

FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA (eléctricos)- Febrero 2020 - 2ª semana

Problema (3,5 puntos)

1. El proceso electroquímico de corrosión del hierro en medio ácido, implica los siguientes potenciales de reducción: E° (ion hierro (II)/hierro) = -0,44 V y E° (oxígeno diatómico/agua) = + 1,23 V.

Determinar:

- Las semirreacciones y la reacción global ajustada (método ion-electrón) correspondiente al proceso electroquímico de corrosión del hierro, indicando ánodo y cátodo del proceso. (1,25 puntos)
- El potencial de la celda estándar basada en la reacción de corrosión, si el pH es igual a 6 y el resto de especies involucradas se encuentran en condiciones estándar. (1,25 puntos)
- Una forma de evitar la corrosión de un tubo de hierro, es conectarlo a una barra de magnesio. Explique de forma razonada, como será el procedimiento en el que magnesio puede evitar la corrosión de hierro. (1 punto)

Datos: $F= 96.500 \text{ C/mol}$, $R= 8,314 \text{ J/mol K}$, $E^{\circ} (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})= -2,36 \text{ V}$.

Cuestiones (1 punto cada una)

- Razonar si las siguientes afirmaciones respecto a la producción industrial de aluminio por el método Hall, partiendo de bauxita, son verdaderas o falsas:
 - la primera etapa del proceso metalúrgico es la precipitación de la alúmina.
 - el proceso de Bayer hace referencia a la etapa correspondiente a la deshidratación del hidróxido de aluminio.
 - se trata de un procedimiento electrolítico en el que la electrólisis de la alúmina se lleva a cabo en una cuba electrolítica recubierta de grafito, que actúa de ánodo.
 - a la cuba electrolítica anteriormente mencionada se le añade criolita, que actúa como electrolito.
- Indicar el carácter ácido, básico o neutro que presentará la disolución de las siguientes sales:
 - Carbonato potásico; b) Cloruro de estroncio; c) Acetato de litio
- Formular y nombrar los compuestos de fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Indicar qué tipo de isomería presentan.
 - Escribir un ejemplo de cada uno de los siguientes tipos de reacciones orgánicas: reacción de adición, reacción de eliminación y reacción de sustitución.
- Una disolución presenta las siguientes concentraciones: $[\text{iones cloruro}] = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; $[\text{iones bromuro}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{iones cromato}] = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Al añadir lentamente a esta disolución, una disolución de nitrato de plata, determinar en qué orden precipitarán las distintas sales de plata. Datos: $K_{ps}(\text{cloruro de plata}) = 1,5 \cdot 10^{-10}$; $K_{ps}(\text{bromuro de plata}) = 5 \cdot 10^{-13}$; $K_{ps}(\text{cromato de plata}) = 1,9 \cdot 10^{-12}$.
- Cuando se estudia la reacción que tiene lugar entre el óxido nítrico y el oxígeno gaseoso para formar el dióxido de nitrógeno, se observa que:
 - al duplicar la concentración de óxido nítrico manteniendo la de oxígeno constante, la velocidad de reacción se cuadruplica;
 - al duplicar la concentración de oxígeno manteniendo constante la de óxido nítrico, la velocidad de reacción se duplica. De acuerdo con estos datos, determine cuál será el orden de reacción total y las unidades que tendrá su constante de velocidad.

Tema (1,5 puntos)

Dureza del agua. Métodos de ablandamiento de aguas para usos industriales.

SOLUCIONES

Problema (3,5 puntos)

1. El proceso electroquímico de corrosión del hierro en medio ácido, implica los siguientes potenciales de reducción: E° (ion hierro (II)/hierro) = -0,44 V y E° (oxígeno diatómico/agua) = + 1,23 V.

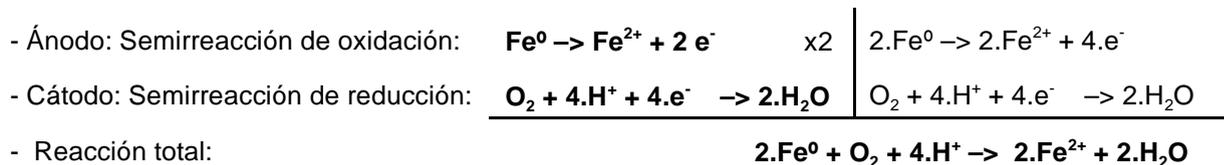
Determinar:

- Las semirreacciones y la reacción global ajustada (método ion-electrón) correspondiente al proceso electroquímico de corrosión del hierro, indicando ánodo y cátodo del proceso. (1,25 puntos)
- El potencial de la celda estándar basada en la reacción de corrosión, si el pH es igual a 6 y el resto de especies involucradas se encuentran en condiciones estándar. (1,25 puntos)
- Una forma de evitar la corrosión de un tubo de hierro, es conectarlo a una barra de magnesio. Explique de forma razonada, como será el procedimiento en el que magnesio puede evitar la corrosión de hierro. (1 punto)

Datos: $F= 96.500 \text{ C/mol}$, $R= 8,314 \text{ J/mol K}$, $E^{\circ} (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})= -2,36 \text{ V}$.

RESOLUCIÓN

- Las semirreacciones asociadas al proceso son



b) El potencial de esta célula se determina mediante la ecuación de Nernst, que para este, teniendo en cuenta que nos dicen que el pH = 6 es:

$$E = \sum E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln K_c \implies E = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} - \frac{8,314,298}{4,96500} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^4}$$

$$E = 1,23 - (-0,44) - 0,0064 \cdot \ln \frac{1}{(10^{-6})^4} \quad (*) \implies E = 1,67 - 0,0064 \cdot \ln 10^{24} = 1,67 - 0,0064 \cdot 55,26 ;$$

$$\mathbf{E = 1,32 \text{ v}}$$

(*) Al no indicarnos la concentración de iones Fe^{2+} , se ha supuesto 1 M

c) Una de las formas de proteger el material de hierro de la corrosión es conectarlo a un "electrodo de sacrificio" que le suministre electrones; esto puede hacerse conectándolo eléctricamente con otro metal más activo, como es el caso del magnesio ya que debido a que su potencial ($E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,36 \text{ v}$) es menor que el del hierro ($E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = +1,23 \text{ v}$) se oxidará antes el Mg que el hierro y, en caso de oxidarse el hierro, éste recuperaría los electrones oxidando al Mg. (Ver pág 495 del texto recomendado)

Cuestiones (1 punto cada una)

1. Razonar si las siguientes afirmaciones respecto a la producción industrial de aluminio por el método Hall, partiendo de bauxita, son verdaderas o falsas:

- a) la primera etapa del proceso metalúrgico es la precipitación de la alúmina.
- b) el proceso de Bayer hace referencia a la etapa correspondiente a la deshidratación del hidróxido de aluminio.
- c) se trata de un procedimiento electrolítico en el que la electrólisis de la alúmina se lleva a cabo en una cuba electrolítica recubierta de grafito, que actúa de ánodo.
- d) a la cuba electrolítica anteriormente mencionada se le añade criolita, que actúa como electrolito.

RESOLUCIÓN

(Ver pág. 450 del texto recomendado)

- a) **FALSA.** La primera etapa del método Hall para la obtención del aluminio es la PURIFICACIÓN DE LA BAUXITA, mediante el proceso Bayer por tratamiento con Na OH, que disuelve la alúmina y la sílice y sirve para eliminar los óxidos de hierro y titanio. La Precipitación de la alúmina es la segunda etapa del proceso.
- b) **FALSA.** El proceso Bayer tiene lugar en la primera etapa del método Hall, como se indicó antes, y es el tratamiento de la bauxita con NaOH. La deshidratación del hidróxido de aluminio tiene lugar en la tercera etapa mediante calentamiento en un horno a 1000°C.
- c) **FALSA.** La cuba electrolítica está recubierta de grafito, que actúa de CÁTODO. El ánodo está formado por unos electrodos que también son de grafito.
- d) **FALSA.** La criolita se añade a la cuba electrolítica y actúa como FUNDENTE, ya que rebaja la temperatura de fusión desde los 2045°C, que es la temperatura de fusión de la alúmina, hasta unos 1000°C.

2. Indicar el carácter ácido, básico o neutro que presentará la disolución de las siguientes sales:

- a) Carbonato potásico; b) Cloruro de estroncio; c) Acetato de litio

RESOLUCIÓN

- b) El carácter ácido o básico de la disolución acuosa de una sal depende del ácido y base a partir de los cuales se haya formado dicha sal, así, de acuerdo con su procedencia, tendremos cuatro posibilidades:
- 1) ACIDO FUERTE + BASE FUERTE \implies SAL NEUTRA
 - 2) ACIDO FUERTE + BASE DÉBIL \implies SAL ÁCIDA
 - 3) ACIDO DÉBIL + BASE FUERTE \implies SAL BÁSICA
 - 4) ACIDO DÉBIL + BASE DÉBIL \implies Depende de cual de los dos sea más fuerte

En este caso tenemos que el **CARBONATO DE POTASIO**, procede del Ácido carbónico (débil) y del Hidróxido de potasio (fuerte) por lo que originará una **DISOLUCIÓN BÁSICA**.

En el caso del **CLORURO DE ESTRONCIO**, procede del ácido clorhídrico (fuerte) y del Hidróxido de estroncio (fuerte) por lo que originará una **DISOLUCIÓN NEUTRA**.

En el caso del **ACETATO DE LITIO**, procede del Ácido Acético (débil) y del Hidróxido de litio (fuerte) por lo que originará una **DISOLUCIÓN BÁSICA**.

3. a) Formular y nombrar los compuestos de fórmula molecular $C_5H_{12}O$. Indicar qué tipo de isomería presentan.

b) Escribir un ejemplo de cada uno de los siguientes tipos de reacciones orgánicas: reacción de adición, reacción de eliminación y reacción de sustitución.

RESOLUCIÓN

a) Al tratarse de un compuesto saturado (C_nH_{2n+2}) con un oxígeno, será un alcohol o un éter. Entre ellos, la isomería será de FUNCIÓN.

Dentro de cada uno, aparecerá la isomería de POSICIÓN, cuando el grupo funcional se encuentre en diferente posición de la cadena, o isomería de CADENA, cuando la forma de ésta (ramificada o no), sea diferente

ALCOHOLES:

$CH_2OH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ 1-pentanol	$CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-CH_3$ 2-pentanol	$CH_3-CH_2-CHOH-CH_2-CH_3$ 3-pentanol	
$CH_2OH-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ 2-metil-1-butanol	$CH_2OH-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ 3-metil-1-butanol	$CH_3-CO(CH_3)-CH_2-CH_3$ 2-metil-2-butanol	$CH_3-CHOH-CH(CH_3)-CH_3$ 3-metil-2-butanol
$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2OH-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \\ \text{2,2-dimetil-1-pentanol} \end{array} $			

ÉTERES:

$CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ Metilbutil eter (Metil-oxi-butilo)	$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$ Etilpropil eter (Etil-oxi-propilo)	
$CH_3-O-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ metil-1-metilpropil eter (Metilo-oxi-1-metilpropilo)	$CH_3-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ metil-2-metilpropil eter (Metilo-oxi-2-metilpropilo)	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-O-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \\ \text{Metil-1,1-dimetilpropil eter} \\ \text{(Metilo-oxi-1,1-dimetilpropilo)} \end{array} $

b) Reacción de adición: $CH_2 = CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_3$

Reacción de eliminación: $CH_2OH - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$

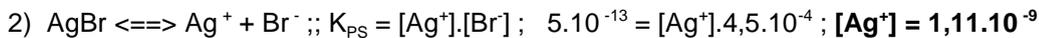
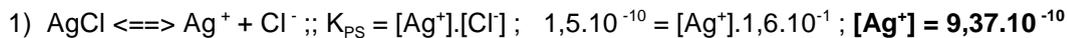
Reacción de sustitución: $CH_2Cl - CH_3 + KOH \rightarrow CH_2OH - CH_3$

4. Una disolución presenta las siguientes concentraciones: [iones cloruro]= $1,6 \cdot 10^{-1}$ M; [iones bromuro]= $4,5 \cdot 10^{-4}$ M; [iones cromato]= $1,7 \cdot 10^{-2}$ M Al añadir lentamente a esta disolución, una disolución de nitrato de plata, determinar en qué orden precipitarán las distintas sales de plata. Datos: $K_{ps}(\text{cloruro de plata})= 1,5 \cdot 10^{-10}$; $K_{ps}(\text{bromuro de plata})=5 \cdot 10^{-13}$; $K_{ps}(\text{cromato de plata})=1,9 \cdot 10^{-12}$.

RESOLUCIÓN

A medida que le vamos añadiendo nitrato de plata que es un electrolito fuerte y por tanto se disocia completamente, irá aumentando la concentración de plata en dicha disolución, por lo que la sal que necesite menos concentración de plata, de acuerdo con su producto de solubilidad será la primera que precipite.

Teniendo en cuenta que conocemos tanto los correspondientes productos de solubilidad como las concentraciones de los otros iones, vamos a determinar cual debe ser la concentración de plata en cada uno de los tres casos para que se alcance su producto de solubilidad y, por tanto, precipite.



Por tanto, precipitará 1º: AgCl ; 2º: AgBr y 3º: Ag₂CrO₄

5. Cuando se estudia la reacción que tiene lugar entre el óxido nítrico y el oxígeno gaseoso para formar el dióxido de nitrógeno, se observa que:

(1) al duplicar la concentración de óxido nítrico manteniendo la de oxígeno constante, la velocidad de reacción se cuadruplica;

(2) al duplicar la concentración de oxígeno manteniendo constante la de óxido nítrico, la velocidad de reacción se duplica. De acuerdo con estos datos, determine cuál será el orden de reacción total y las unidades que tendrá su constante de velocidad.

RESOLUCIÓN

La reacción es: $2.\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2.\text{NO}_2$ y la expresión que nos da la velocidad de esta reacción: $v = k.[\text{NO}]^a.[\text{O}_2]^b$, siendo, por tanto, "a" el orden de reacción con respecto al NO, y "b", el orden de reacción con respecto al O₂, mientras que el orden total será: (a+b)

Caso (1): Se duplica la concentración de NO y la velocidad de cuadruplica, es decir:

$$4.V = k.(2.[\text{NO}])^a.[\text{O}_2]^b, \text{ si la dividimos por la inicial: } \frac{4.V}{V} = \frac{k.2^a.[\text{NO}]^a.[\text{O}_2]^b}{k.[\text{NO}]^a.[\text{O}_2]^b};$$

$$4 = 2^a ; 2^2 = 2^a, \text{ de donde deducimos que } a = 2 : \text{ Orden 2 con respecto al NO}$$

Caso (2): Se duplica la concentración de O₂ y la velocidad de duplica, es decir:

$$2.V = k.[\text{NO}]^a.(2.[\text{O}_2])^b, \text{ si la dividimos por la inicial: } \frac{2.V}{V} = \frac{k.[\text{NO}]^a.2^b.[\text{O}_2]^b}{k.[\text{NO}]^a.[\text{O}_2]^b};$$

$$2 = 2^b ; 2^1 = 2^b, \text{ de donde deducimos que } b = 1 : \text{ Orden 1 con respecto al O}_2$$

Y el orden total será la suma de ambos: **Orden total = a + b = 2 + 1 = 3**

Tema (1,5 puntos)

Dureza del agua. Métodos de ablandamiento de aguas para usos industriales.

(Ver pág 316 y siguientes del texto recomendado (QUÍMICA APLICADA A LA INGENIERÍA. Caselles, M.J. , Gómez, M.R., Molero, M. y Sardá, J. Ed. UNED , 1ª ed. (2004)