

|                      |                                  |   |                        |             |
|----------------------|----------------------------------|---|------------------------|-------------|
|                      |                                  | <b>QUÍMICA APLICADA A LA INGENIERÍA</b>         |                        | <b>105</b>  |
|                      |                                  | <b>INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL EN MECÁNICA</b> |                        | <b>63</b>   |
|                      |                                  |   | Examen Tipo Desarrollo | Nacional    |
| Material:<br>Ninguno | <b>Febrero-2009</b><br>2ª semana | <b>soluciones</b>                               | 2ª semana              | Hoja 1 de 1 |

Únicamente se permite el uso de una calculadora no programable

### Problema (3,5 puntos)

El proceso industrial Haber, de obtención de amoníaco a partir de sus elementos, se realiza en un reactor de acero inoxidable con temperaturas de 400 a 540 °C y presiones de 8000 a 35000 kPa., además de utilizar un catalizador. Con los datos disponibles calcular:

- 1º. El calor de reacción. La variación de entropía y el cambio en la energía libre de Gibbs, en condiciones estándar
  - 2º. Determine la constante de equilibrio de la reacción en condiciones estándar.
  - 3º. Determine la constante de equilibrio de la reacción si se incrementa la temperatura hasta 500°C.
  - 4º. A la vista de los resultados justificar por qué las condiciones industriales de reacción son temperaturas de 400 a 540 °C y presiones de 8.000 a 35.000 kPa., además de utilizar un catalizador.
- Datos:  $\Delta G^\circ$ :  $\text{NH}_3$ :  $-16,5 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $\Delta H^\circ$ :  $\text{NH}_3$ :  $-46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;  
 $\Delta S^\circ_f$  (  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  ) :  $\text{H}_2$ : 130,6;  $\text{N}_2$ : 191,5;  $\text{NH}_3$ : 192,6

### RESOLUCIÓN

La reacción de formación de amoníaco es:  $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$

- 1º. Para determinar los valores de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , puesto que conocemos los correspondientes a los reactivos y productos, podemos hacerlos los tres de la misma forma:

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}} = 2(-46,1) - (3 \cdot 0 + 2 \cdot 0) ; \Delta H_{\text{REACCIÓN}} = -92,2 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_{\text{REACCIÓN}} = \Delta G_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta G_{\text{REACTIVOS}} = 2 \cdot (-16,5) - (3 \cdot 0 + 2 \cdot 0) ; \Delta G_{\text{REACCIÓN}} = -33,0 \text{ KJ}$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} = 2 \cdot (192,6) - (3 \cdot 130,6 + 2 \cdot 191,5) ; \Delta S_{\text{REACCIÓN}} = -389,6 \text{ j}^\circ\text{K}$$

Se trata, por tanto, de una reacción exotérmica ( $\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = -92,2 \text{ KJ}$ ), espontánea a esa temperatura estándar de 25°C ( $\Delta G_{\text{REACCIÓN}} = -33,0 \text{ KJ}$ ), aunque transcurra con un aumento de entropía ( $\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = -389,6 \text{ j}^\circ\text{K}$ )

- 2º. Para calcular la constante de equilibrio a esa temperatura, utilizaremos la expresión que nos la relaciona con la Energía Libre de Gibbs, y que es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \implies -33000 = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln K_p, \text{ de donde: } \ln K_p = 13,32;$$

$$\mathbf{K_p = 6,09 \cdot 10^5}$$

- 3º. Para determinar la constante de equilibrio a otra temperatura, se aplica la ecuación de Van't Hoff, que nos relaciona los valores de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas con la entalpía de reacción, y

$$\text{que es: } \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{-\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) ; \ln \frac{6,09 \cdot 10^5}{K_2} = \frac{-(-92200)}{8,314} \cdot \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{773} \right)$$

, de donde, al despejar nos queda:  $\mathbf{K_{p2} = 7,13 \cdot 10^{-5}}$

lo cual nos indica que al aumentar la temperatura, el equilibrio está más desplazado hacia la izquierda, como cabía esperar, ya que se trata de una reacción exotérmica.

- 4º. De acuerdo con la Ley de Le Chatelier, el incremento de presión favorece la espontaneidad de la reacción

porque al desplazarse la reacción a la derecha disminuye el número de moles de gas, pero el aumento de temperatura desplazará la reacción hacia la derecha, pues se trata de una reacción exotérmica. Así, y considerando solamente estos aspectos del equilibrio, debería realizarse a presiones altas y temperaturas bajas.

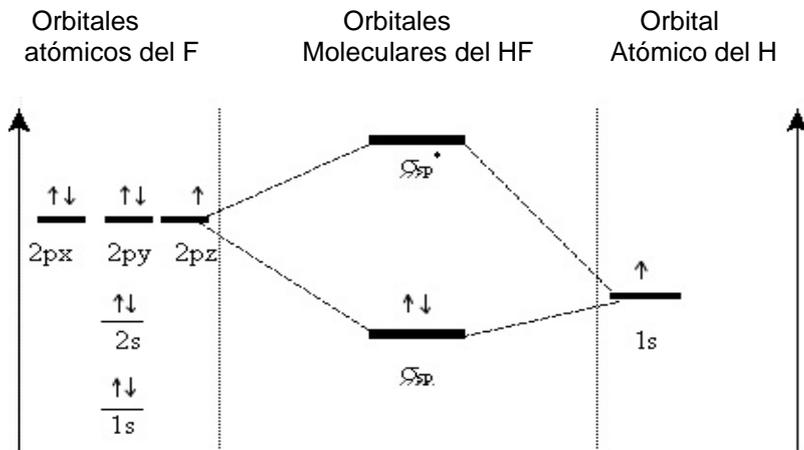
No obstante, el aumento de la temperatura aumenta la velocidad de reacción, y por ello, se realiza a temperatura alta, buscando mayor rapidez en el proceso, lo cual lo hace más rentable económicamente. En uso de un catalizador apropiado, disminuye la energía de activación de la reacción y ello hace que ésta sea más rápida

**Preguntas ( 4,0 puntos )** Debe contestar únicamente a 4 de las siguientes preguntas.

**1 ) Represente la configuración electrónica, según la teoría del orbital molecular, del fluoruro de hidrógeno. ¿Cuál es el orden de enlace?**

RESOLUCIÓN:

Haciendo una representación del diagrama de energías de los orbitales vemos:



Dado que solamente intervienen un orbital 2p del átomo de F y el orbital 1s del átomo de H, se formará un único

orbital molecular:  $\sigma_{sp}^2$ , con los restos de ambos átomos (núcleos y orbitales atómicos no enlazados)

siendo, por tanto, la estructura completa del HF  $1s^2 2s^2 (2px=2py)^4 \sigma_{sp}^2$

El Orden de enlace es:  $O.E. = \frac{e^-_{ENLAZANTES} - e^-_{ANTIENLAZANTES}}{2} = \frac{2 - 0}{2}$ ; **O.E. = 1**

**2) Calcular el pH de una solución 0,1 M de ácido cloroacético (ClCH<sub>2</sub>-COOH), si la Ka del ácido es 1,41.10<sup>-3</sup>**

RESOLUCIÓN

La reacción de disociación de este ácido, es:

|               | ClCH <sub>2</sub> -COOH <====> | ClCH <sub>2</sub> -COO <sup>-</sup> + | H <sup>+</sup> |
|---------------|--------------------------------|---------------------------------------|----------------|
| Inicial       | 0,1                            | ----                                  | ----           |
| En equilibrio | 0,15 - x                       | x                                     | x              |

Siendo "x" el número de mol/L de ác. Cloroacético que se disocian, y serán también las de H<sup>+</sup> y del ion cloroacetato ClCH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup> que se forman.

En este caso, el valor de la constante de disociación nos indica un ácido de fuerza media,, por lo que no

se debería despreciar el valor de "x" frente al 0,1; si lo hiciéramos así, sería:

$$1,41 \cdot 10^{-3} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}; 1,41 \cdot 10^{-3} \cdot (0,1 - x) = x^2; x^2 + 1,41 \cdot 10^{-3} \cdot x - 1,41 \cdot 10^{-4} = 0;$$
$$x = \frac{-1,41 \cdot 10^{-3} \pm \sqrt{(1,41 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 1,41 \cdot 10^{-4}}}{2}; \mathbf{x = 0,0112}$$

Por tanto:  $[\text{ClCH}_2\text{-COO}^-] = [\text{H}^+] = \mathbf{0,0112}$  y de ahí:  $\text{pH} = -\text{Lg} [\text{H}^+] = -\text{Lg} 0,0112; \mathbf{\text{pH} = 1,95}$

---

**3) Escribir las fórmulas químicas de los siguientes polímeros e indique dos propiedades características de cada uno de ellos.**

**Policloruro de vinilo ( PVC ); Politetrafluoretileno ( Teflon ); Neopreno ( Caucho de cloropreno )**

Consultar el apartado 17.3.7 (pág 614) del texto recomendado

---

**4) Escribir ajustadas las reacciones que se producen sobre los electrodos de una pila de hidrógeno**

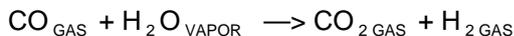
Consultar el apartado 8.7, (página 309) del texto recomendado

---

**5) Uno de los métodos de obtención de hidrógeno se basa en la gasificación del carbón. Escriba esta reacción considerando que se obtiene dióxido de carbono como producto secundario e indique en qué condiciones de presión y temperatura se realiza dicha reacción.**

Consultar el apartado 8.5.2, (página 303) del texto recomendado

RESOLUCIÓN



Esta reacción se realiza haciendo pasar vapor de agua sobre carbón a 1.500 °C y 3 a 4 MPa de presión.

---

**Tema (2,5 puntos ).** Debe contestar únicamente a 1 de los 2 temas que se proponen.

**1) Velocidad de reacción y temperatura: Ecuación de Arrhenius.**

Consultar el apartado 4.4.1, (página 165) del texto recomendado

**2) Cemento Portland.**

Consultar el apartado 12.11.2, (página 444) del texto recomendado

---

El texto recomendado es: **QUÍMICA APLICADA A LA INGENIERÍA.** M.J. Caselles, M.R. Gómez, M. Molero y J. Sardá. Ed. UNED. Madrid (2004)