

2º E - BACHILLERATO - QUÍMICA - 8 marzo 2006 - Ex. Problemas

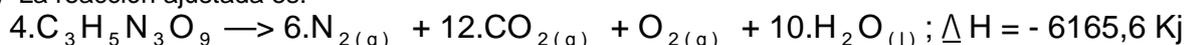
- 1º - La trinitroglicerina, $C_3H_5N_3O_9$, se ha usado tradicionalmente para fabricar explosivos. Alfred Nobel ya la empleó en 1866 para fabricar dinamita. Actualmente también se usa en medicina para aliviar la angina de pecho (dolores causados por el bloqueo parcial de las arterias que llegan al corazón) al dilatar los vasos sanguíneos. La entalpía de descomposición de la trinitroglicerina a la presión de 1 atm y 25°C de temperatura para dar los gases nitrógeno, dióxido de carbono y oxígeno; y agua líquida es de -1541,4 kJ/mol.
- Escriba la reacción ajustada de la descomposición de la trinitroglicerina.
 - Calcule el calor estándar de formación de la trinitroglicerina.
 - Una dosis de trinitroglicerina para aliviar la angina de pecho es de 0,60 mg, suponiendo que tarde o temprano en el organismo se descompone totalmente esa cantidad (aunque no de forma explosiva), según la reacción dada. ¿Cuántas calorías se liberan?
 - ¿Qué volumen de oxígeno, medido en condiciones normales, se obtendrá de la descomposición completa de un cartucho de 250 g de trinitroglicerina en condiciones estándar.
DATOS: $\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) = -393,5$ kJ/mol; $\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) = -285,8$ kJ/mol
- 2º - La constante de equilibrio para la reacción $H_{2(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + CO_{(g)}$ es, a 750°C, igual a 0,711. Sabiendo que inicialmente se introducen 0,02 moles de H_2 y 0,02 moles de CO_2 en un recipiente cerrado de 2 litros de capacidad, a 750°C, se pide:
- Calcular cuántos moles de H_2O y de CO existirán una vez alcanzado el equilibrio.
 - Si no variamos la temperatura, pero aumentamos la presión, ¿en qué sentido se desplaza el equilibrio? ¿Por qué?
 - Si en lugar de ese recipiente, hubiéramos empleado otro de 1 litro, ¿las concentraciones en el equilibrio serían las mismas? ¿y el número de moles? ¿Por qué?
 - Si introducimos un catalizador apropiado, ¿qué efecto produce sobre este equilibrio?
 - Calcular la K_p de ese equilibrio, a 750°C.
- 3º - El $COCl_2$ gaseoso se disocia a 1000°K según la reacción: $COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$.
- Calcule K_p cuando la presión de equilibrio es 1 atm y el porcentaje de disociación es del 49,2%
 - Si la energía libre estándar (a 25°C y 1 atm) del equilibrio de disociación es $\Delta G^\circ = +73,1$ kJ, calcule las constantes K_p y K_c , para el equilibrio anterior a 25 °C.
- 4º - Para la obtención de cloruro de etilo (C_2H_5Cl) se proponen los dos procesos siguientes:
- $$Cl_2 + CH_3 - CH_3 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl; \Delta S = +0,5 \text{ cal/mol.K, a } 303^\circ K$$
- $$CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow C_2H_5Cl; \Delta S = -1,0 \text{ cal/mol.K, a } 303^\circ K$$
- Calcular el ΔH para cada una de esas reacciones, así como su carácter exotérmico o endotérmico. Establecer si ambos procesos son espontáneos, a 30°C.
- Datos: Energías de disociación de enlace en kcal/mol, a 30°C: Cl-Cl = 58,0; C-H = 99,0; C-Cl = 80,0; Cl-H = 103,0; C=C = 146,0; C-C = 83,0
- DATOS: Masas atómicas: H = 1,0 ; C = 12,0 ; Cl = 35,3 ; N = 14,0 ; O = 16,0 ; S = 32,0
1 cal = 4,18 julios

SOLUCIONES

- 1º La trinitroglicerina, $C_3H_5N_3O_9$, se ha usado tradicionalmente para fabricar explosivos. Alfred Nobel ya la empleó en 1866 para fabricar dinamita. Actualmente también se usa en medicina para aliviar la angina de pecho (dolores causados por el bloqueo parcial de las arterias que llegan al corazón) al dilatar los vasos sanguíneos. La entalpía de descomposición de la trinitroglicerina a la presión de 1 atm y 25°C de temperatura para dar los gases nitrógeno, dióxido de carbono y oxígeno; y agua líquida es de -1541,4 kJ/mol.
- Escriba la reacción ajustada de la descomposición de la trinitroglicerina.
 - Calcule el calor estándar de formación de la trinitroglicerina.
 - Una dosis de trinitroglicerina para aliviar la angina de pecho es de 0,60 mg, suponiendo que tarde o temprano en el organismo se descompone totalmente esa cantidad (aunque no de forma explosiva), según la reacción dada. ¿Cuántas calorías se liberan?
 - ¿Qué volumen de oxígeno, medido en condiciones normales, se obtendrá de la descomposición completa de un cartucho de 250 g de trinitroglicerina en condiciones estándar.
Datos: $\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) = -393,5$ kJ/mol; $\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) = -285,8$ kJ/mol.
Masas atómicas: H = 1,0 C = 12,0 N = 14,0 O = 16,0 1 cal = 4,18 julios.

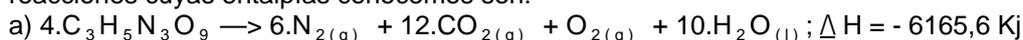
RESOLUCIÓN

- a) La reacción ajustada es:



- b) Para determinar la entalpía de formación de la nitroglicerina hemos de tener en cuenta la reacción anterior y las de formación del CO_2 y del H_2O .

La reacción de formación es: $3/2.N_{2(g)} + 5/2.H_{2(g)} + 3.C_{(s)} + 9/2.O_{2(g)} \rightarrow C_3H_5N_3O_{9(l)}$ Y las reacciones cuyas entalpías conocemos son:



en ambos miembros existe el mismo número de moles de gas, por lo que las variaciones de presión o volumen no afectarán a este equilibrio

c) Las variaciones del volumen no afectarán al equilibrio, como ya hemos indicado, por lo que el número de moles

$$\text{de cada especie en el equilibrio es siempre el mismo. } K_C = \frac{\frac{n_{H_2O}}{V} \cdot \frac{n_{CO}}{V}}{\frac{n_{H_2}}{V} \cdot \frac{n_{CO}}{V}} = \frac{n_{H_2O} \cdot n_{CO}}{n_{H_2} \cdot n_{CO}}$$

No obstante, si el volumen se disminuye a la mitad, las concentraciones de todas las especies presentes serán el doble de las correspondientes al recipiente de 2 litros, pues la concentración se obtiene al dividir el n° de moles, que es el mismo, entre el volumen del recipiente, que ahora es la mitad:

d) Los catalizadores son sustancias ajenas a la reacción que actúan sobre ella aumentando o disminuyendo su velocidad al hacer que la reacción evolucione siguiendo otro mecanismo de reacción con formación de complejos activados, etc, pero nunca van a modificar su estado de equilibrio.

La condición de equilibrio en cualquier sistema reaccionante es: $\Delta G = 0$ y dado que la energía libre G, es una función de estado sus variaciones dependerán exclusivamente de los estados inicial y final del sistema por lo que en el caso de la reacción dada esta variación de la energía libre es siempre la misma, independientemente del camino seguido y un catalizador lo único que hace en una reacción es modificar su mecanismo (camino seguido) pero los reactivos u productos son los mismos

e) La relación entre las constantes Kp y Kc es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ Donde $\Delta n = 1 + 1 - 1 - 1 = 0$ y así:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0 = K_c = 0,711$$

3º - El $COCl_2$ gaseoso se disocia a 1000°K según la reacción: $COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$.

a) Calcule Kp cuando la presión de equilibrio es 1 atm y el porcentaje de disociación es del 49,2%

b) Si la energía libre estándar (a 25°C y 1 atm) del equilibrio de disociación es $\Delta G^0 = + 73,1$ kJ, calcule las constantes Kp y Kc, para el equilibrio anterior a 25 °C.

RESOLUCIÓN

a) Si está disociado en un 49,2%, vamos a partir de 100 moles iniciales, de forma que al alcanzarse el equilibrio quedarán sin disociar $100 - 49,2 = 50,8$ moles de $COCl_2$ y, teniendo en cuenta la reacción en la que vemos que por cada mol de $COCl_2$ que se disocia se forma 1 mol de CO y 1 mol de Cl_2 , por lo que con las cantidades que hemos supuesto, se formarán 49,2 moles de CO y 49,2 moles de Cl_2 :

	$COCl_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$CO_{(g)} +$	$Cl_{2(g)}$
Cantidad inicial	100 moles		-----	-----
Cantidad en equilibrio	50,8 moles		49,2 moles	49,2 moles

Teniendo en cuenta la Ley de Dalton de las presiones parciales: $P_i = X_i \cdot P_{total}$, podemos calcular las presiones parciales de los tres componentes en el equilibrio para, con ellas, determinar después la constante de equilibrio K_p :

$$P_{COCl_2} = X_{COCl_2} \cdot P_{TOTAL} = \frac{\text{moles}_{COCl_2}}{\text{moles}_{totales}} P_{TOTAL} = \frac{50,8}{50,8 + 49,2 + 49,2} \cdot 1 \text{ atm} = 0,34 \text{ atm}$$

$$P_{CO} = X_{CO} \cdot P_{TOTAL} = \frac{\text{moles}_{CO}}{\text{moles}_{totales}} P_{TOTAL} = \frac{49,2}{50,8 + 49,2 + 49,2} \cdot 1 \text{ atm} = 0,33 \text{ atm}$$

$$P_{Cl_2} = X_{Cl_2} \cdot P_{TOTAL} = \frac{\text{moles}_{Cl_2}}{\text{moles}_{totales}} P_{TOTAL} = \frac{49,2}{50,8 + 49,2 + 49,2} \cdot 1 \text{ atm} = 0,33 \text{ atm}$$

Y teniendo en cuenta la expresión de la constante de equilibrio Kp, tenemos:

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{Cl_2}}{P_{COCl_2}} ; K_p = \frac{0,33 \cdot 0,33}{0,34} ; K_p = 0,32 \text{ atm}$$

b) La relación entre la energía libre estándar y la constante de equilibrio Kp viene dada por la expresión:

$\Delta G^0 = - R \cdot T \cdot \ln K_p$, por lo que con los datos que nos facilitan, podemos determinar el valor de Kp a 25°C,

$$73100 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = - 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \cdot 298^\circ\text{K} \cdot \ln K_p \text{ de donde: } \ln K_p = - 29,50, \text{ y así: } K_p = e^{-29,50} = 1,54 \cdot 10^{-13}$$

Para calcular el valor de Kc recurrimos a la expresión que nos relaciona ambas constantes: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ y así: $1,54 \cdot 10^{-13} = K_c \cdot (0,082 \cdot 298)^{1+1-1} \implies K_c = 6,30 \cdot 10^{-15}$

Dado que la relación entre las constantes Kc y Kp se obtiene a partir de la ecuación de Clapeyron de los gases ideales ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$) en la cual se toma $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ para calcular el valor de Kc hemos de tomar este valor para R

4º - Para la obtención de cloruro de etilo ($\text{CICH}_2 - \text{CH}_3$) se proponen los dos procesos siguientes:



Calcular el ΔH para cada una de esas reacciones, así como su carácter exotérmico o endotérmico. Establecer si ambos procesos son espontáneos, a 30°C .

Datos: Energías de disociación de enlace expresadas en kcal/mol, a 30°C : Cl-Cl = 58,0; C-H = 99,0; C-Cl = 80,0; Cl-H = 103,0; C=C = 146,0; C-C = 83,0

RESOLUCIÓN

Para establecer la espontaneidad de ambas reacciones hemos de tener en cuenta que viene dada por el valor de la energía libre: ΔG , y esta se calcula por la fórmula: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, por tanto, hemos de calcular el valor de la entalpía (ΔH) para ambas reacciones, dado que conocemos el valor de la entropía (ΔS) y la temperatura T: $30^\circ\text{C} = 303^\circ\text{K}$. El proceso será espontáneo siempre que se cumpla que $\Delta G < 0$

1ª REACCIÓN:



$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{ENLACES ROTOS}} - \Delta H_{\text{ENLACES FORMADOS}}$$

Deben romperse todos los enlaces presentes en los reactivos, que son:

$$1 \text{ enlace Cl - Cl} \implies \Delta H = 58,0 \text{ Kcal}$$

$$1 \text{ enlace C - C} \implies \Delta H = 83,0 \text{ Kcal}$$

$$6 \text{ enlaces C - H} \implies \Delta H = 6 \cdot 99,0 = 594,0 \text{ Kcal}$$

$$\text{Total enlaces rotos: } 58 + 83 + 594 = 735 \text{ Kcal}$$

Y se formarán todos los enlaces presentes en los productos de reacción:

$$1 \text{ enlace C - Cl} \implies \Delta H = 80 \text{ Kcal}$$

$$5 \text{ enlaces C - H} \implies \Delta H = 5 \cdot 99 = 495 \text{ Kcal}$$

$$1 \text{ enlace C - C} \implies \Delta H = 83,0 \text{ Kcal}$$

$$1 \text{ enlace Cl - H} \implies \Delta H = 103 \text{ Kcal}$$

$$\text{Total enlaces formados} = 80 + 495 + 83 + 103 = 761 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{ENLACES ROTOS}} - \Delta H_{\text{ENLACES FORMADOS}} = 735 - 761 = -26 \text{ Kcal}$$

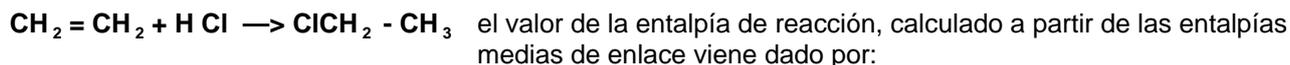
$\Delta H = -26 \text{ Kcal/mol}$. Es, por tanto, un proceso exotérmico

Por tanto el valor de la energía libre (ΔG) para esta primera reacción es:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -26000 - 303 \cdot 0,5 = -26151,5 \text{ cal/mol} = -26,15 \text{ Kcal/mol}$$

$\Delta G = -26,15 \text{ Kcal/mol}$ es decir, se trata de un proceso espontáneo

2ª REACCIÓN:



$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{ENLACES ROTOS}} - \Delta H_{\text{ENLACES FORMADOS}}$$

Deben romperse todos los enlaces presentes en los reactivos, que son:

$$1 \text{ enlace Cl - H} \implies \Delta H = 103 \text{ Kcal}$$

$$1 \text{ enlace C = C} \implies \Delta H = 146 \text{ Kcal}$$

$$4 \text{ enlaces C - H} \implies \Delta H = 4 \cdot 99,0 = 396,0 \text{ Kcal}$$

$$\text{Total enlaces rotos: } 103 + 146 + 396 = 645 \text{ Kcal}$$

Y se formarán todos los enlaces presentes en los productos de reacción:

$$1 \text{ enlace C - Cl} \implies \Delta H = 80 \text{ Kcal}$$

$$5 \text{ enlaces C - H} \implies \Delta H = 5 \cdot 99 = 495 \text{ Kcal}$$

$$1 \text{ enlace C - C} \implies \Delta H = 83,0 \text{ Kcal}$$

$$\text{Total enlaces formados} = 80 + 495 + 83 = 658 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{ENLACES ROTOS}} - \Delta H_{\text{ENLACES FORMADOS}} = 645 - 658 = -13 \text{ Kcal}$$

$\Delta H = -13 \text{ Kcal/mol}$. Es también, un proceso exotérmico

Por tanto el valor de la energía libre (ΔG) para esta primera reacción es:

$$: \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -13000 - 303 \cdot (-31,0) = -3607 \text{ cal/mol} = -3,607 \text{ Kcal/mol}$$

$\Delta G = -3,607 \text{ Kcal/mol}$ es decir, se trata también de un proceso espontáneo