

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA (eléctrica)- Febrero 2018 - 1ª semana

Problema (3,5 puntos)

1. La criolita es un mineral compuesto por hexafluoruro de aluminio y sodio que se emplea para la obtención de aluminio:

- a) Calcular las toneladas de criolita (68 % riqueza en AlNa_3F_6) necesarias para obtener dos toneladas de aluminio si el rendimiento del proceso es del 72 %.

Seguidamente, el aluminio obtenido se quiere proteger de la corrosión para lo cual se oxida hasta óxido de aluminio empleando dicromato potásico en medio ácido sulfúrico como agente oxidante, donde cromo (VI) se reduce a cromo (III). De acuerdo con esto:

- b) Ajustar la reacción redox correspondiente
c) Calcular los litros de agente oxidante (18 % en peso y densidad $1,12 \text{ g/cm}^3$) necesarios para recubrir una lámina de aluminio cuadrada (0,90 m de lado) con una capa de $4 \mu\text{m}$ (*) de espesor de óxido de aluminio ($d = 4 \text{ g/cm}^3$).

Datos: masas atómicas: $\text{Al} = 26,98$; $\text{Na} = 23,00$; $\text{F} = 19,00$; $\text{O} = 16,00$; $\text{K} = 39,10$; $\text{Cr} = 52,00$

(*) En el enunciado original ponía 4 mm, pero suponemos que era un error de transcripción pues los recubrimientos suelen medirse en micras, no en mm

Cuestiones (1 pto cada una)

1. Determinar si precipitará sulfato de bario cuando se añaden 200 ml de cloruro de bario 0,0040 M sobre 600 ml de sulfato potásico 0,0080 M. Datos: $K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$

2. Razone si el pH de una disolución acuosa de cloruro amónico será ácido, básico o neutro.

3. Dados los elementos fósforo, azufre, sodio y cloro, cuyos números atómicos son 15, 16, 11 y 17, respectivamente. Razonar cuál tendrá menor energía de ionización y cual será más reductor.

4. Represente los compuestos butan-2-ol y 3-metil-butan-1-ol y explique razonadamente si:

- a) son isómeros entre sí
b) presenta alguno de ellos isomería óptica.

5. Dados los siguientes equilibrios:

a) $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HCl}_{(g)}$; $\Delta H > 0$

b) $2\text{KClO}_{3(s)} \rightleftharpoons 2\text{KCl}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)}$; $\Delta H < 0$

Razone cómo será el signo de la variación de entropía en cada una de las reacciones y analice la espontaneidad de dichos procesos.

Tema (1,5 ptos)

Conversión del carbón. Carboquímica

SOLUCIONES

Problema (3,5 puntos)

1. La criolita es un mineral compuesto por hexafluoruro de aluminio y sodio que se emplea para la obtención de aluminio:

- a) Calcular las toneladas de criolita (68 % riqueza en AlNa_3F_6) necesarias para obtener dos toneladas de aluminio si el rendimiento del proceso es del 72 %.

Seguidamente, el aluminio obtenido se quiere proteger de la corrosión para lo cual se oxida hasta óxido de aluminio empleando dicromato potásico en medio ácido sulfúrico como agente oxidante, donde cromo (VI) se reduce a cromo (III). De acuerdo con esto:

- b) Ajustar la reacción redox correspondiente
c) Calcular los litros de agente oxidante (18 % en peso y densidad $1,12 \text{ g/cm}^3$) necesarios para recubrir una lámina de aluminio cuadrada (0,90 m de lado) con una capa de $4 \mu\text{m}$ (*) de espesor de óxido de aluminio ($d = 4 \text{ g/cm}^3$).

Datos: masas atómicas: $\text{Al} = 26,98$; $\text{Na} = 23,00$; $\text{F} = 19,00$; $\text{O} = 16,00$; $\text{K} = 39,10$; $\text{Cr} = 52,00$

(*) En el enunciado original ponía 4 mm, pero suponemos que era un error de transcripción pues los recubrimientos suelen medirse en micras, no en mm

RESOLUCIÓN

- a) El primer cálculo a realizar es determinar la cantidad de hexafluoruro de aluminio y después de aluminio obtenido de una determinada cantidad de criolita, para, después, calcular lo que se nos pide. La cantidad de partida de referencia, por comodidad, cogeremos 100 g de criolita en la cual hay un 68% de hexafluoruro de aluminio, es decir 68 g. La cantidad de Aluminio que se obtendrá de estos 68 g

del hexafluoruro se calcula partiendo de la propia fórmula:

$$1 \text{ mol de AlNa}_3\text{F}_6 \text{ (Pm=209,98 g)} \text{ contiene un mol de Al (29,98 g)}$$

$$\left. \begin{array}{l} 209,98 \text{ g de AlNa}_3\text{F}_6 \text{ ----} 26,98 \text{ g de Al} \\ 68 \text{ g ----} x \end{array} \right\} x = \frac{68 \cdot 26,98}{209,98} = 8,73 \text{ g de Al (con rendimiento del 100\%)}$$

dado que el rendimiento del proceso es solo del 72%, en realidad solamente se obtendrá el 72% de dicha cantidad, es decir: g de Al obtenidos = $8,73 \cdot \frac{72}{100} = 6,29 \text{ g de Aluminio}$.

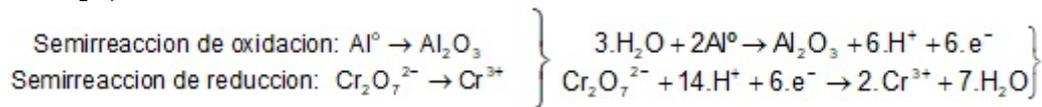
Es decir, que por cada 100 g de criolita se obtienen 6,29 g de Aluminio según este proceso, por lo que para obtener 2 Tm de Al será:

$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ g criolita ----} 6,29 \text{ g de Al} \\ x \text{ ----} 2 \cdot 10^6 \text{ g de Al} \end{array} \right\} x = \frac{2 \cdot 10^6 \cdot 100}{6,29} = 3,18 \cdot 10^7 \text{ g}$$

de criolita = **31,8 Tm de criolita se necesitan para la obtención de 2 Tm de Aluminio** de acuerdo con este proceso

b) La reacción que tiene lugar es: $\text{Al}^0 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

En ella las semirreacciones que tienen lugar son la oxidación del Al^0 a Al_2O_3 y la reducción del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a ion Cr^{3+}



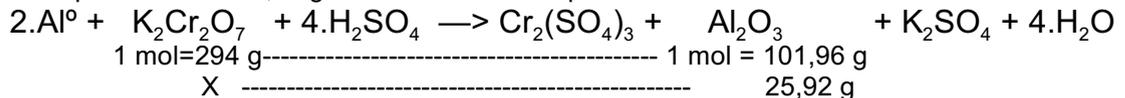
Y al sumarlas ambas, nos queda la reacción iónica: $2 \cdot \text{Al}^0 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8 \cdot \text{H}^+ \rightarrow 2 \cdot \text{Cr}^{3+} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la reacción total, ya ajustada:



c) El volumen de óxido de aluminio se determina teniendo en cuenta la forma de la lámina y su espesor: un cuadrado de 0,90 m de lado con dos caras:

Superficie: $2 \cdot 0,90 \times 0,90 = 1,62 \text{ m}^2$. Si el espesor del recubrimiento es de $4 \mu\text{m}$ (10^{-6} m) el volumen del mismo será: $V = 1,62 \text{ m}^2 \cdot 4 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 6,48 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 6,48 \text{ cm}^3$, y dado que conocemos la densidad de este óxido, la masa del mismo que se necesita es de: $d = \frac{m}{V}$; $m = V \cdot d = 6,48 \text{ cm}^3 \cdot 4 \text{ g/cm}^3 = 25,92 \text{ g de Al}_2\text{O}_3$,

es decir se necesitan 25,92 g de óxido de aluminio, los cuales deben obtenerse de acuerdo con la reacción del apartado anterior, según la cual tenemos que:



Y así: $x = \frac{294 \cdot 25,92}{101,96} = 74,74 \text{ g de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que se necesitan

Dado que se trata de una disolución del 18% en masa y $d = 1,12 \text{ g/cm}^3$, la cantidad de la misma que se necesita es:

$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ g disolucion ----} 18 \text{ g de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \\ x \text{ ----} 74,74 \text{ g} \end{array} \right\} x = 415,22 \text{ g de disolución, y puesto que}$$

su densidad es de $d = 1,12 \text{ g/cm}^3$, el volumen necesario de la misma es de: $d = \frac{m}{V}$; $V = \frac{m}{d} = \frac{415,22}{1,12}$;

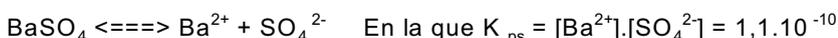
$m = 370,73 \text{ cm}^3 = 0,371 \text{ Litros de la disolución de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que se necesitan

Cuestiones (1 pto cada una)

1. Determinar si precipitará sulfato de bario cuando se añaden 200 ml de cloruro de bario 0,0040 M sobre 600 ml de sulfato potásico 0,0080 M. Datos: $K_{ps} \text{ BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$

RESOLUCIÓN

La precipitación del sulfato de bario en una disolución viene condicionada por su producto de solubilidad:



Si en una disolución se tienen ambos iones, pueden ocurrir tres supuestos:

1º caso - $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] < K_{ps}$: No se producirá la precipitación y se le puede añadir más cantidad sin que tenga lugar la precipitación inmediata

2º caso - $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K_{ps}$: No se producirá la precipitación pero no se le puede añadir más

cantidad ya que se produciría la precipitación inmediata
3º caso - $[Ba^{2+}].[SO_4^{2-}] > K_{ps}$: Se producirá la precipitación inmediata del $BaSO_4$

Por tanto, para poder determinar si se produce o no la precipitación, hemos de calcular las concentraciones de ambos iones en la disolución, teniendo en cuenta que al mezclarlos, el volumen total de la misma será el resultante de la mezcla:

$$200 \text{ mL} + 600 \text{ mL} = 800 \text{ mL.}$$

Por tanto, vamos a calcular el nº de moles de ambos que añadimos a la disolución y su concentración en la mezcla:

$$\text{- Ba}^{2+}: 0,0040 = \frac{n}{0,2} ; n = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ moles de Ba}^{2+} ; \text{ su concentración final es: } M = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{0,8} = 10^{-3} \text{ M en Ba}^{2+}$$

$$\text{- SO}_4^{2+}: 0,0080 = \frac{n}{0,6} ; n = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ moles de SO}_4^{2+} ; \text{ su concentración final es: } M = \frac{4,8 \cdot 10^{-4}}{0,8} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M en SO}_4^{2+}$$

Por tanto en esa disolución resultante tendremos que: $[Ba^{2+}].[SO_4^{2-}] = 10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{-7}$

de donde se deduce que como : $6 \cdot 10^{-7} > 1,1 \cdot 10^{-10}$ **POR TANTO, SÍ PRECIPITARÁ**

2. Razone si el pH de una disolución acuosa de cloruro amónico será ácido, básico o neutro.

RESOLUCIÓN

El carácter ácido, básico o neutro de una disolución de una sal viene determinado por la "fuerza" del ácido y de la base de las cuales proceda. De acuerdo con ello, pueden darse cuatro casos:

- Acido fuerte + Base fuerte → Sal neutra
- Acido fuerte + Base débil → Sal ácida
- Acido débil + Base fuerte → Sal básica
- Acido débil + Base débil → No podemos determinar "a priori" el carácter ácido o básico de la sal, ya que habría que conocer las constantes de disociación de ambos, y tendría el carácter del más fuerte de los dos.

En este caso, el cloruro de amonio procede del ácido clorhídrico (H Cl), que es un ácido fuerte, y del hidróxido de amonio (NH_4OH), que es una base débil, por lo que las disoluciones de esta sal **TENDRÁN CARÁCTER ÁCIDO**

3. Dados los elementos fósforo, azufre, sodio y cloro, cuyos números atómicos son 15, 16, 11 y 17, respectivamente. Razonar cuál tendrá menor energía de ionización y cual será más reductor.

RESOLUCIÓN

La energía de ionización es la energía necesaria para arrancarle a un átomo gaseoso, neutro y en estado fundamental el electrón más débilmente retenido. En general, depende de su situación en la tabla periódica y aumenta de abajo a arriba en las columnas (grupos) ya que disminuye el tamaño del átomo, y también aumenta al desplazarnos de izquierda a derecha en las filas (periodos) ya que aumenta la carga nuclear.

Por otra parte, el elemento más reductor será aquel que ceda más fácilmente electrones, es decir, aquel que tenga menor energía de ionización

En este caso los cuatro elementos que nos dan se encuentran todos en el tercer periodo, por lo que sus electrones de valencia están en la misma capa (la tercera). Sus configuraciones electrónicas son:

- Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- P : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
- S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
- Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

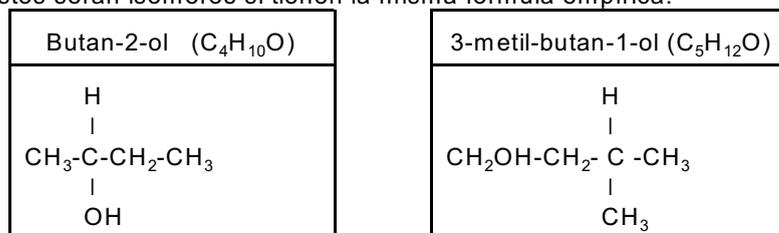
Por todo lo dicho, el de menor energía de ionización y por tanto el más reductor será el Sodio, pues su carga nuclear (el nº de protones nos lo indica su número atómico) es la menor de todos ellos.

4. Represente los compuestos butan-2-ol y 3-metil-butan-1-ol y explique razonadamente si:

- a) son isómeros entre sí
- b) presenta alguno de ellos isomería óptica.

RESOLUCIÓN

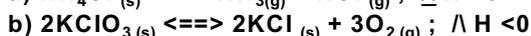
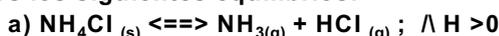
Los compuestos serán isómeros si tienen la misma fórmula empírica:



No son isómeros ya que sus fórmulas empíricas difieren en el número de átomos de sus elementos componentes.

B) La isomería óptica la presentan aquellos compuestos que contienen algún átomo de carbono en su estructura cuyas cuatro valencias estén unidas a radicales diferentes, en este caso solamente la presenta en primero de ellos (Butan-2-ol) en el cual su carbono n° 2 está unido a cuatro radicales distintos.

5. Dados los siguientes equilibrios:



Razone cómo será el signo de la variación de entropía en cada una de las reacciones y analice la espontaneidad de dichos procesos.

RESOLUCIÓN

A) La entropía, aunque se define como: $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ Puede considerarse como “Una medida del desorden del sistema”, así si en proceso aumenta “el desorden”, también lo hace la entropía: aumento del n° de sustancias (que haya más en los productos que en los reactivos), si el reactivo es sólido y los productos líquidos o gases, ...

De acuerdo con esto en ambos procesos la entropía aumentará ($\Delta S > 0$) puesto que:

- En el primer caso, tenemos un solo reactivo, además sólido) que se convierte en dos productos de reacción gaseosos.
- En el segundo caso, tenemos dos moles de reactivo, también sólido, que se convierten en 4 moles, tres de las cuales son, además gaseosas

B) La espontaneidad de un proceso viene dada por la variación de energía libre (ΔG), si su valor disminuye en un proceso, éste será espontáneo.

Su valor depende de la entropía, entalpía y temperatura: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

- 1º caso: Sabemos que $\Delta H > 0$ y que $\Delta S > 0$, por lo que no podemos saber con certeza cual va ser el signo de ΔG y por tanto, si el proceso será o no espontáneo
- 2º caso: Sabemos que $\Delta H < 0$ y que $\Delta S > 0$, por lo que con toda certeza podemos afirmar que, sea cual sea la temperatura $\Delta G < 0$ y por tanto el proceso será espontáneo

Tema (1 ,5 pts)

Conversión del carbón. Carboquímica

Ver página 537 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)