

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

Problema (3,5 puntos)

Se extraen 5 gramos de un mineral de gran riqueza en sulfuro de plata. Dicho mineral se hace reaccionar con un exceso (6 mL) de ácido nítrico concentrado (65 % riqueza) dando lugar a la formación de nitrato de plata, óxido nítrico, agua y azufre (0,5 g). Una vez ajustada la reacción por el método del ion-electrón, determinar si el rendimiento de la reacción ha sido del 93 %:

- el grado de riqueza(%) en sulfuro de plata del mineral
- los mililitros de ácido nítrico que se han empleado en exceso
- la presión final de un envase de un litro de capacidad utilizado para recoger el óxido nítrico producido si dicho envase contiene agua (presión de vapor del agua= 23,78 mmHg) a temperatura ambiente (25 °C) y 0,05 moles de helio.

Datos: Densidad ácido nítrico (65 %) = 1,39 g/cm³ ; Constante de los gases: R = 0,082 atm.L/mol.K ; 1 atm = 760 mm Hg. Masas atómicas: Ag= 107,9 ; S=32; O= 16, Cl= 35,5; H= 1; N= 14; He= 4.

Cuestiones (1 punto cada una)

1. Se monta una célula electrolítica depositando cloruro de aluminio fundido en una cuba provista de dos electrodos de carbón. Una vez montada la célula se conecta a un dispositivo externo que suministra energía eléctrica registrándose 10 amperios de intensidad en una hora y media. Escribir la reacción global de electrólisis que tiene lugar e indicar que productos se obtienen en cada electrodo, así como la cantidad (en gramos si es un sólido o un líquido y en litros si es un gas en condiciones normales) que se está produciendo.

Datos: 1 F = 96 500 C/mol e⁻ ; Masas atómicas: aluminio= 27; cloro= 35,5. 1 mol de un gas en condiciones normales ocupa 22,4 L.

- Razonar si al disolver cianuro de sodio en agua, el pH de la disolución resultante será ácido, básico o neutro.
- Mediante adición de iones hidróxido en exceso a una disolución de cloruro cálcico de volumen un litro, se obtiene un precipitado de hidróxido cálcico. Suponiendo que todos los iones hidróxido precipitan para formar 0,74 g de dicho precipitado, determinar cuál es la concentración inicial de la disolución de cloruro cálcico. Datos: masas atómicas Ca=40 ; H=1; O=16; Cl=35,5
- Formular y nombrar un ejemplo de cada uno de los siguientes compuestos orgánicos: a) un éter; b) una olefina; e) un ácido carboxílico; d) una parafina ramificada.
- Dado el siguiente equilibrio químico: $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$ cuya constante de equilibrio K_p es igual a 9 atm⁻¹ a 1073 K, determinar cuál será el valor de la constante de equilibrio a esa misma temperatura para la reacción: $\text{SO}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(g)}$.

Tema (1,5 puntos)

Corrosión por erosión: Prevención y Control de la corrosión.

SOLUCIONES

Problema (3,5 puntos)

Se extraen 5 gramos de un mineral de gran riqueza en sulfuro de plata. Dicho mineral se hace reaccionar con un exceso (6 mL) de ácido nítrico concentrado (65 % riqueza) dando lugar a la formación de nitrato de plata, óxido nítrico, agua y azufre (0,5 g). Una vez ajustada la reacción por el método del ion-electrón, determinar si el rendimiento de la reacción ha sido del 93 %:

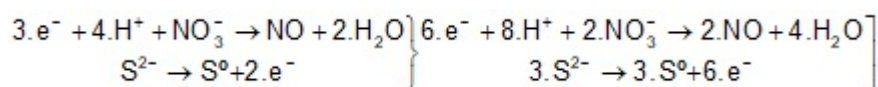
- el grado de riqueza(%) en sulfuro de plata del mineral
- los mililitros de ácido nítrico que se han empleado en exceso
- la presión final de un envase de un litro de capacidad utilizado para recoger el óxido nítrico producido si dicho envase contiene agua (presión de vapor del agua= 23,78 mmHg) a temperatura ambiente (25 °C) y 0,05 moles de helio.

Datos: Densidad ácido nítrico (65 %) = 1,39 g/cm³ ; Constante de los gases: R = 0,082 atm.L/mol.K ; 1 atm = 760 mm Hg. Masas atómicas: Ag= 107,9 ; S=32; O= 16, Cl= 35,5; H= 1; N= 14; He= 4.

RESOLUCIÓN

A) La reacción que tiene lugar es: $\text{Ag}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$

Y las semirreacciones son:



- Reacción iónica total: $8.H^+ + 2.NO_3^- + 3.S^{2-} \rightarrow 2.NO + 3.S + 4.H_2O$

- Reacción completa ajustada: $3.Ag_2S + 8.HNO_3 \rightarrow 6.AgNO_3 + 2.NO + 3.S + 4.H_2O$

- B) Para los cálculos estequiométricos en las reacciones hemos de tener en cuenta que las cantidades estequiométricas que aparecen en la reacción están referidas siempre a reactivos y/o productos puros y a un rendimiento del 100%

Si con un rendimiento del 93% y se obtienen 0,5 g de azufre, si este rendimiento hubiera sido del 100%

$$\text{se habrían obtenido: } \left. \begin{array}{l} 93\% \text{ --- } 0,5\text{g} \\ 100\% \text{ --- } x \end{array} \right\} X = 0,54 \text{ g de S se habrían obtenido con un R}=100\%.$$

Dado que todo el azufre procede del sulfuro de plata (Ag_2S), la cantidad de éste que habría en la muestra la deducimos de la propia fórmula (en 1 mol de Ag_2S ($P_m=247,8$) hay un át.g de S(32 g)), y así:

$$\left. \begin{array}{l} 247,8\text{gAg}_2\text{S} \text{ --- } 32\text{gS} \\ x \text{ --- } 0,54 \end{array} \right\} X = 4,18 \text{ g de Ag}_2\text{S puro que había en los 5 g de la muestra analizada, por lo que su}$$

$$\text{riqueza será de: Riqueza} = \frac{4,18}{5} \cdot 100 = \mathbf{83,63\% \text{ de riqueza}}$$

Para calcular la cantidad de ácido, hemos de tener en cuenta, tal como se nos indica en el enunciado, que se obtienen 0,5 g de azufre, por lo que la cantidad de ácido que realmente reacciona es la necesaria para obtener esta cantidad. Por todo ello, y teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción ajustada:



vemos que por cada 3 moles de S ($3 \cdot 32 = 96$ g) obtenidos, son necesarias 8 moles de HNO_3 ($8 \cdot 63 = 504$ g)

$$\left. \begin{array}{l} 96 \text{ g de S --- } 504 \text{ g de HNO}_3 \\ 0,50 \text{ --- } x \end{array} \right\} x = 2,625 \text{ g de HNO}_3 \text{ puro reaccionarán, pero dado que el ácido que se emplea}$$

tiene una riqueza del 65%, quiere decir que esos 2,625 g representan el 65% de la cantidad empleada, que

$$\text{será: } \frac{2,625}{0,65} = 4,04 \text{ g de ácido nítrico deben reaccionar para obtener esos 0,5 g de azufre, el cual tiene una}$$

$$\text{densidad de } 1,39 \text{ g/mL, por lo que su volumen es de: } V = \frac{4,04}{1,39} = 2,91 \text{ mL del ácido reaccionan. Pero lo que}$$

nos piden es la cantidad añadida en exceso: $6 - 2,91 = \mathbf{3,09 \text{ mL añadidos en exceso.}}$

- C) Para determinar la presión final, vamos a calcular la cantidad de gas (NO) que se forma, utilizando de nuevo la reacción ajustada en la que vemos que por cada 3 moles de S ($3 \cdot 32 = 96$ g) obtenidos, se obtienen otros 2 moles de NO ($2 \cdot 30 = 60$ g) y así:

$$\left. \begin{array}{l} 96 \text{ g de S --- } 60 \text{ g de NO} \\ 0,5 \text{ --- } x \end{array} \right\} x = 0,31 \text{ g de NO se obtienen.}$$

Dado que este gas se recoge en un recipiente de 1 litro a 25°C , en el cual hay otros gases: Helio y vapor de agua, las presiones parciales de ellos serán:

$$\text{- Presión parcial del NO obtenido: } P_{\text{NO}} \cdot 1 = \frac{0,31}{30} \cdot 0,082 \cdot 298 ; P_{\text{NO}} = 0,25 \text{ atm}$$

$$\text{- Presión parcial del Helio presente: } P_{\text{He}} \cdot 1 = 0,05 \cdot 0,082 \cdot 298 ; P_{\text{He}} = 1,22 \text{ atm}$$

$$\text{- Presión parcial del vapor de agua en el recipiente} = 23,78 \text{ mm Hg} = \frac{23,78}{760} = 0,03 \text{ atm}$$

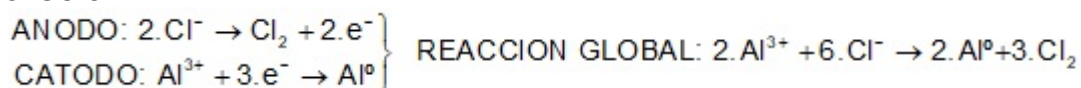
$$\text{Presión total en dicho recipiente: } P_{\text{TOTAL}} = 0,25 + 1,22 + 0,03 = \mathbf{1,5 \text{ atm}}$$

Cuestiones (1 punto cada una)

1. Se monta una célula electrolítica depositando cloruro de aluminio fundido en una cuba provista de dos electrodos de carbón. Una vez montada la célula se conecta a un dispositivo externo que suministra energía eléctrica registrándose 10 amperios de intensidad en una hora y media. Escribir la reacción global de electrólisis que tiene lugar e indicar que productos se obtienen en cada electrodo, así como la cantidad (en gramos si es un sólido o un líquido y en litros si es un gas en condiciones normales) que se está produciendo.

Datos: $1 F = 96\,500 \text{ C/mol } e^-$; Masas atómicas: aluminio= 27; cloro= 35,5. 1 mol de un gas en condiciones normales ocupa 22,4 L.

RESOLUCIÓN



Las cantidades obtenidas en cada electrodo se pueden calcular aplicando la Ley de Faraday, teniendo en cuenta que por la célula electrolítica circular una corriente de 10 A durante hora y media (5400 sg), y así:

En el ánodo se obtiene gas cloro: $g = \frac{Pm \cdot I \cdot t}{v \cdot 96500} \implies g = \frac{7110.5400}{2.96500} = 19,86 \text{ g de Cloro.}$

Aplicando la ecuación general de los gases en C.N. (1 atm y 0°C=273 K) calculamos el volumen que ocuparán, que es: $P \cdot V = \frac{g}{Pm} \cdot R \cdot T \implies V = \frac{19,86}{71} \cdot 0,082 \cdot 273$; **V = 6,26 L de Cloro en C.N.(Ánodo)**

En el cátodo se obtiene Aluminio metal: $g = \frac{Pm \cdot I \cdot t}{v \cdot 96500} \implies g = \frac{27.105400}{3.96500} = 5,04 \text{ g de Aluminio metal.}$

2. Razonar si al disolver cianuro de sodio en agua, el pH de la disolución resultante será ácido, básico o neutro.

RESOLUCIÓN

Para predecir si la disolución de una sal será ácida, básica o neutra, hemos de tener en cuenta de qué ácido y de qué base procede dicha sal..

Así, podemos indicar lo siguiente:

- Si procede de la reacción entre un **ÁCIDO FUERTE** y una **BASE FUERTE**, la sal será **NEUTRA**
- Si procede de la reacción entre un **ÁCIDO FUERTE** y una **BASE DÉBIL**, la sal será **ÁCIDA**
- Si procede de la reacción entre un **ÁCIDO DÉBIL** y una **BASE FUERTE**, la sal será **BÁSICA**
- Si procede de la reacción entre un **ÁCIDO DÉBIL** y una **BASE DÉBIL**, la sal tendrá el carácter del más fuerte de los dos, pero que "a priori" no podemos predecir, ya que necesitaríamos conocer las constantes de disociación de ambos.

En este caso: **CIANURO DE SODIO**, procede de la reacción entre el ácido cianhídrico (HCN), que es un ácido débil, y el **HIDRÓXIDO DE SODIO**, que es una base fuerte, por lo que la sal y sus disoluciones, tendrán carácter **BÁSICO**.

3. Mediante adición de iones hidróxido en exceso a una disolución de cloruro cálcico de volumen un litro, se obtiene un precipitado de hidróxido cálcico. Suponiendo que todos los iones hidróxido precipitan para formar 0,74 g de dicho precipitado, determinar cuál es la concentración inicial de la disolución de cloruro cálcico. **Datos: masas atómicas Ca=40 ; H=1; O=16; Cl=35,5**

RESOLUCIÓN

Los pesos moleculares de las sustancias implicadas en el proceso son

- $\text{Ca(OH)}_2 = 40 + 2 \cdot 17 = 74 \text{ g/mol}$ $\text{CaCl}_2 = 40 + 2 \cdot 35,5 = 111$

La cantidad de calcio que hay en el precipitado proviene toda ella del cloruro de calcio que había en la disolución, por lo que vamos a calcularla teniendo en cuenta los pesos moleculares de ambos:

$$\text{Ca(OH)}_2 \left\{ \begin{array}{l} 74 \text{ g Ca(OH)}_2 \text{ --- } 40 \text{ g Ca} \\ 0,74 \text{ --- } \text{X} \end{array} \right\} \text{X} = \frac{40 \cdot 0,74}{74} = 0,40 \text{ g de Ca,}$$

Y estos 0,40 g son los que había en el CaCl_2 disuelto, por lo que la cantidad de éste, será:

$$\text{CaCl}_2 \left\{ \begin{array}{l} 111 \text{ g CaCl}_2 \text{ --- } 40 \text{ g Ca} \\ \text{X} \text{ --- } 0,40 \end{array} \right\} \text{X} = \frac{111 \cdot 0,40}{40} = 1,11 \text{ g de CaCl}_2 \text{ había en el litro de disolución.}$$

$$\text{Por tanto su concentración sería: } M = \frac{g}{Pm \cdot L} = \frac{1,11}{111 \cdot 1} = \mathbf{0,01 \text{ Molar}}$$

4. Formular y nombrar un ejemplo de cada uno de los siguientes compuestos orgánicos: a) un éter; b) una olefina; e) un ácido carboxílico; d) una parafina ramificada.

RESOLUCIÓN

- | | | |
|-------------------------------|--|------------------------------|
| - ÉTER: | $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$ | DIMETIL ÉTER |
| - OLEFINA: | $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ | ETENO |
| - ÁCIDO CARBOXÍLICO: | $\text{CH}_3 - \text{COOH}$;
$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$ | ÁCIDO ETANOICO ó AC. ACETICO |
| - PARAFINA RAMIFICADA: | $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | METILPROPANO |

5. Dado el siguiente equilibrio químico: $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$ cuya constante de equilibrio K_p es igual a 9 atm^{-1} a 1073 K , determinar cuál será el valor de la constante de equilibrio a esa misma temperatura para la reacción: $\text{SO}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(g)}$.

RESOLUCIÓN

Los dos equilibrios y las constantes K_c respectivas son:

Equilibrio	$2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$	$\text{SO}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(g)}$
Constante K_c	$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$	$K'_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}$

Si comparamos ambos valores, deducimos fácilmente que $K_c = (K'_c)^2$, por tanto, dado que $(K_c)=9 \implies K'_c = \sqrt{K_c} = \sqrt{9} = 3$; es decir $K'_c=3$

Tema (1,5 puntos)

Corrosión por erosión: Prevención y Control de la corrosión.

Ver texto recomendado, pág 493 y sig.

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