

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA (mecánicos)- Febrero 2019 - 1ª semana

Problema (3,5 puntos)

Un reactor de fabricación de abonos procesa 50 tn/día de fosforita (ortofosfato tricálcico) con una riqueza del 70 % haciéndola reaccionar con ácido sulfúrico concentrado del 98 %, para obtener un superfosfato (fertilizante) en el que el fosfato de la fosforita se ha transformado en monohidrógeno fosfato cálcico. Se pide:

- La reacción ajustada que tiene lugar en el reactor
 - Las tn/día de superfosfato obtenidas
 - Las tn/ día de ácido sulfúrico consumidas
 - El contenido en fósforo del superfosfato expresado en P₂O₅
- Datos: Masas atómicas de H; O; S; P; y Ca: 1; 16; 32; 31 y 40.

Cuestiones (1 punto cada una)

- Calcular la temperatura mínima necesaria para reducir rutilo (dióxido de titanio) a metal mediante carbón. Las entalpías y entropías estándares respectivas del carbono; monóxido de carbono; titanio y dióxido de titanio son: 0 kJ/mol y 5,7 J/mol K; -110,5 kJ/mol y 197,7 J/mol K; 0 kJ/mol y 30,6 J/mol K; -944,7 kJ/mol y 50,3 J/mol K.
- Defina los siguientes conceptos: descenso crioscópico; orden de reacción; catalizador y enantiómero. Ponga en cada caso un ejemplo que lo ilustre.
- Represente la fórmula desarrollada de los isómeros correspondientes a la fórmula molecular C₃H₆O y nombre cada uno de ellos.
- Razone por qué no es posible obtener aluminio metal por electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de aluminio. Datos: los potenciales de reducción del aluminio, agua y cloro son respectivamente: $E^{\circ}_{Al^{3+}/Al} = -1,66$ V, $E^{\circ}_{H_2O/H_2} = -0,83$ V y $E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} = +1,36$ V
Indique las reacciones que se producen sobre los electrodos y cuál es la reacción global.
- Razone su respuesta en ambos apartados:
 - ¿Cuál de las siguientes configuraciones electrónicas corresponden a un elemento con una afinidad electrónica mayor?
 - 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹
 - 1s² 2s² 2p⁶ 3s²
 - 1s² 2s² 2p³
 - 1s² 2s² 2p⁵
 - ¿Cómo será el momento dipolar de la molécula de fluoruro de berilio, nulo o distinto de cero?

Tema (1,5 puntos)

Gasificación del carbón. Aplicaciones del gas de síntesis

SOLUCIONES

Problema (3,5 puntos)

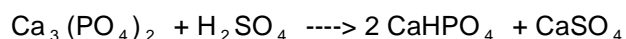
Un reactor de fabricación de abonos procesa 50 Tm/día de fosforita (Ortofosfato tricálcico) con una riqueza del 70%, haciéndola reaccionar con ácido sulfúrico concentrado del 98%, para obtener un superfosfato en el cual el fosfato de la fosforita se ha transformado en monohidrógeno fosfato de calcio. Calcular:

- La reacción ajustada que tiene lugar ;
- Las Tm/día de superfosfato que se obtienen ;
- Las Tm/día de ácido sulfúrico consumidas;
- El contenido en fósforo del superfosfato, expresado en P₂O₅.

DATOS: Pesos atómicos: Ca = 40,0 ; H = 1,0 ; O = 16,0 ; P = 31,0 ; S = 32,0

RESOLUCIÓN

- a) La reacción que tiene lugar es:



- b) y c) Para calcular las cantidades de los demás reactivos y/o productos hemos de acudir a la estequiometría de la reacción, para la cual hemos de determinar previamente la cantidad de reactivo puro que interviene, pues el reactor se alimenta con 50 Tm/día de fosforita del 70%:

Cantidad de Ca₃(PO₄)₂ puro = $50 \cdot \frac{70}{100} = 35$ Tm/día de reactivo puro que se tratan. Así, la

estequiometría de la reacción nos queda:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 +$	H_2SO_4	\rightarrow	$2 \text{CaHPO}_4 +$	CaSO_4
1 mol = 310 g	1 mol = 98 g		2 moles = 2.136 g	1 mol = 136 g
35 Tm/día	X		Y	

de donde $Y = \frac{2.136\text{g} \cdot 35 \frac{\text{Tm}}{\text{día}}}{310\text{g}} = \mathbf{30,710 \text{ Tm/día de CaHPO}_4 \text{ se obtienen}}$

$X = \frac{98\text{g} \cdot 35 \frac{\text{Tm}}{\text{día}}}{310\text{g}} = 11,064 \text{ Tm/día de H}_2\text{SO}_4 \text{ puro se necesitan. Dado que se dispone de un ácido del}$

98% , serán necesarios: $\frac{100 \cdot 11,064}{98} = \mathbf{11,290 \text{ Tm/día de H}_2\text{SO}_4 \text{ del } 98\% \text{ se necesitan}}$

d) Para determinar la riqueza en P_2O_5 , se determina el porcentaje en P del fosfato, calculando después la cantidad de ese óxido al que corresponde.

El porcentaje de Fósforo en el CaHPO_4 es: $\% \text{ P} = \frac{31}{136} \cdot 100 = 22,79\%$ de P, y la cantidad de P_2O_5 que se puede obtener con esta cantidad de fósforo es:

$$\left. \begin{array}{l} 142\text{gP}_2\text{O}_5 \text{ --- } 62\text{gP} \\ x \text{ --- --- } 22,79\text{gP} \end{array} \right\} x = \frac{142 \cdot 22,79}{62} = 52,20 \text{ g P}_2\text{O}_5.$$

Es decir, que el CaHPO_4 contiene un **52,20% de riqueza expresada en P_2O_5**

Cuestiones (1 punto cada una)

1. Calcular la temperatura mínima necesaria para reducir rutilo (dióxido de titanio) a metal mediante carbón. Las entalpías y entropías estándares respectivas del carbono; monóxido de carbono; titanio y dióxido de titanio son: 0 kJ/mol y $5,7 \text{ J/mol K}$; $-110,5 \text{ kJ/mol}$ y $197,7 \text{ J/mol K}$; 0 kJ/mol y $30,6 \text{ J/mol K}$; $-944,7 \text{ kJ/mol}$ y $50,3 \text{ J/mol K}$.

RESOLUCIÓN

Para que tenga lugar un proceso espontáneamente ha de cumplirse que $\Delta G < 0$, y puesto que el valor de la energía libre de Gibbs viene dado por la expresión: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, el valor mínimo que ha de tener la temperatura a la cual se realiza debe ser aquel que haga que: $\Delta G = 0$, por tanto

tenemos: $0 = \Delta H - T \cdot \Delta S \implies T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

Y para la reacción de reducción: $\text{TiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{CO}$, sabemos que:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{REACCIÓN}} &= \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}}; \\ \Delta S_{\text{REACCIÓN}} &= \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} \end{aligned}$$

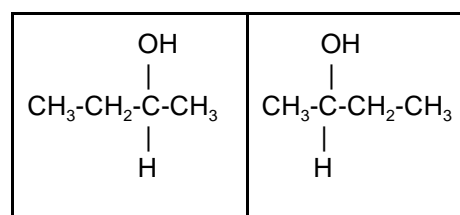
$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{Ti}} + 2 \cdot \Delta H_{\text{CO}} - \Delta H_{\text{TiO}_2} - 2 \cdot \Delta H_{\text{C}} = 0 + 2 \cdot (-110,5) - (-944,7) - 0 = 723,7 \text{ kJ/mol} = 723700 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{Ti}} + 2 \cdot \Delta S_{\text{CO}} - \Delta S_{\text{TiO}_2} - 2 \cdot \Delta S_{\text{C}} = 30,6 + 2 \cdot 197,7 - 50,3 - 2 \cdot 5,7 = 364,3 \text{ J/mol} \cdot \text{°K}$$

Sustituyendo: $T = \frac{723700}{364,3} = 1986^{\circ}\text{K} = 1713^{\circ}\text{C}$, por tanto el proceso se producirá espontáneamente a temperaturas superiores a esa.

2. Defina los siguientes conceptos: descenso crioscópico; orden de reacción; catalizador y enantiómero. Ponga en cada caso un ejemplo que lo ilustre.

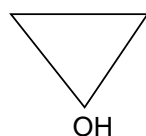
- **Descenso crioscópico:** Es el descenso de la temperatura de congelación de un disolvente al disolver en él un soluto no volátil. Ejemplo: el anticongelante que se le añade al agua del radiador de los coches para evitar su congelación en invierno. (Ver pág 142 del texto recomendado).
- **Orden de reacción:** Es el exponente a que está elevada la concentración de un reactivo en la ecuación de velocidad de una determinada reacción. Ejemplo: Si la ecuación de velocidad para la reacción $A + B \rightarrow C$, es: $v = k.[A]^a.[B]^b$, el orden de reacción con relación al reactivo A es "a", con relación al reactivo B es "b", y el orden total será la suma de ambos;; "Orden total = a + b". (Ver pág 156 del texto recomendado)
- **Catalizador:** Es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción al modificar la energía de activación de la misma. Ejemplo: El platino se utiliza como catalizador en los procesos industriales de obtención del ácido nítrico y del ácido sulfúrico. (Ver pág. 167 del texto recomendado).
- **Enantiómero:** Se denominan así cada uno de los diferentes isómeros ópticos de un determinado compuesto orgánico, son imágenes especulares uno del otro.
Ejemplo; Los isómeros del 2-butanol.
(Ver pág. 524 del texto recomendado).



3. Represente la fórmula desarrollada de los isómeros correspondientes a la fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ y nombre cada uno de ellos.

RESOLUCIÓN

$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	Propanona
$\text{CHO-CH}_2\text{-CH}_3$	Propanal
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{OH}$	2-propenol
$\text{CH}_2=\text{CH-O-CH}_3$	Etilenmetil éter (Metilvinil éter)



Ciclopropanol

(No se incluyen algunos otros compuestos que tienen en el mismo carbono un doble enlace y un grupo -OH, por considerarlos formas enólicas de los compuestos carbonílicos: $\text{CHO-CH}_2\text{-CH}_3 \Rightarrow \text{CHOH}=\text{CH-CH}_3$)

4. Razone por qué no es posible obtener aluminio metal por electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de aluminio. Datos: los potenciales de reducción del aluminio, agua y cloro son respectivamente: $E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ V}$, $E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,83 \text{ V}$ y $E^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ V}$. Indique las reacciones que se producen sobre los electrodos y cuál es la reacción global.

RESOLUCIÓN

En cualquier proceso electrolítico, en el ánodo se produce la oxidación de aquella sustancia que tenga un menor potencial de reducción, mientras que en el cátodo tiene lugar la reducción de la sustancia con mayor potencial de oxidación.

Teniendo en cuenta los potenciales que nos dan:

- $E^0_{Al^{3+}/Al} = -1,66 \text{ V}$, reacción: $Al^{3+} + 3.e^- \rightarrow Al^0$
- $E^0_{H_2O/H_2} = -0,83 \text{ V}$, Reacción de reducción: $2.H_2O + 2.e^- \rightarrow H_2 + 2.OH^-$
- $E^0_{Cl_2/Cl^-} = +1,36 \text{ V}$; Reacción de reducción: $Cl_2 + 2.e^- \rightarrow 2.Cl^-$

De acuerdo con estos datos, y teniendo en cuenta que en la disolución existen los iones procedentes de las respectivas disociaciones del agua ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$) y del cloruro de aluminio ($AlCl_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3.Cl^-$) y que son, por tanto: (H_2O): H^+ ; OH^- ; Al^{3+} y Cl^-

- **ANODO:** Se oxidará el ion de menor potencial de reducción entre los iones: OH^- o el Cl^- , que de acuerdo con los datos facilitados será el OH^- (- 0,83 V del OH^- frente a +1,36 V del Cl^-)
- **CÁTODO:** Se reducirá el ion de mayor potencial de reducción entre los iones: H^+ o el Al^{3+} , que de acuerdo con los datos facilitados será el H^+ (-0,83 V), y no el Al^{3+} (-1,66 V), por lo que nunca podrá obtenerse Aluminio por electrólisis de una disolución acuosa de $AlCl_3$. En el proceso metalúrgico, se realiza la electrolisis del $AlCl_3$ fundido.

5. Razone su respuesta en ambos apartados:

a) ¿Cuál de las siguientes configuraciones electrónicas corresponden a un elemento con una afinidad electrónica mayor?

- I) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- II) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
- III) $1s^2 2s^2 2p^3$
- IV) $1s^2 2s^2 2p^5$

b) ¿Cómo será el momento di polar de la molécula de fluoruro de berilio, nulo o distinto de cero?

RESOLUCIÓN

a) La Afinidad electrónica es la energía que se libera cuando un átomo gana un electrón para convertirse en un ion negativo. En la tabla periódica aumenta de abajo a arriba (es mayor cuanto más pequeño sea el átomo) y de izquierda a derecha (es mayor cuantos menos electrones le falten para completar su última capa electrónica.)

De los cuatro ejemplos que nos dan los I) y II) tienen tres capas electrónicas, por lo que son más grandes, y entre los III) y IV), que solamente tienen dos capas, al IV) solamente le falta un electrón para completarla (está en la columna 7a) por lo que tendrá MAYOR AFINIDAD ELECTRÓNICA que el III), (esta está en la columna 6a)

Por tanto el de mayor afinidad electrónica es el IV) $1s^2 2s^2 2p^5$ (Flúor)

B) El fluoruro de berilio tiene una geometría molecular lineal; F - Be - F, por lo que **su momento dipolar será "0", es decir NULO**

Tema (1,5 puntos)

Gasificación del carbón. Aplicaciones del gas de síntesis

Ver pág 303 y 541 del texto recomendado recomendado (QUÍMICA APLICADA A LA INGENIERÍA. Caselles, M.J. , Gómez, M.R., Molero, M. Y Sardá, J. Ed. UNED , 1ª ed. (2004)