

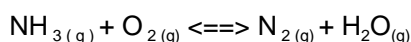
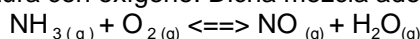
**FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA    Febrero 2010 - 2ª Semana**  
**Grado en Ingeniería Mecánica**

**CUESTIONES: (1 punto cada una)**

1. Al escribir la fórmula de Lewis para el ozono ( $O_3$ ) nos encontramos con dos posibles estructuras. Calcular la carga formal de cada uno de los átomos de la molécula de ozono en cada una de las estructuras e indicar la estructura más estable. O ( $Z=8$ )
2. Calcular el calor de combustión de la gasolina ( $C_8H_{18}$ ) a  $25^\circ C$  y 1 atmósfera de presión. El calor de formación (kJ/mol) a  $25^\circ C$  y 1 atm. para  $CO_2$ , gasolina y agua (L) es respectivamente -393,5; -226 y -285,8.
3. El producto de solubilidad de las sales  $AX$ ,  $BX_2$  y  $C_2X_3$  es el mismo en los tres casos e igual a  $4 \times 10^{-12}$ . ¿Presentan la misma solubilidad? Justificar la respuesta.
4. Indicar los cambios fundamentales que deben realizarse para transformar el arrabio en acero.
5. ¿Qué son ésteres? ¿Qué diferencia hay entre un aceite vegetal y una cera?

**PROBLEMA: (3 puntos)**

El primer paso para la obtención del ácido nítrico por el método Ostwald es la oxidación del amoníaco a elevada temperatura con oxígeno. Dicha mezcla además de agua, puede producir óxido nítrico o nítrgeno:



Determinar:

1. Las reacciones ajustadas que tienen lugar y calcular las entalpías y entropías de reacción
2. Un aumento de temperatura sobre el equilibrio de las dos reacciones ¿a qué reacción afectaría más y por qué?
3. A  $1000^\circ C$  ¿cuál es la reacción de oxidación termodinámicamente más favorecida? ¿por qué?
4. Si la reacción que interesa para la obtención de ácido nítrico es la primera y no se viera favorecida termodinámicamente ¿qué se podría hacer para que la mayor parte del amoníaco se transforme en óxido nítrico?

Datos:  $\Delta H_f$  (kJ/mol) para  $NH_{3(g)}$ ,  $NO_{(g)}$  y  $H_2O_{(g)}$  son respectivamente -45,9; 90,3 y -241,8

$\Delta S^\circ$  (J/Kmol) para  $NH_{3(g)}$ ,  $NO_{(g)}$ ,  $H_2O_{(g)}$ ,  $N_{2(g)}$  y  $O_{2(g)}$  es 192,5; 210,6; 188,7; 191,5 y 205,0

**TEMA: (2 puntos).** Puede elegir uno de los dos temas propuestos a continuación. Si contesta los dos, sólo se corregirá el contestado en primer lugar:

1. Propiedades periódicas
2. Acido sulfúrico: síntesis industrial.

---

---

## SOLUCIONES

**CUESTIONES: (1 punto cada una)**

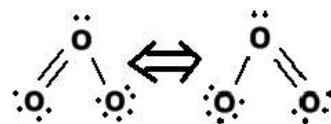
1. Al escribir la fórmula de Lewis para el ozono ( $O_3$ ) nos encontramos con dos posibles estructuras. Calcular la carga formal de cada uno de los átomos de la molécula de ozono en cada una de las estructuras e indicar la estructura más estable. O ( $Z=8$ )

RESOLUCIÓN

(Ver pág. 83 y 84 del texto recomendado)

La molécula de ozono es un claro ejemplo de un enlace deslocalizado.

Presenta dos estructuras resonantes igual de estables, por lo que la estructura real es una combinación de ambas, pues los dos enlaces del oxígeno central tienen la misma longitud, y ello nos indica que en realidad la estructura de esta molécula es una combinación de ambas.



La carga formal sobre cada átomo se determina aplicando la fórmula:

$$\text{Carga formal} = N^\circ \text{ de } e^- \text{ de valencia} - N^\circ \text{ de } e^- \text{ no compartidos} - \frac{1}{2} N^\circ \text{ de } e^- \text{ compartidos}$$

$$(O=) : 6 - 4 - \frac{1}{2} \cdot 4 = 0$$

$$(=O-) : 6 - 2 - \frac{1}{2} \cdot 6 = +1$$

$$(-O) : 6 - 6 - \frac{1}{2} \cdot 2 = -1$$

- 
2. Calcular el calor de combustión de la gasolina ( $C_8H_{18}$ ) a  $25^\circ C$  y 1 atmósfera de presión. El calor de formación (kJ/mol) a  $25^\circ C$  y 1 atm. para  $CO_2$ , gasolina y agua (L) es respectivamente -393,5; -226 y -285,8

RESOLUCIÓN

La reacción de combustión de la gasolina es:  $C_8H_{18} + \frac{25}{2} \cdot O_2 \rightarrow 8 \cdot CO_2 + 9 \cdot H_2O$

Puesto que nos dan los calores de formación, podemos aplicar directamente la Ley de Hess:

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}} = 8 \cdot \Delta H_{\text{CO}_2} + 9 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}}$$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = 8 \cdot (-393,5) + 9 \cdot (-285,8) - (-226); \quad \Delta H_{\text{REACCIÓN}} = -5491,5 \text{ KJ}$$

3. El producto de solubilidad de las sales  $AX$ ,  $BX_2$  y  $C_2X_3$  es el mismo en los tres casos e igual a  $4.10^{-12}$   
¿Presentan la misma solubilidad? Justificar la respuesta.

RESOLUCIÓN

Los valores de la solubilidad de las tres sales se determinan a partir de la estequiometría de las correspondientes reacciones de disolución y posterior disolución. En los tres casos la solubilidad es el  $n^\circ$  de mol/L de sal disuelta y disociada.

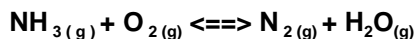
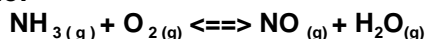
	$AX \Leftrightarrow A^+ + X^-$		$BX_2 \Leftrightarrow B^{2+} + 2 \cdot X^-$		$C_2X_3 \Leftrightarrow 2 \cdot C^{3+} + 3 \cdot X^{2-}$		
Inic.	C	—	---	Inic.	C	—	---
En equi.	C	S	S	En equi.	C	S	2.S
	$Ps = s \cdot s; Ps = s^2;$ $s = \sqrt{Ps}; s = \sqrt{4.10^{-12}}$ <b><math>s = 2.10^{-6}</math></b>				$Ps = s \cdot (2s)^2; Ps = 4s^3;$ $s = \sqrt[3]{\frac{Ps}{4}}; s = \sqrt[3]{\frac{4.10^{-12}}{4}}$ <b><math>s = 10^{-4}</math></b>		
					$Ps = (2s)^2 \cdot (3S)^3; Ps = 108s^5;$ $s = \sqrt[5]{\frac{Ps}{108}}; s = \sqrt[5]{\frac{4.10^{-12}}{108}}$ <b><math>s = 2,06.10^{-3}</math></b>		

4. Indicar los cambios fundamentales que deben realizarse para transformar el arrabio en acero.  
(Ver pág. 474 y siguientes del texto recomendado. Apdo. 13.6.2)

5. ¿Qué son ésteres? ¿Qué diferencia hay entre un aceite vegetal y una cera?  
(Ver pág. 652 y siguientes del texto recomendado. Apdo. 18.7.1)

**PROBLEMA: (3 puntos)**

El primer paso para la obtención del ácido nítrico por el método Ostwald es la oxidación del amoníaco a elevada temperatura con oxígeno. Dicha mezcla además de agua, puede producir óxido nítrico o nitrógeno:



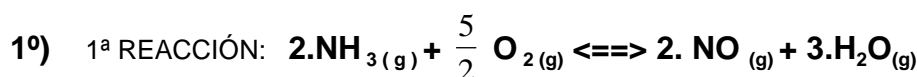
Determinar:

- Las reacciones ajustadas que tienen lugar y calcular las entalpías y entropías de reacción
- Un aumento de temperatura sobre el equilibrio de las dos reacciones ¿a qué reacción afectaría más y por qué?
- A  $1000^\circ\text{C}$  ¿cuál es la reacción de oxidación termodinámicamente más favorecida? ¿por qué?
- Si la reacción que interesa para la obtención de ácido nítrico es la primera y no se viera favorecida termodinámicamente ¿qué se podría hacer para que la mayor parte del amoníaco se transforme en óxido nítrico?

Datos:  $\Delta H_f$  (kJ/mol) para  $NH_{3(g)}$ ,  $NO_{(g)}$  y  $H_2O_{(g)}$  son respectivamente -45,9; 90,3 y -241,8

$\Delta S^\circ$  (J/Kmol) para  $NH_{3(g)}$ ,  $NO_{(g)}$ ,  $H_2O_{(g)}$ ,  $N_{2(g)}$  y  $O_{2(g)}$  es 192,5; 210,6; 188,7; 191,5 y 205,0

RESOLUCIÓN

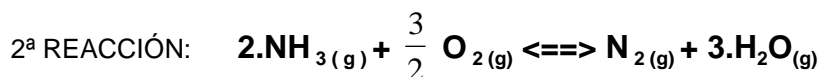


$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}} = 2 \cdot \Delta H_{\text{NO}} + 3 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - 2 \cdot \Delta H_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 90,3 + 3 \cdot (-241,8) - 2 \cdot (-45,9)$$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = -453 \text{ KJ}$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} = 2 \cdot \Delta S_{\text{NO}} + 3 \cdot \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} - 2 \cdot \Delta S_{\text{NH}_3} - \frac{5}{2} \Delta S_{\text{O}_2} =$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = 2 \cdot 210,6 + 3 \cdot 188,7 - 2 \cdot 192,5 - \frac{5}{2} \cdot 205 ; \quad \Delta S_{\text{REACCIÓN}} = +89,8 \text{ J/K}$$



$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}} = 3 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - 2 \cdot \Delta H_{\text{NH}_3} = 3 \cdot (-241,8) - 2 \cdot (-45,9)$$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = -63,63 \text{ KJ}$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} = \Delta S_{\text{N}_2} + 3 \cdot \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} - 2 \cdot \Delta S_{\text{NH}_3} - \frac{3}{2} \Delta S_{\text{O}_2} =$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = 191,5 + 3 \cdot 188,7 - 192,5 - \frac{3}{2} \cdot 205 ; \quad \Delta S_{\text{REACCIÓN}} = +257,6 \text{ J/K}$$

2º) La influencia de la temperatura se determina teniendo en cuenta la expresión de la energía libre de Gibbs,

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \text{ Para que una reacción sea espontánea } \Delta G < 0,$$

$$1^{\text{a}} \text{ reacción: } \Delta G_1 = -453000 - T \cdot 89,8$$

$$2^{\text{a}} \text{ reacción: } \Delta G_2 = -63630 - T \cdot 257,6$$

Teniendo en cuenta ambas expresiones el aumento de la temperatura afecta más a la segunda reacción ya que en ésta, la T está afectada por un factor mayor que en la primera (257,6 frente a 89,8)

3º) La energía libre de Gibbs es la función termodinámica que nos indica la espontaneidad de la reacción,

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \text{ Para que una reacción sea espontánea } \Delta G < 0, \text{ de manera que cuanto menor sea en valor de } \Delta G \text{ más espontánea será la reacción:}$$

$$1^{\text{a}} \text{ reacción: } \Delta G_1 = -453000 - 1273 \cdot 89,8 = -567315,4 \text{ J}$$

$$2^{\text{a}} \text{ reacción: } \Delta G_2 = -63630 - 1273 \cdot 257,6 = -391554,8 \text{ J}$$

Por tanto la reacción más favorecida desde el punto de vista termodinámico es la primera.

4º) Aunque termodinámicamente  $\Delta G$  es menor en la primera y dado que los aumentos de temperatura favorecen más a la segunda, **si se realiza el proceso a temperaturas bajas** será mayor la diferencia entre los  $\Delta G$  de ambas.

También podrían considerarse las variaciones de Presión, ya que hay 4,5 moles de gas en los reactivos y 5 en los productos, por lo que a presiones bajas se favorece la reacción directa, pero ésto mismo sucede también en la segunda reacción (3,5 moles de gas en reactivos y 4 en productos) de manera que la disminución de presión afectaría por igual a ambas reacciones

**TEMA: (2 puntos).** Puede elegir uno de los dos temas propuestos a continuación. Si contesta los dos, sólo se corregirá el contestado en primer lugar:

1. **Propiedades periódicas** (Ver pág. 54 y siguientes del texto recomendado. Apdo. 1.10)

2. **Acido sulfúrico: síntesis industrial.** (Ver pág. 345 y siguientes del texto recomendado. Apdo. 9.14)

TEXTO RECOMENDADO: **QUÍMICA APLICADA A LA INGENIERÍA.** Caselles Pomares, M.J., Gómez Antón, M.R., Molero Meneses, M y Sardá Hoyo, J. Ed. UNED (Madrid (2004)