 - Determinar si el proceso será exotérmico o endotérmico;
 - Supuesto que se trata de un equilibrio químico en el que sólo intervienen sustancias gaseosas, indicar en qué caso no influirá una variación de presión en el sistema. Datos: constante de los gases ideales= 8,314 J/mol K
- Escribir un ejemplo de los siguientes tipos de reacciones orgánicas: a) reacción de adición, b) reacción de condensación, c) reacción de eliminación.
- Ambas puntas de un alambre de cobre se encuentran sumergidas en dos disoluciones distintas de sulfato de cobre (II), que se encuentran separadas por una película porosa. Suponiendo que la concentración de cada una de las disoluciones es 0,1 M y 0,4 M, respectivamente, determinar si alguno de los extremos del alambre se puede corroer y, en tal caso, qué potencial de celda se generaría al principio del proceso. Datos: $E^\circ(\text{ion cobre (II)/cobre}) = 0,34 \text{ V}$.
- Calcular la entalpía de formación del etanol (líquido) a 25°C conocidas las entalpías estándar de combustión del carbón (sólido) (-394 kJ/mol), hidrógeno (gas) (-286 kJ/mol) y etanol (líquido) (-1367 kJ/mol).

Tema (1,5 puntos)

Magnesio. Proceso metalúrgico para la obtención de magnesio.

SOLUCIONES

Problema (3,5 puntos)

1. En una industria en la que se generan grandes cantidades de carbonato de cobre (II) mineral, se hacen reaccionar 450 toneladas de este mineral (riqueza en cobre del 15 %) con cien metros cúbicos de una disolución acuosa de ácido nítrico (55 %riqueza y densidad 1,39 g/cm³) dando lugar a nitrato de cobre (II).

- Calcular la molalidad de la disolución de ácido nítrico.
- Escribir ajustada la reacción que tiene lugar y determinar quién es el reactivo limitante, qué reactivo queda sin reaccionar y en qué cantidad (toneladas).
- Si en el proceso se hubiera alcanzado un rendimiento del 91 %, calcular cuántas toneladas de nitrato de cobre (II) se producirían.

Datos: masas atómicas: Cu= 63,5; N= 14,0; H= 1,0; O= 16,0; C= 12,0

RESOLUCIÓN:

a) Calcular la molalidad de la disolución de ácido nítrico.

Se determina el peso molecular del soluto, en este caso es el ácido nítrico: $\text{HNO}_3 \Rightarrow 1 + 14 + 3 \cdot 16 = 63$

Para completar la tabla que nos relaciona las cantidades de soluto, disolvente y disolución, tenemos que tomar una cantidad de partida, que puede ser cualquiera, ya sea cantidad de disolución, soluto o incluso disolvente. En este caso vamos a tomar como referencia 1 litro (1000 mL) de disolución, dato que colocaremos en la tabla en la correspondiente casilla, de esta forma, los gramos de soluto que tendremos son 36,7 g ya que se trata de una disolución del 36,7% dato éste que colocamos en la tabla, expresándolo también en moles: $n = 36,7/63 = 0,582 \text{ moles de HNO}_3$

	SOLUTO	DISOLVENTE	DISOLUCIÓN
Masa	764,5 g	+ 625.53 g	= 1390,00 g
Volumen	- - -	625,5 ml	1000 ml

A partir de él, determinamos la masa de la disolución partiendo de la densidad de la misma (1,39 g/ml), que es: $d = \frac{m}{V}$; $m = V \cdot d = 1000 \cdot 1,39 = 1390,00$ g de disolución

y dado que tiene un 55% de riqueza, la cantidad de soluto será el 55% de 1390, es decir $g_{\text{soluto}} = 0,55 \cdot 1390 = 764,5$ g de soluto y el resto será disolvente: $g_{\text{disolvente}} = 1390 - 764,5 = 625,5$ g de disolvente

Y con todos estos datos, calculamos ya la molalidad de la disolución, que será:

$$m = \frac{g_{\text{SOLUTO}}}{Pm_{\text{SOLUTO}} \cdot Kg_{\text{DISOLVENTE}}} = \frac{764,5}{63,5 \cdot 0,6255} = \mathbf{19,40 \text{ molal}}$$

b) Escribir ajustada la reacción que tiene lugar y determinar quién es el reactivo limitante, qué reactivo queda sin reaccionar y en qué cantidad (toneladas).

Al tratarse de una reacción ácido-base, podemos ajustarla directamente "a ojo":



Para poder calcular cual es el reactivo limitante, hemos de tener en cuenta que las cantidades estequiométricas de la reacción están referidas a reactivos puros y con un rendimiento del 100%, por tanto tenemos que determinar la cantidad de HNO_3 y de Cu puros que tenemos:

$$\mathbf{HNO_3 \Rightarrow 100 \text{ m}^3 = 10^8 \text{ mL}; g = V \cdot d = 10^8 \cdot 1,39 = 1,39 \cdot 10^8 \text{ gramos}}$$

$$\text{Como es del 55\% : } 0,55 \cdot 1,39 \cdot 10^8 = \mathbf{7,645 \cdot 10^7 \text{ g de HNO}_3 \text{ puro}}$$

$$\mathbf{Cu \Rightarrow 450 \text{ Tm} = 4,5 \cdot 10^8 \text{ g de mineral}}$$

$$\text{Como tuene un 15\% de Cu: } 0,15 \cdot 4,5 \cdot 10^8 = \mathbf{6,75 \cdot 10^7 \text{ g de Cu}}$$

Y con estas cantidades determinamos cual es la que se agota en el proceso. Vamos a suponer el reactivo limitante es el ácido nítrico, que por tanto se agotaría, por lo que calcularemos cuanto Cu reacciona; si es menos del que tenemos ($6,75 \cdot 10^7$ g) el reactivo limitante efectivamente es el HNO_3 , en caso contrario (que se necesite más Cu del que tenemos) habría que repetir los cálculos pues el reactivo limitante sería el Cu .

$CuCO_3 +$	$2 \cdot HNO_3$	\rightarrow	$2 Cu(NO_3)_2 +$	$CO_2 +$	H_2O
1 át-g de $Cu = 63,5$ g	2 mol = 2.63 g		1 mol = 187,5 g	1 mol = 44 g	1 mol = 18 g
X	$7,645 \cdot 10^7$ g		Y		

$$\text{de donde } X = \frac{63,5 \cdot 7,645 \cdot 10^7}{2,63} = \mathbf{3,85 \cdot 10^7 \text{ g de Cu se necesitan}}$$
 y como efectivamente

disponemos de más cantidad de Cu , el reactivo limitante es el ácido nítrico.

La cantidad de Cobre que sobra es: $6,75 \cdot 10^7 - 3,85 \cdot 10^7 = 2,9 \cdot 10^7$ g = **29 Tm de Cu no reaccionarán.**

Dado que el Cu ($Pm=63,5$) forma parte del carbonato de Cobre ($Pm=123,5$) la cantidad de éste que no reacciona será:

$$\left. \begin{array}{l} 123,5gCuCO_3 \text{ --- } 63,5gCu \\ x \text{ --- } 29Tm \end{array} \right\} x = \frac{29 \cdot 123,5}{63,5} = \mathbf{56,4 \text{ Tm de } CuCO_3 \text{ quedan sin reaccionar}}$$

c) Si en el proceso se hubiera alcanzado un rendimiento del 91 %, calcular cuántas toneladas de nitrato de cobre (II) se producirían.

Dado que el reactivo limitante es el HNO_3 , vamos a utilizar la cantidad del mismo que reacciona para ver cuanto $Cu(NO_3)_2$: $Y = \frac{187,5 \cdot 7,645 \cdot 10^7}{2,63} = 11,38 \cdot 10^7$ g = 113,8 Tm de $Cu(NO_3)_2$ se obtendrían si el rendimiento fuera del 100%

Pero teniendo en cuenta que nos indican que el rendimiento del proceso es solamente del 91%, la cantidad real de $Cu(NO_3)_2$ que se obtendrá en este proceso es:

$$91\% \text{ de } 113,8 = \mathbf{103,53 \text{ Tm de } Cu(NO_3)_2 \text{ se obtendrán}}$$

Cuestiones (1 punto cada una)

1. Definir los conceptos de disolución reguladora, sustancia anfótera y átomo de carbono quiral.

RESPUESTAS

- **DISOLUCIÓN REGULADORA** (Ver pág 210 del libro recomendado) : También llamadas Disoluciones amortiguadoras, son aquellas que resisten un cambio drástico de pH cuando se adicionan pequeñas cantidades de ácidos o bases. El fundamento de esta resistencia a la variación del pH se debe a que estas soluciones contienen una especie ácida que neutraliza los iones OH^- y una especie básica que neutraliza los iones H^+ , pero es necesario que estas especies ácida y básica no se neutralicen entre sí. Condición que cumplen un par conjugado de un ácido o base débil con una de sus sales, como, por ejemplo, e IAc. Acético / Acetato ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$) o bien el amoniaco con una sal amónica $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.
- **SUSTANCIA ANFÓTERA** (Ver pág 193 del libro recomendado) : También llamadas sustancias anfipróticas, y son aquellas que pueden comportarse como ácidos o como bases. Así le ocurre, por ejemplo al agua:
 - Con el HCl se comporta como base porque acepta un protón del HCl, que se comporta como ácido
$$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
 - Con el NH_3 se comporta como ácido porque le cede un protón al NH_3 , que se comporta como base
$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$$
- **ÁTOMO DE CARBONO QUIRAL** (Ver pág 524 del libro recomendado) Se da en los compuestos orgánicos que tienen la misma fórmula molecular, y es aquel átomo de carbono cuyos cuatro sustituyentes son distintos. Tienen la propiedad de desviar el plano de polarización de la luz cuando un rayo de luz polarizada atraviesa la molécula que lo contiene.

2. Para un determinado equilibrio químico se conoce que $K_p = 1$ a 27°C y que $K_p = 2$ a 327°C .

- a) Determinar si el proceso será exotérmico o endotérmico; b) Supuesto que se trata de un equilibrio químico en el que sólo intervienen sustancias gaseosas, indicar en qué caso no influirá una variación de presión en el sistema. *Datos: constante de los gases ideales = $8,314 \text{ J/mol K}$*

RESOLUCIÓN

- a) Dado que conocemos los valores de la constante de equilibrio K_p a dos temperaturas, utilizaremos la Ecuación de Van't Hoff, que nos relaciona estos valores con sus temperaturas y la entalpía de la

reacción: $\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ donde, al sustituir: $\ln \frac{2}{1} = \frac{-\Delta H}{8,314} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{300} \right)$: y al despejar,

obtenemos el valor de la entalpía de la reacción, que es:

$\Delta H = +3457,70 \text{ J}$, es decir, se trata de una reacción endotérmica

- b) Vamos a suponer la reacción: $\text{A} \rightarrow \text{B}$, donde: $K_p = \frac{P_B}{P_A}$ siendo la Presión total: $P_T = P_A + P_B$

En el primer caso, a 27°C ($K_p = 1$) : $1 = \frac{P_B}{P_A}$, por lo que $P_A = P_B$, por lo que si ambas son iguales,

tendremos que : $P_T = P_A + P_A$, es decir: $P_B = P_A = \frac{P_T}{2}$ por consiguiente, aunque varíe la presión

exterior, las presiones parciales de ambos componentes son iguales siempre, por lo que cualquier **variación en la presión total no influirá en el valor de la constante de equilibrio y por tanto, tampoco influirá en él, que no se desplazará en ningún sentido.**

En el segundo caso, a 327°C ($K_p = 2$): $2 = \frac{P_B}{P_A}$, por lo que $2 \cdot P_A = P_B$, por lo que la presión total

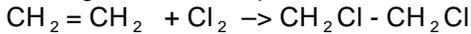
será que : $P_T = P_A + 2 \cdot P_A$, es decir: $P_A = \frac{1}{3} \cdot P_T$ y por consiguiente, $P_B = \frac{2}{3} \cdot P_T$ si varía la presión

exterior, al ser mayor la presión parcial de los productos de reacción que la de los reactivos, un aumento de la presión total hará que el equilibrio se desplace hacia los reactivos.

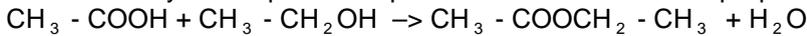
3. Escribir un ejemplo de los siguientes tipos de reacciones orgánicas: a) reacción de adición, b) reacción de condensación, c) reacción de eliminación.

a) **Reacción de adición:** Son aquellas en las cuales se incorpora un reactivo a una molécula orgánica.

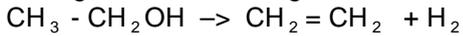
Tienen lugar en los compuestos insaturados



b) **Reacción de condensación:** Son aquellas en las cuales se combinan dos compuestos, originando una nueva molécula y un subproducto que suele ser una molécula pequeña: agua...



c) **Reacción de eliminación:** Son reacciones inversas a las de adición; en ellas un determinado compuesto pierde algunos átomos, originándose compuestos insaturados, además de otros subproductos



4. Ambas puntas de un alambre de cobre se encuentran sumergidas en dos disoluciones distintas de sulfato de cobre (II), que se encuentran separadas por una película porosa. Suponiendo que la concentración de cada una de las disoluciones es 0,1 M y 0,4 M, respectivamente, determinar si alguno de los extremos del alambre se puede corroer y, en tal caso, qué potencial de celda se generaría al principio del proceso. Datos: E° (ion cobre (II)/cobre) = 0,34 V.

RESOLUCIÓN

Al tratarse de dos alambres del mismo elemento (Cobre) introducidas en dos disoluciones de la misma sal: Sulfato de cobre(II), aunque de diferente concentración, se trata de una PILA DE CONCENTRACIÓN, en la cual en los dos electrodos tiene lugar la misma reacción.

Las reacciones de disociación en las dos disoluciones, teniendo en cuenta que el CuSO_4 es un electrolito fuerte y que por tanto está completamente disociado serán:

	CuSO_4	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^{2+} +$	SO_4^{2-}
Inicial	0,1		---	---
En Eq.	0		0,1	0,1
$[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$				

	CuSO_4	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^{2+} +$	SO_4^{2-}
Inicial	0,4		---	---
En eq.	0		0,4	0,4
$[\text{Cu}^{2+}] = 0,4 \text{ M}$				

En ambos casos, la reacción que tiene lugar es: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$

Para determinar el potencial de electrodo, le aplicamos la ecuación de Nernst: $E = E^\circ - \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$ ==>

la cual, aplicada a este caso en el cual $n = 2$ y sustituyendo R, T, F y pasando a logaritmo decimal queda

$E = E^\circ - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$, por lo que aplicada a ambos casos:

1) $E_1 = 0,034 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,1}$; **$E_1 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ v}$**

2) $E_2 = 0,034 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,4}$; **$E_2 = 6,97 \cdot 10^{-3} \text{ v}$**

Para que el intercambio electrónico sea espontáneo el potencial debe ser positivo, por lo que el cátodo será el electrodo que tenga potencial más alto, (en este caso el correspondiente a la segunda disolución, 0,4 M) y el ánodo el de potencial más bajo (en este caso el correspondiente a la primera disolución 0,1 M)

Así, tendremos:

CÁTODO (polo +): el electrodo de potencial más alto: el 2: $[\text{CuSO}_4 = 0,4 \text{ M}]$

ÁNODO (polo -): el electrodo de potencial más bajo: el 1: $[\text{CuSO}_4 = 0,1 \text{ M}]$

El potencial de la pila será: $E_{\text{PILA}} = E_{\text{CÁTODO}} - E_{\text{ÁNODO}}$: **$E = 6,97 \cdot 10^{-3} - 4,5 \cdot 10^{-3} = 2,47 \cdot 10^{-3} \text{ v}$**

Y la representación de la pila: $\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{2+} (0,1 \text{ M}) // \text{Cu}^{2+} (0,4 \text{ M}) / \text{Cu}^0$

Por tanto se corroe el alambre que actúa como cátodo, que es la que se encuentra sumergida en la disolución más diluida (la 0,1 M)

5. Calcular la entalpía de formación del etanol (líquido) a 25°C conocidas las entalpías estándar de combustión del carbón (sólido) (-394 kJ/mol), hidrógeno (gas) (-286 kJ/mol) y etanol (líquido) (-1367 kJ/mol).

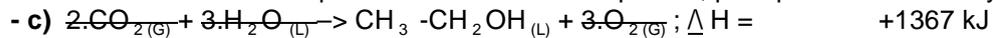
RESOLUCIÓN

La reacción de formación del etanol líquido es: $2.\text{C}_{(s)} + 3.\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \text{OH}_{(l)}$

Las reacciones de combustión de los componentes que intervienen en esta reacción son, respectivamente:

- a) $\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} ; \Delta H = -394 \text{ kJ}$
- b) $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)} ; \Delta H = -286 \text{ kJ}$
- c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \text{OH}_{(l)} + 3.\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2.\text{CO}_{2(g)} + 3.\text{H}_2\text{O}_{(l)} ; \Delta H = -1367 \text{ kJ}$

La combinación de estas tres reacciones para obtener la reacción pedida, por aplicación de la Ley de Hess, nos da que:



Tema (1,5 puntos)

Magnesio. Proceso metalúrgico para la obtención de magnesio.

Ver pág. 438 y siguientes del libro recomendado (QUÍMICA APLICADA A LA INGENIERÍA. Caselles, M.J., Gómez, M.R., Molero, M. Y Sardá, J. Ed. UNED, 1ª ed. (2004)