



*Enunciados originales obtenidos del Departament d'Ensenyament via solicitud de acceso a información pública via Ley de transparencia y posterior recurso al GAIP*  
<http://www.gaip.cat/es/detall/normativa/2018-0174>

*Enunciados disponibles en*

<https://drive.google.com/file/d/1YWeKjx4sFG3Hta0TRVIGFfoR88A4zHoU/view>

## PROBLEMA 2.

Uno de los métodos más empleados para la obtención de magnesio es el llamado proceso Dow. Este proceso transforma los cationes de magnesio, que encontramos en el agua de mar, en magnesio metálico. Los pasos más significativos del proceso son: la precipitación de hidróxido de magnesio cuando añadimos hidróxido de calcio al agua del mar, para seguidamente filtrar el hidróxido de magnesio. Después de evaporar el agua existente, el cloruro de magnesio sólido se reacciona con ácido clorhídrico para formar cloruro de magnesio sólido se funde en una celda de acero (750°C), donde en un proceso de electrolisis se hace pasar una corriente eléctrica para reducir los iones  $Mg^{+2}$  y oxidar los iones  $Cl^-$ .

Por otra parte sabemos que un problema medioambiental es el residuo de cáscara de mejillón de las fábricas conserveras. Actualmente de la cáscara de mejillón se extrae el carbonato cálcico para producir óxido de calcio (cal viva), por descomposición térmica. A la vez, este óxido lo transforma en hidróxido de calcio (cal apagada o muerta), que se utiliza para precipitar el hidróxido de magnesio del proceso Dow antes descrito.

### a) (0.75 puntos)

- I. Escriba las reacciones químicas ajustadas descritas en el proceso de obtención de Mg.
- II. Calcule el volumen de agua de mar necesaria para producir una tonelada de magnesio metálico.
- III. Encuentre el potencial mínimo de la celda para producir la electrolisis en condiciones estándar.
- IV. Calcule la intensidad de corriente eléctrica que se tendrá que aplicar en la celda para producir 1 tonelada de Mg en 2 días.

b) (0.5 puntos) Encuentre, en el caso de la precipitación del hidróxido de magnesio, el pH a partir del cual hay precipitación. ¿Sería adecuado trabajar a  $pH=13$ ? (Suponga que sólo precipitan hidróxidos de calcio, i de magnesio, y que el resto de compuestos del agua de mar son solubles en las concentraciones de trabajo)

c) (0.5 puntos) Escriba las reacciones para obtener hidróxido de calcio a partir de la cáscara de mejillón y calcule la cantidad necesaria de hidróxido de calcio para obtener 1 tonelada de magnesio en el proceso Dow.

d) (0.75 puntos) Diseñe el procedimiento a seguir en un práctica de laboratorio donde se pretenda construir una pila utilizando con una barra de magnesio, en solución acuosa salina, y como conductor un hilo de cobre. Escriba la reacción, y calcule el potencial de la pila. Si queremos encender una bombilla de 4,5V, describa el montaje que podemos hacer con este tipo de pila para conseguirlo.

### Datos

$\varepsilon^{\circ}(V)$ :  $(Mg^{2+}/Mg) = -2,36$ ;  $(Cl_2/Cl^-) = + 1,36$ ;  $(2H_2O/H_2+2OH^-) = -0,83$

1 F = 96487 C · (mol e)<sup>-1</sup>. **Masas atómicas** Mg = 24,31 ; Ca= 40,08; O= 16; H=1; C= 12; Cl=35,5

**El agua de mar la formulamos como la solución de los siguientes compuestos:**

Cloruro de sodio 24 g

Cloruro de magnesio 5 g

Sulfato de sodio 4 g

Cloruro de calcio 1,1 g

Cloruro de potasio 0,7 g

Bicarbonato de sodio 0,2 g

Bromuro de sodio 0,096 g

Ácido bórico 0,026 g

Fluoruro de sodio 0,003 g

Agua destilada 1 l

**Densidad agua de mar** 1,027g/ml

Kps (hidróxido de magnesio)  $1,8 \cdot 10^{-11}$

Kps (hidróxido de calcio)  $5,5 \cdot 10^{-6}$

**Cáscara de mejillón:** 90% Carbonato de calcio , 10 % silicatos y fosfatos

*Referencias:*

Dow Process [https://www.magnesiumsquare.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=31&Itemid=37](https://www.magnesiumsquare.com/index.php?option=com_content&view=article&id=31&Itemid=37)

<http://extractivemetallurgy.blogspot.com/2013/09/magnesium-extraction-by-dow-process.html>

*Comentado y resuelto por Sleepylavoisier (me limito a poner en formato electrónico y reescribir con otras palabras, el crédito es suyo) y fisiramix en*

<http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4253&p=30232#p30230>

*Enunciado usa varias veces “i” como conjunción en lugar de “y”*

*Enunciado usa en texto notación  $Ca^{+2}$  cuando en datos y según IUPAC es  $Ca^{2+}$ .*

*La unidad de medida va separada de la cantidad (se indica 4,5V)*

Tal y como comenta Sleepylavoisier, el enunciado tiene un error importante:

Donde indica

*Después de evaporar el agua existente **el cloruro de magnesio sólido i reaccionarlo** con ácido clorhídrico para formar cloruro de magnesio sólido se funde...*

Al añadir el hidróxido de calcio (cal muerta), lo que sedimenta es hidróxido de magnesio y después de evaporar y secar quedará el propio hidróxido de magnesio sólido, no cloruro de magnesio como ponen.

Es decir la frase debería escribirse así:

*Después de evaporar el agua existente, **el hidróxido de magnesio sólido se hace reaccionar** con ácido clorhídrico para formar cloruro de magnesio sólido **que** se funde...”*

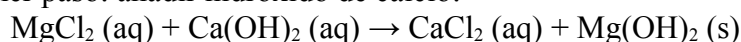
Es un error del enunciado que puede bloquear a cualquier opositor y hacer perder un tiempo muy valioso. Los tribunales debieron indicarlo formalmente a los opositores tribunal nada más empezar el examen práctico; si no se notificó o no se hizo con suficiente rapidez sería algo muy grave.

**Opositores de tribunales 1 y 7 confirman que no se notificó, sin información sobre el resto.**

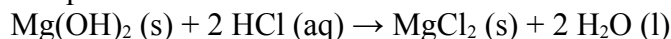
### a.I)

Teniendo en cuenta el enunciado corregido, las reacciones químicas serían:

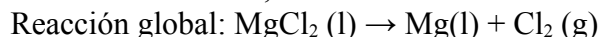
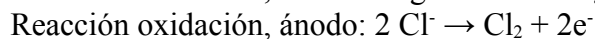
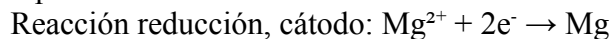
Primer paso: añadir hidróxido de calcio:



Segundo paso: añadir ácido clorhídrico



Tercer paso: electrolisis sal fundida.



### a.II)

Usamos factores de conversión con algunos cálculos previos:

-Para pasar de masa de Mg a masa de  $\text{MgCl}_2$  calculamos la masa molar del  $\text{MgCl}_2 = 24,31 + 2 \cdot 35,5 = 94,31 \text{ g/mol MgCl}_2$

-Para pasar de masa de  $\text{MgCl}_2$  a masa de agua de mar sumamos las masas de enunciado  $24 + 5 + 4 + 1,1 + 0,7 + 0,2 + 0,096 + 0,026 + 0,003 + 1000$  tenemos un total de  $1035,125 \text{ g}$  de masa, pero no están asociadas a  $1 \text{ L}$  (podríamos pensar que el agua destilada no aumenta su volumen), ya que la relación entre masa y volumen la da la densidad, que es dato. Nos da el porcentaje en masa de  $\text{MgCl}_2$  frente a la masa total.

$$10^6 \text{ g Mg} \cdot \frac{94,31 \text{ g MgCl}_2}{24,31 \text{ g Mg}} \cdot \frac{1035,125 \text{ g agua de mar}}{5 \text{ g MgCl}_2} \cdot \frac{10^{-3} \text{ L}}{1,027 \text{ g agua de mar}} = 790325 \text{ L} \approx 7,9 \cdot 10^5 \text{ L}$$

Si lo expresamos en SI, aunque no se pide,  $V = 790 \text{ m}^3$ .

### a.III)

Planteando el potencial de pila, lo obtendremos negativo: es electrolisis, no espontáneo.

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -2,36 - 1,36 = -3,72 \text{ V}$$

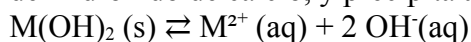
El potencial mínimo de la celda para la electrolisis será positivo e inverso,  $E^\circ_{\text{celda}} = 3,72 \text{ V}$

### a.IV)

En lugar de ecuaciones de Faraday, se plantea con factores de conversión usando el concepto de mol de electrones y de intensidad=carga/tiempo.

$$\frac{\left( 10^6 \text{ g Mg} \cdot \frac{1 \text{ mol Mg}}{24,31 \text{ g Mg}} \cdot \frac{2 \text{ mole}^-}{1 \text{ mol Mg}} \cdot \frac{96487 \text{ C}}{1 \text{ mole}^-} \right)}{2 \text{ días} \cdot \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ día}} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}}} = 45937,79 \text{ A} \approx 46 \text{ kA}$$

**b)** Planteamos el equilibrio de solubilidad (usamos M para que la expresión sea común a Mg y Ca)  
La constante de solubilidad del hidróxido de magnesio es varios órdenes de magnitud menor que la del hidróxido de calcio, y precipita antes.



$$K_{ps} = [\text{M}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

Buscamos pH, por lo que expresamos  $[\text{OH}^-]$  en función del resto y tomamos logaritmo

$$[\text{OH}^-] = \left( \frac{K_{ps}}{[\text{M}^{2+}]} \right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \log([\text{OH}^-]) = \frac{1}{2} \log\left(\frac{K_{ps}}{[\text{M}^{2+}]}\right)$$

$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ , y  $\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-])$ , combinando

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \log\left(\frac{K_{ps}}{[\text{M}^{2+}]}\right)$$

Ese sería el pH a partir del cual se produce la precipitación de ese ion.  
Para el valor numérico necesitamos la concentración de los iones en el agua de mar:

Para  $M = \text{Mg}^{2+}$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{5 \text{ g MgCl}_2}{1035,125 \text{ g agua de mar}} \cdot \frac{1,027 \text{ g agua de mar}}{10^{-3} \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol MgCl}_2}{95,31 \text{ g MgCl}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol Mg}^{2+}}{1 \text{ mol MgCl}_2}$$
$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,05204861538329769815 \text{ M}$$
$$\text{pH} = 14 + 0,5 \cdot \log\left(\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{0,052048615}\right) = 9,269431664 \approx 9,3$$

Para  $M = \text{Ca}^{2+}$

(la masa molar  $\text{CaCl}_2 = 40,08 + 2 \cdot 35,5 = 111,08 \text{ g/mol CaCl}_2$ )

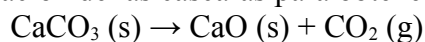
$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1,1 \text{ g MgCl}_2}{1035,125 \text{ g agua de mar}} \cdot \frac{1,027 \text{ g agua de mar}}{10^{-3} \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCl}_2}{111,08 \text{ g CaCl}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}^{2+}}{1 \text{ mol CaCl}_2}$$
$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,00982504300576217856 \text{ M}$$
$$\text{pH} = 14 + 0,5 \cdot \log\left(\frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{0,009825043006}\right) = 12,37401411472834591289 \approx 12,4$$

Al añadir hidróxido de calcio estamos aumentando  $[\text{Ca}^{2+}]$ , por lo que la concentración de  $\text{OH}^-$  será menor, y el pOH menor y el pH mayor, por lo que será algo menor de 12,4.

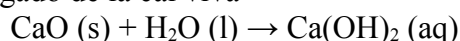
Sobre la pregunta del enunciado: como  $12,4 < 13$ , no sería adecuado trabajar a  $\text{pH} = 13$  ya que se produciría la precipitación conjunta de ambos hidróxidos (no solamente el de magnesio que es el objetivo) y el precipitado de calcio sería una impureza que perjudicaría el electrolisis posterior.

c) Las reacciones para obtener la cal apagada a partir de las cáscaras de mejillón serían:

Tostación de las cáscaras para obtener cal viva



Apagado de la cal viva



Enunciado nos da la composición de la cáscara de mejillón (con 90% de carbonato de calcio) pero pide la cantidad necesaria de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para obtener la tonelada de Mg. Aplicamos factores de conversión, teniendo en cuenta que según la estequiometría vista en a) la relación entre moles de Mg y Ca es 1 a 1.

Masa molar  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 40,08 + 2 \cdot (16+1) = 74,08 \text{ g/mol Ca}(\text{OH})_2$

Usamos  $1 \text{ t} = 10^6 \text{ g}$

$$10^6 \text{ g Mg} \cdot \frac{1 \text{ mol Mg}}{24,31 \text{ g Mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}}{1 \text{ mol Mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol Ca}} \cdot \frac{74,08 \text{ g Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2} = 3,047 \text{ t Ca}(\text{OH})_2$$

No piden la cantidad de mejillones, pero se puede calcular:

Masa molar  $\text{CaCO}_3 = 40,08 + 2 \cdot 12 + 16 \cdot 3 = 100,08 \text{ g/mol CaCO}_3$

$$1 \text{ t Mg} \cdot \frac{100,8 \text{ t CaCO}_3}{24,31 \text{ t Mg}} \cdot \frac{100 \text{ t mejillones}}{90 \text{ t CaCO}_3} = 4,607 \text{ t mejillones}$$

d) Primero se trata la parte teórica.

La barra de magnesio se debe oxidar, y será el ánodo. El hidrógeno del agua será el cátodo.

Reacción de oxidación, ánodo:  $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$

Reacción de reducción, cátodo:  $2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

Reacción global:  $\text{Mg (s)} + 2 \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2 \text{(g)} + \text{Mg(OH)}_2 \text{(aq)}$

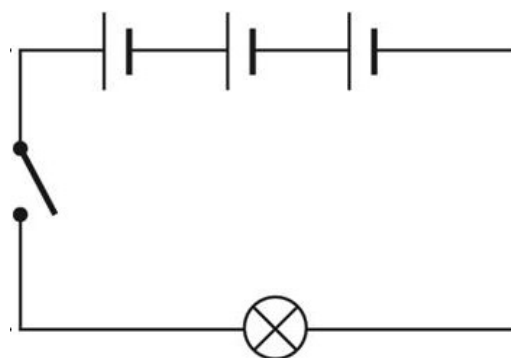
$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,83 - (-2,36) = 1,53 \text{ V}$  (positiva)

En los apartados anteriores había ánodo y cátodo, pero había electrolisis, y ahora es una pila, y la asociación de + y - no es la misma. En una pila el ánodo será el - y el cátodo el +. La corriente externamente a la pila va de + a -, siendo el sentido del movimiento de electrones en el circuito opuesto al del sentido asignado por convenio a la corriente. Es en el ánodo donde se liberan electrones.

Para encender la bombilla hemos de conectar  $4,5/1,53 = 2,941176471 \approx 3$  pilas en serie.

Los cálculos son teóricos y es posible, que en vez de 3 pilas, necesitemos conectar 4 para encender la bombilla de 4,5 V o que luzca muy tenuamente si es una bombilla incandescente.

El esquema eléctrico sería el adjunto



Todo lo relativo a práctica de laboratorio en entorno docente sería aparte; aquí se comentan ideas (tal y como plantea sleepylavoisier)

Cada pila puede confeccionarse con un ánodo (polo -) de magnesio cilíndrico que envolvemos en papel absorbente alrededor del cual enrollamos hilo de cobre que actuará de cátodo inerte (polo +). El hilo de cobre se conecta mediante unas pinzas con el ánodo de magnesio de la siguiente pila que llevará su propio papel absorbente y arrollamiento de cobre, y así sucesivamente, conectando los polos opuestos para que las pilas queden en serie. Con una jeringa podemos inyectar y empapar completamente los papeles absorbentes de solución salina, momento a partir del cual comenzaremos a detectar lecturas diferentes de 0 V en un multímetro.

En los siguientes videos explican un procedimiento similar:

Pila Casera de 1,4 voltios (casi sin electrolito)..Homemade Bateria 1,4 Volt (eletrólito quase)

<https://www.youtube.com/watch?v=-cIwyqVsTac>

Pila casera con electrodo de Magnesio (distintos tipos de electrolitos)

<https://www.youtube.com/watch?v=nR-sSMMquZ0>