

2º D Bach QUÍMICA - 16 MARZO 2007 - PROBLEMAS

- 1º** - A 371°C, la acetona y el yodo reaccionan formando el compuesto yodoacetona, según la siguiente reacción:

$$\text{CH}_3 - \text{COCH}_3(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COCH}_2\text{I}(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})$$
 Una mezcla de acetona y yodo, inicialmente a unas presiones parciales de 276,50 mm Hg y 4,52 mm Hg y se llevaron al equilibrio. Una vez alcanzado éste, las presiones parciales de ambos compuestos fueron de 275,90 y 3,92 mm Hg respectivamente. Calcular el valor de K_p para esta reacción.
- 2º** - Al pasar vapor de agua sobre hierro al rojo tiene lugar la siguiente reacción en equilibrio:

$$3 \text{Fe}(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$$
 La temperatura de 200°C los componentes gaseosos del equilibrio poseen las siguientes presiones parciales: $P(\text{H}_2\text{O}) = 14,6 \text{ mmHg}$; $P(\text{H}_2) = 95,9 \text{ mmHg}$.
 a). Cuando la presión parcial del vapor de agua vale 9,3 mmHg, ¿Cuál será la del hidrogeno?
 b). Calcular las presiones parciales del hidrogeno y del vapor de agua cuando la presión total del sistema es de 760 mmHg.
- 3º** - El COCl_2 gaseoso se disocia a 1000°K según la reacción: $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$.
 a) Calcule K_p 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 $\Delta G^\circ = +73,1 \text{ kJ}$, calcule las constantes K_p y K_c , para el equilibrio anterior a 25 °C
- 4º** - Determine las variaciones de calor, trabajo de expansión, energía interna y entropía, que tiene lugar al fundirse 1 mol de hielo a 0°C y 1 atm. DATOS: Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g . Densidad del hielo: 0,984 Kg/litro. Densidad del agua líquida: 1 g/ml
- 5º** - La reacción de una mezcla de aluminio en polvo con óxido de hierro (III) genera hierro y óxido de aluminio. La reacción es tan exotérmica que el calor liberado es suficiente para fundir el hierro que se produce.
 a) Calcular el cambio de entalpía que tiene lugar cuando reaccionan completamente 53,96 gramos de aluminio con un exceso de óxido de hierro (III) a temperatura ambiente.
 b) ¿Cuántos gramos de hierro se obtienen si el rendimiento de la reacción es del 85 %?
 Datos: $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -822,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1676 \text{ kJ/mol}$.

DATOS: Pesos atómicos: Al = 27,0 ; C = 12,0 ; Cl = 35,5 ; Fe = 56,0 ; H = 1,0 ; I = 127,0 ; O = 16,0

SOLUCIONES

- 1º - A 371°C, la acetona y el yodo reaccionan formando el compuesto yodoacetona, según la siguiente reacción:**

$$\text{CH}_3 - \text{COCH}_3(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COCH}_2\text{I}(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})$$
Una mezcla de acetona y yodo, inicialmente a unas presiones parciales de 276,50 mm Hg y 4,52 mm Hg y se llevaron al equilibrio. Una vez alcanzado éste, las presiones parciales de ambos compuestos fueron de 275,90 y 3,92 mm Hg respectivamente. Calcular el valor de K_p para esta reacción.

RESOLUCIÓN

Las cantidades iniciales y finales de yodo y de acetona las calculamos a partir de las presiones parciales que nos dan por medio de la ecuación general de los gases ideales, ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$), aunque en este caso, como no se conoce el volumen, calcularemos las concentraciones (n/V): $n/V = P/R \cdot T$) y son:

$$\text{ACETONA: Inicial: } \frac{n}{V} = \frac{276,5}{760,082,644} = 6,889 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L ; Final: } \frac{n}{V} = \frac{275,9}{760,082,644} = 6,874 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{YODO: Inicial: } \frac{n}{V} = \frac{4,52}{760,082,644} = 1,126 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L ; Final: } \frac{n}{V} = \frac{3,92}{760,082,644} = 9,767 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

El equilibrio que tiene lugar es:

| | $\text{CH}_3 - \text{COCH}_3(\text{g}) +$ | $\text{I}_2(\text{g})$ | \rightleftharpoons | $\text{CH}_3 - \text{COCH}_2\text{I}(\text{g}) +$ | $\text{HI}(\text{g})$ |
|---------------|---|------------------------|----------------------|---|-----------------------|
| Iniciales | $6,889 \cdot 10^{-3}$ | $1,126 \cdot 10^{-4}$ | | --- | --- |
| En equilibrio | $6,874 \cdot 10^{-3}$ | $9,767 \cdot 10^{-5}$ | | x | x |

Siendo $X = N^\circ$ de mol/L de acetona que reaccionan. Si inicialmente teníamos $6,889 \cdot 10^{-3}$ y cuando se alcanza el equilibrio nos quedan $6,874 \cdot 10^{-3}$, la cantidad transformada (X) será la diferencia entre ambas, así:

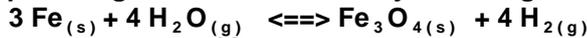
$X = 6,889 \cdot 10^{-3} - 6,874 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L de acetona transformadas}$, y que serán también el n° de mol/L de yodoacetona y de yoduro de hidrógeno que se forman.

Por tanto, la Constante de equilibrio K_c es: $K_c = \frac{[CH_3 - CO - CH_3].[I_2]}{[CH_3 - CO - CH_2I].[HI]}$ donde, al sustituir:

$$K_c = \frac{1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1,5 \cdot 10^{-5}}{6,874 \cdot 10^{-3} \cdot 9,767 \cdot 10^{-5}} = 3,352 \cdot 10^{-4}$$

El valor de K_p lo calculamos teniendo en cuenta la relación entre K_c y K_p : $K_p = K_c \cdot (R.T)^{\Delta n}$, y dado que en este equilibrio $\Delta n = 1 + 1 - 1 - 1 = 0$, resultará que $K_p = K_c \cdot (R.T)^0$ es decir: **$K_p = K_c = 3,352 \cdot 10^{-4}$**

2º - Al pasar vapor de agua sobre hierro al rojo tiene lugar la siguiente reacción en equilibrio:



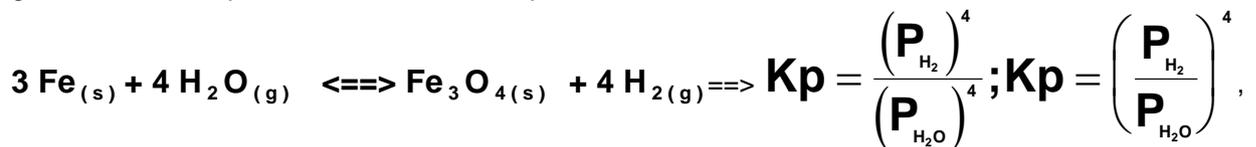
A la temperatura de 200°C los componentes gaseosos del equilibrio poseen las siguientes presiones parciales: $P(\text{H}_2\text{O}) = 14,6 \text{ mmHg}$; $P(\text{H}_2) = 95,9 \text{ mmHg}$.

a). Cuando la presión parcial del vapor de agua vale 9,3 mmHg, ¿Cuál será la del hidrogeno?

b). Calcular las presiones parciales del hidrogeno y del vapor de agua cuando la presión total del sistema es de 760 mmHg.

RESOLUCIÓN

a) El valor de la constante de equilibrio se deduce de la expresión que nos da la reacción, en la cual hemos de tener en cuenta que al tratarse de un equilibrio heterogéneo, solamente intervienen las especies gaseosas en la expresión de la constante, que será:



por lo que tendremos: $K_p = \left(\frac{95,9 \text{ mmHg}}{14,6 \text{ mmHg}} \right)^4$; **$K_p = 1861,50$** y a partir de este valor

de la constante, se puede calcular la presión parcial del Hidrógeno sabiendo la del vapor de

agua, que nos indican es 9,3 mm Hg, así, al sustituir: $1861,50 = \frac{(P_{\text{H}_2})^4}{9,3^4}$;

$$P_{\text{H}_2} = \sqrt[4]{1861,5 \cdot (9,3)^4}; P_{\text{H}_2} = 61,90 \text{ mmHg}$$

b) Teniendo en cuenta que la presión total depende exclusivamente de las especies gaseosas, cuyas presiones parciales están, además relacionadas por medio de la expresión de la constante K_p , podemos establecer un sistema de ecuaciones, a saber:

$$1861,50 = \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^4 \implies \sqrt[4]{1861,5} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \implies 6,568 = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \implies \left. \begin{array}{l} P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 760 \\ 6,568 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2} \end{array} \right\} \implies \left. \begin{array}{l} P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 760 \\ 6,568 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2} \end{array} \right\}$$

y así: $6,568 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 760$; $7,568 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = 760$; **$P_{\text{H}_2\text{O}} = 100,42 \text{ mm Hg}$** ;

$$P_{\text{H}_2} = 760 - 100,42 \implies P_{\text{H}_2} = 659,58 \text{ mm Hg}$$

3º - El COCl_2 gaseoso se disocia a 1000°K según la reacción: $\text{COCl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$.

a) Calcule K_p 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 $\Delta G^0 = +73,1 \text{ kJ}$, calcule las constantes K_p y K_c , 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 :

| | | | | |
|------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| | $\text{COCl}_2(\text{g})$ | \rightleftharpoons | $\text{CO}(\text{g}) +$ | $\text{Cl}_2(\text{g})$ |
| 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: $P_i = X_i \cdot P_{\text{total}}$, podemos calcular las presiones parciales de los tres componentes en el equilibrio para, con ellas, determinar después la constante de equilibrio K_p :

$$P_{\text{COCl}_2} = X_{\text{COCl}_2} \cdot P_{\text{TOTAL}} = \frac{\text{moles}_{\text{COCl}_2}}{\text{moles}_{\text{totales}}} P_{\text{TOTAL}} = \frac{50,8}{50,8 + 49,2 + 49,2} \cdot 1 \text{ atm} = 0,34 \text{ atm}$$

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

$$P_{\text{Cl}_2} = X_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{TOTAL}} = \frac{\text{moles}_{\text{Cl}_2}}{\text{moles}_{\text{totales}}} P_{\text{TOTAL}} = \frac{49,2}{50,8 + 49,2 + 49,2} \cdot 1 \text{ atm} = 0,33 \text{ atm}$$

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

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}}; K_p = \frac{0,33 \cdot 0,33}{0,34}; K_p = \mathbf{0,32 \text{ atm}}$$

b) La relación entre la energía libre estándar y la constante de equilibrio K_p viene dada por la expresión: $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$, por lo que con los datos que nos facilitan, podemos determinar el valor de K_p a 25°C ,

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

$$K_p = e^{-29,50} = \mathbf{1,54 \cdot 10^{-13}}$$

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

Dado que la relación entre las constantes K_c y K_p 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 $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot (\text{mol} \cdot ^\circ\text{K})^{-1}$ para calcular el valor de K_c hemos de tomar este valor para R

4º - Determine las variaciones de calor, trabajo de expansión, energía interna y entropía, que tiene lugar al fundirse 1 mol de hielo a 0°C y 1 atm.

DATOS: Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g . Densidad del hielo: 0,984 Kg/litro. Densidad del agua líquida: 1 g/ml

RESOLUCIÓN

Se trata de un proceso reversible y que, además, transcurre a temperatura constante, por lo que la variación de calor es $\Delta Q = m \cdot c_{\text{LATENTE}} = \mathbf{18.80 = 1440 \text{ calorías} = 6019,2 \text{ julios}}$

Para determinar el trabajo de expansión hemos de calcular el volumen de la muestra inicial (18 g de hielo) y de la muestra al final del proceso (18 g de Agua líquida) partiendo de la densidad de ambos:

$$d = \frac{\text{masa}}{\text{Volumen}}; V = \frac{\text{masa}}{d}; \left\{ \begin{array}{l} V_{\text{HIELO}} = \frac{18 \text{ g}}{0,984 \text{ g/ml}} = 18,3 \text{ ml} = 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \\ V_{\text{AGUA L.}} = \frac{18 \text{ g}}{1,0 \text{ g/ml}} = 18,0 \text{ ml} = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \end{array} \right.$$

por lo que el trabajo de expansión será:

$$\Delta W = -P \cdot \Delta V = -101400 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot (1,80 \cdot 10^{-5} - 1,83 \cdot 10^{-5}) \text{ m}^3 = \mathbf{+0,030 \text{ julios}}$$

Y la variación de energía interna la obtenemos de la aplicación de la expresión del primer principio de la

termodinámica: $\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 6019,2 + 0,030 = +6019,23$ julios

Para calcular la variación de entropía, hemos de tener en cuenta que al tratarse de un cambio de estado, se realiza a temperatura constante, por lo que la variación de entropía vendrá dada por la expresión:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{m \cdot c_{\text{LATENTE}}}{T}$$

La cantidad de calor intercambiado la hemos calculado ya antes: 1440 calorías

Por lo que la variación de entropía será: $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{+1440 \text{ cal}}{273^\circ\text{K}} = +5,27 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K}}$

5º - La reacción de una mezcla de aluminio en polvo con óxido de hierro (III) genera hierro y óxido de aluminio. La reacción es tan exotérmica que el calor liberado es suficiente para fundir el hierro que se produce.

a) Calcular el cambio de entalpía que tiene lugar cuando reaccionan completamente 53,96 gramos de aluminio con un exceso de óxido de hierro (III) a temperatura ambiente.

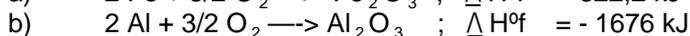
b) ¿Cuántos gramos de hierro se obtienen si el rendimiento de la reacción es del 85 %?

Datos: $\Delta H^{\circ}_f(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -822,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^{\circ}_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1676 \text{ kJ/mol}$.

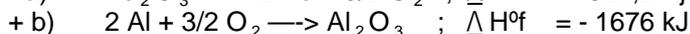
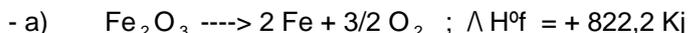
RESOLUCIÓN

La reacción principal, para la cual hemos de calcular los datos es: $2 \text{ Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{ Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$

Las reacciones parciales, de las que se tienen datos termodinámicos son las siguientes:



Las cuales hemos de combinar de la siguiente forma para obtener la principal:



a) Teniendo en cuenta la estequiometría de esta reacción:

| | | | | |
|---------------|--------------------------------------|---------------|--------------------------------------|--|
| 2 Al + | Fe₂O₃ → | 2 Fe + | Al₂O₃ ; | $\Delta H^{\circ} = -853,8 \text{ kJ}$ |
| 2.26,97 g | 159,7 g | 2.55,85 g | 101,94 g | - 853,8 kJ |
| 53,96 | | Y | | X |

$$X = \frac{53,96 \cdot (-853,8)}{2.26,97} ; \mathbf{X = 854,12 \text{ kJ se desprenden}}$$

b) La cantidad de hierro obtenida con un rendimiento del 100% es la que nos indica la reacción estequiométrica:

$$Y = \frac{53,96 \cdot 2.55,85}{2.26,97} = 111,74 \text{ g de Fe con un rendimiento del 100\%}$$

Pero como el rendimiento es del 85%, solamente se obtendrá el 85% de esa cantidad, que es:

$$\text{g Fe} = 111,74 \cdot \frac{85}{100} ; \mathbf{\text{g de Fe obtenidos} = 94,98 \text{ g}}$$