

EXAMEN DE PROBLEMAS - 1

INSTRUCCIONES

- La resolución del examen debe entregarse en las hojas indicadas en cada caso, escribiendo el código del alumno en el espacio reservado al efecto.
- Podrán usarse folios en blanco para planificar o realizar las operaciones en cada parte. Estas hojas NO se entregarán al finalizar el examen.
- No se permite el uso de calculadoras programables, el uso de libros de texto, Tabla del sistema periódico ni cualquier otro tipo de material (formularios, etc.)
- No se permite la entrada al examen con teléfono móvil o cualquier otro dispositivo electrónico, salvo calculadoras no programables.
- Se proponen para su resolución 4 problemas con distintos apartados.
- Este examen contribuye con un 60 % a la calificación final

PROBLEMA 1

Las baterías plomo-ácido utilizadas en los automóviles están constituidas por un conjunto de rejillas, fabricadas con una aleación de plomo, calcio, plata y estaño, que actúan como armazón y soporte de los materiales activos y son conductoras de la corriente eléctrica. En la fabricación de la batería, estas rejillas se impregnan con una pasta de óxido de plomo(II), se introducen en separadores de PVC o PE y se distribuyen en grupos que se introducen en la caja de la batería, a la que se añade el electrolito formado por ácido sulfúrico y agua desionizada en proporción 1:3. En el proceso de carga de la batería se generan dos tipos de electrodos: uno representado por el par $PbSO_4 | Pb$ y $PbO_2 | PbSO_4$.

Datos: $E^\circ(PbSO_4|Pb) = -0,359 V$; $E^\circ(PbO_2|PbSO_4) = 1,691 V$; $1 F = 96485 C mol^{-1}$

Masas atómicas (u): $Pb = 207,2$; $C = 12,0$; $S = 32,1$; $O = 16,0$.

$K_{PS}(PbCO_3) = 7,40 \times 10^{-14}$

- Indique el ánodo y el cátodo de la batería y la reacción química global que tendrá lugar durante el funcionamiento espontáneo de la batería.....**5,0 puntos**
- Calcule el potencial estándar de la batería y la cantidad de sulfato de plomo(II) que se formará cuando la batería produzca 48244 culombios.....**3,0 puntos**
- En el proceso de fabricación de estas baterías se originan aguas residuales que contienen 180 ppm de Pb^{2+} , que es necesario eliminar antes de realizar su vertido. Un procedimiento para realizar esta eliminación es precipitar de forma estequiométrica el Pb^{2+} mediante tratamiento con carbonato de sodio. Calcule la cantidad de lodos (de composición 40 % de $PbCO_3$ y 60 % de agua), que se originarán en el tratamiento de un metro cúbico de agua residual.....**7,0 puntos**
- Calcule la concentración de Pb^{2+} residual, en ppm, que permanecerá disuelta en el agua después del tratamiento descrito en el apartado anterior**10,0 puntos**

PROBLEMA 2

EXAMEN DE PROBLEMAS - 2

En España, al terminar la guerra civil (1939), debido a las dificultades de abastecerse de petróleo en el mercado mundial, se extendió el uso de gasógeno. Se trataba de un dispositivo que se colocaba en algún lugar de un coche (o en un carrito accesorio) y que permitía obtener el **gas de gasógeno**, o gas pobre, mediante una gasificación de biomasa sólida (leña o residuos agrícolas, con un contenido en humedad inferior al 20%), realizada haciendo pasar una pequeña cantidad de aire, a gran velocidad, a través de la biomasa en combustión.

El oxígeno del aire reacciona con el carbono contenido en la biomasa proporcionando CO y CO₂; este último se reduce a su vez a CO en contacto con la biomasa incandescente. Por su parte, el vapor de agua procedente de la humedad del combustible se disocia produciendo hidrógeno y liberando oxígeno, el cual se combina con el carbono para producir más óxidos de carbono. También se obtienen hidrocarburos (principalmente metano) y, al emplearse aire, el contenido en nitrógeno del gas formado es elevado. En resumen, se obtiene un gas denominado *gas de gasógeno*, debido a su reducido poder calorífico (3,4 a 5,4 MJ/m³) pero que se puede usar para mover un motor.

Desde el punto de vista químico, una vez generado el dióxido de carbono, con el carbón a alta temperatura se establece el equilibrio:



DATOS: Composición mayoritaria del aire seco: 21 % de O₂ y 79 % de N₂ en volumen.

Entalpías de formación (kJ·mol⁻¹): CO(g) = - 110,5; CO₂(g) = - 393,5; CaCO₃(s) = - 1207; CaO(s) = - 635

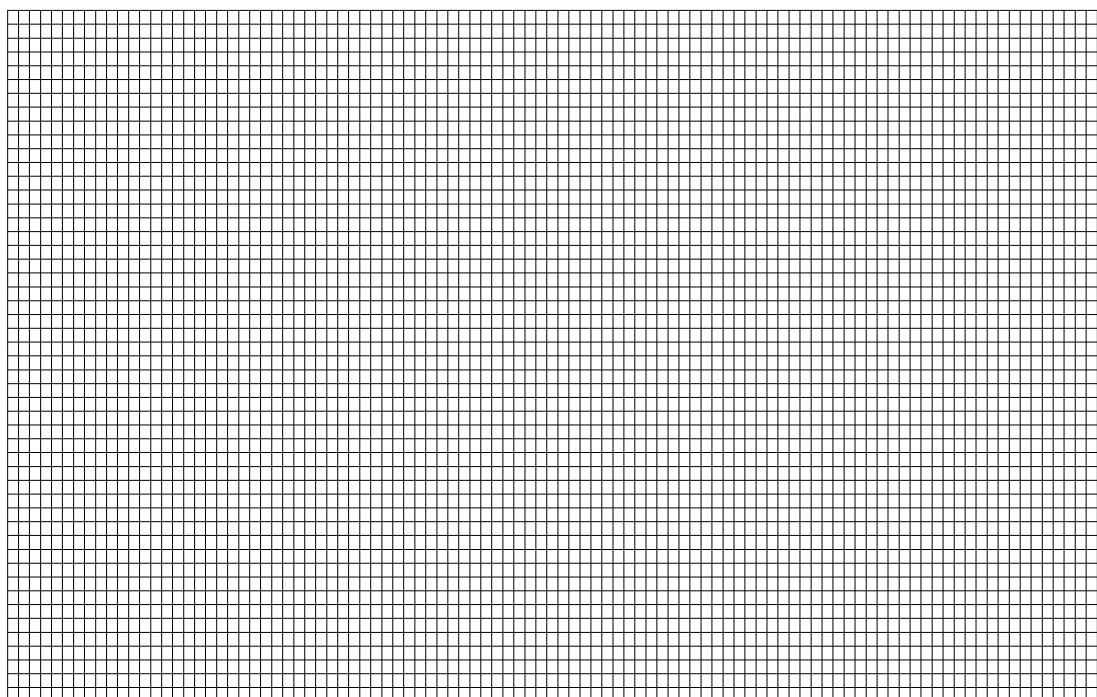
R = 8,31 J·mol⁻¹·K⁻¹ = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹

Entropías (J·mol⁻¹·K⁻¹): CO(g) = 197,6; CO₂(g) = 213,79; C(grafito) = 5,69; O₂(g) = 49



- Escriba las reacciones de formación de los dos posibles óxidos de carbono que se forman en la reacción del carbono con un mol de dióxido de carbono (en condiciones estándar) ----- (1 punto)
- Calcule $\Delta_r G^0$ para ambas reacciones en función de la temperatura (suponiendo que los valores de $\Delta_r H^0$ y $\Delta_r S^0$ son independientes de la temperatura) ----- (4 puntos)
- Represente gráficamente $\Delta_r G^0$ de las reacciones A y B frente a la temperatura en el intervalo de 500 a 1500 K interpretando la gráfica obtenida. ----- (2 puntos)

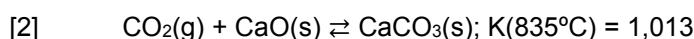
EXAMEN DE PROBLEMAS - 3



- d. Estudie la variación de la espontaneidad de la reacción $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$, en función de la temperatura, e indique el intervalo de temperatura en que será espontánea.-----**5 puntos**
- e. Determine la composición del gas de gasógeno que se obtiene al hacer pasar, a la presión de 1 atm y con una temperatura exterior de 25 °C, una corriente de aire seco de 100 L·s⁻¹ a través del carbón al rojo suponiendo que, inicialmente, la reacción del oxígeno con carbón para formar dióxido de carbono es estequiométrica, de forma que se consume todo el oxígeno que entra en el reactor.-----**6 puntos**
- f. Explique cómo podría mejorar el rendimiento del proceso. -----**2 puntos**

El dióxido de carbono es una fuente de confort (si no fuese por el efecto invernadero las temperaturas serían muchísimo más bajas que en la actualidad) pero, debido al consumo de combustibles derivados del petróleo en la calefacción de los edificios, en el transporte, etc., la producción de CO₂ se ha disparado con lo que el efecto invernadero antropogénico ha aumentado notablemente. En los últimos años, en España (y en todo el mundo), para minimizar este efecto, se están desarrollando planes de investigación para “capturar” el CO₂.

Uno de estos proyectos se desarrolla en la central térmica de “La Pereda” (situada a 9 km de Oviedo). Su principal objetivo es capturar el dióxido de carbono mediante reacción con óxido de calcio a temperatura elevada, a la cual se alcanza el equilibrio:



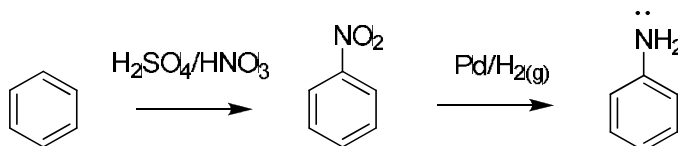
En los estudios previos, han logrado “capturar” diariamente 8 tm de CO₂ con un rendimiento del 90 %.

- g. En este equilibrio, la presión del dióxido de carbono a 700 °C es de 0,030 atm y a 950 °C es de 2,41 atm. Calcule la entalpía de ese proceso a partir de los datos indicados y compárela con la obtenida a partir de datos termodinámicos. -----**5 puntos**

EXAMEN DE PROBLEMAS - 4

PROBLEMA 3

Por reacción de dióxido de nitrógeno con agua puede obtenerse ácido nítrico (hidroxidodioxidonitrógeno), regenerándose monóxido de nitrógeno. Entre otras aplicaciones, el ácido nítrico se emplea en la síntesis del compuesto orgánico anilina (fenilamina) como se muestra en el siguiente esquema:



La anilina es usada para fabricar una amplia variedad de productos como por ejemplo la espuma de poliuretano, productos químicos agrícolas, pinturas sintéticas, antioxidantes, estabilizadores para la industria del caucho, herbicidas, barnices y explosivos.

Datos: $pK_b(\text{anilina}) = 9,42$; Masas atómicas (u): $H = 1,0$; $C = 12,0$; $N = 14,0$

- A partir de la fórmula estructural de la anilina justifique: la solubilidad en agua de la anilina (3,6 g de anilina en 100 mL de agua) y su comportamiento como base débil----- (8,0 puntos)
- Una alícuota de 50,0 mL de una disolución saturada de anilina se diluye con agua destilada hasta un volumen final de 250,0 mL. Calcule el pH de la disolución resultante y el grado de protonación de la anilina----- (8,0 puntos)
- Si se añade suficiente ácido clorhídrico para neutralizar al 50 % de la anilina presente en la disolución del apartado anterior. Calcule el pH de la disolución resultante de la neutralización parcial ----- (9,0 puntos)

PROBLEMA 4

Una joven estrella de los programas infantiles de televisión fue encontrada muerta en la habitación de su hotel. Su estilo de vida era saludable, su peso era de 50 kg, y su entusiasmo por hacer nuevas cosas era grande, pero el día de su fallecimiento le dolía la cabeza y se tomó una cápsula comprada en una farmacia próxima. Su extraña muerte está siendo investigada por un equipo de la policía científica que ha encontrado varias personas sospechosas:

¿Cuál o cuáles de los sospechosos podrían ser responsables de la muerte de la estrella infantil? Justifique en cada caso la respuesta.

DATOS

Masas atómicas (u): $H = 1,0$; $C = 12,0$; $N = 14,0$; $K = 39,1$; $S = 32,1$; $Ba = 137,3$

Densidad del agua = 1 g/cm^3 ; Velocidad de la luz = $3 \times 10^8 \text{ m/s}$.

- a. Sospechoso 1: Este sospechoso se ha confesado autor del crimen. Es un viejo rival cuyos programas han ido perdiendo audiencia debido al ascenso de nuestra joven estrella. Según su relato, había leído que el bario en su forma iónica era altamente tóxico y le suministró a la joven sulfato de bario disuelto en un vaso de agua. La policía ha calculado que pudo ingerir unos 100 mL de esta disolución. La dosis letal para esta persona es de 0,8 g de $Ba^{2+}(ac)$. La constante del producto de solubilidad del sulfato de bario es $1,05 \times 10^{-10}$.
----- (5,0 puntos)
- b. Sospechoso 2: Es un hombre de mediana edad que ha dicho no utilizar cosméticos pero cuya ropa contiene restos de maquillaje. Un análisis espectroscópico del maquillaje hallado en la ropa del sospechoso, da lugar a señales cuyas frecuencias han sido: $1,2 \times 10^{15} \text{ Hz}$, $1,34 \times 10^{15} \text{ kHz}$, $1,9 \times 10^{17} \text{ MHz}$ y $1,34 \times 10^{15} \text{ Hz}$. La víctima solía llevar un maquillaje blanco perlado característico. El efecto del blanco perlado en cosmética lo confiere el compuesto de bismuto $BiOCl$. La policía sabe que el bismuto se puede detectar porque presenta una línea característica a 2231 \AA .
----- (4,0 puntos)
- c. Sospechoso 3: La policía ha encontrado en casa de una amiga de la víctima una botella sin etiqueta que contiene un líquido sospechoso. Un análisis elemental de 5 g del líquido revela que está formado por 1,935 g de carbono, 0,484 g de hidrógeno y 2,581 g de oxígeno. Al mezclar 5 g de ese líquido con 100 ml de agua se observa que la temperatura de congelación de la muestra es $-1,5 \text{ }^\circ\text{C}$. La policía sabe que 6,84 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 200 ml de agua solidifican a $-0,186 \text{ }^\circ\text{C}$ y que el etilenglicol (1,2—etanodiol) es un líquido anticongelante muy tóxico. ----- (11,0 puntos)
- d. Sospechoso 4: La policía analizó las cápsulas que compró la joven en la farmacia y encontró que estaban contaminadas con cianuro de potasio, probablemente debido a un error de fabricación. En el estómago de la joven, de 800 mL de capacidad, se encontró una disolución $4,80 \times 10^{-5} \text{ M}$ de cianuro de potasio. La policía sabe que la DL_{50} (dosis letal para el 50% de los sujetos ensayados) del cianuro del potasio en ratas es 50 mg por kilogramo de masa corporal y que se puede suponer que en los humanos es similar. ----- (5,0 puntos)