

Problemas de Química. 1° de Grado en Ingeniería Química. Lección 15

Si cree que necesita datos adicionales para resolver los problemas búselos en las tablas de los libros o en la dirección: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>

ENTROPIA

1. El calor molar de vaporización del Ar en el punto normal de ebullición (87.3K) es 1.56 kcal/mol. a) Calcule ΔS cuando se vaporiza 1.00 mol de Ar a 87.3K y 1 atm. b) Calcule ΔS cuando se condensan 5.00 g de Ar gaseoso a líquido a 87.3K y 1 atm.
2. El calor específico del agua es prácticamente constante a 1.00 cal/(g °C) en el intervalo de 25 °C a 75 °C a 1 atm. Calcule ΔS para el calentamiento reversible de 100 g de agua desde 25 °C a 50 °C y desde 50 °C a 75 °C.
3. El punto de ebullición del CO₂ es 227 K a la presión de 8.00 bar. Calcule el cambio de entropía cuando 20.0 g de CO₂ se calientan de forma reversible a la presión constante de 8.00 bar desde 222 K hasta 232 K. Datos: $\Delta H_{ebull,227} = 14.6 \text{ kJmol}^{-1}$, $C_{P,m}(l) = 87.0 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $C_{P,m}(g) = 42.7 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.
4. 200. g de oro ($c_P = 0.0313 \text{ cal g}^{-1}\text{K}^{-1}$) a 120.0 °C se depositan sobre 25.0 g de agua a 10.0 °C y el sistema alcanza el equilibrio. Calcule la temperatura final, $\Delta S(\text{Au})$, $\Delta S(\text{agua})$, $\Delta S(\text{total})$.
5. Consulte las tablas de datos termodinámicos y calcule el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25 °C y 1 bar:
 - a) $\text{S}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{SO}_2(g)$
 - b) $\text{MgCO}_3(s) \rightarrow \text{MgO}(s) + \text{CO}_2(g)$
 - c) $\text{H}_2(g) + \text{CuO}(s) \rightarrow \text{Cu}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$
 - d) $2\text{Al}(s) + 3 \text{ZnO}(s) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(s) + 3\text{Zn}(s)$
 - e) $\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$
6. Sin consultar las tablas prediga el signo del cambio de entropía para las siguientes reacciones:
 - a) $\text{PCl}_3(l) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{PCl}_5(s)$
 - b) $2\text{HgO}(s) \rightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$
 - c) $\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{H}(g)$
 - d) $\text{U}(s) + 3 \text{F}_2(g) \rightarrow \text{UF}_6(s)$
7. Halle ΔS° a 298 K y a 370 K para la reacción $2 \text{H}_2\text{S}(g) + 3 \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(g) + 2 \text{SO}_2(g)$. Ignore la variación de las capacidades caloríficas con la temperatura.

ENERGÍA LIBRE

8. Calcule ΔG para la compresión isotérmica de 30.0 g de agua desde 1.0 atm a 100.0 atm a 25 °C; desprecie la variación del volumen con la presión.
9. Calcule ΔG cuando 2.50 moles de un gas perfecto con $C_{V,m} = 1.5R$ experimentan una transformación de 28.5 L y 400 K a 42.0 L y 400 K.
10. Calcule ΔG y ΔA para la congelación de 1.00 mol de agua a 0 °C y 1.00 atm. Densidades a 0 °C: $\rho(\text{H}_2\text{O}(s)) = 0.917 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho(\text{H}_2\text{O}(l)) = 1.000 \text{ g cm}^{-3}$.
11. En una mezcla de gases ideales explique si espera un valor positivo, cero o negativo para ΔH , ΔS y ΔG .
12. Estime el punto de ebullición del bromo a partir de los valores tabulados de las entalpías y entropías correspondientes a los estados líquido y gaseoso del bromo. Repita el cálculo para el agua. Comente los resultados.

13. El pentano es uno de los hidrocarburos más volátiles en la gasolina. Las entalpías de formación del pentano líquido y gaseoso a 298 K son, respectivamente, $-173.5 \text{ kJmol}^{-1}$ y $-146.9 \text{ kJmol}^{-1}$. a) Estime, usando la regla de Trouton, el punto de ebullición normal del pentano. b) Estime ΔG° para la evaporación del pentano a 298 K. c) Comente el significado del signo de ΔG° a 298 K.
14. Use los valores de ΔG_f° de las tablas para calcular ΔG_{298}° de las siguientes reacciones e indique cuáles serán espontáneas en condiciones estándar:
- $3\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{HNO}_3(\text{l}) + \text{NO}(\text{g})$
 - $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Sn}(\text{s})$
 - $2\text{Na}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{NaOH}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$
15. Calcule ΔG° a 298 K para cada una de las siguientes reacciones a partir de las energías libres de formación de las sustancias que intervienen y considere qué óxido se formará más fácilmente.
- $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$
 - $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_3(\text{g})$
 - $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$
 - $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$
- $\Delta G_f^\circ(\text{N}_2\text{O}_3(\text{g})) = 139.3 \text{ kJmol}^{-1}$
16. Considere las reacciones a 25°C :
- $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}), \Delta H^\circ = -393.51 \text{ kJmol}^{-1}, \Delta S^\circ = 2.86 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- $\text{C}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g}), \Delta H^\circ = -110.52 \text{ kJmol}^{-1}, \Delta S^\circ = 89.36 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- ¿Cuál de estas reacciones estará más favorecida termodinámicamente por un aumento de la temperatura?
17. Calcule $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ y ΔG° para la reacción a 298 K: $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$. ¿Hay alguna temperatura a la que el agua oxigenada líquida sea estable a 1 bar?
18. Explique por qué es de esperar que una reacción del tipo $\text{AB}(\text{g}) \rightarrow \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g})$ sea espontánea a temperaturas altas y no a temperaturas bajas.

EQUILIBRIO

19. Calcule K_p para las reacciones del problema 15.
20. La K_w para la autoionización del agua a 25°C , $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$, es 1.0×10^{-14} . ¿Cuánto vale ΔG° para este proceso?
21. Calcule ΔG° a 298 K para la reacción $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$. Indique qué reacciones suceden de forma espontánea a 25°C si en sendos recipientes cerrados se introducen a) 1 mol de NO_2 , b) 1 mol de N_2O_4 .
22. a) Calcule ΔG° y K_p para el equilibrio a 25°C : $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$.
 b) Calcule ΔG para la reacción si las presiones parciales de la mezcla inicial son: $P(\text{PCl}_5) = 0.0029 \text{ atm}$, $P(\text{PCl}_3) = 0.27 \text{ atm}$ y $P(\text{Cl}_2) = 0.40 \text{ atm}$. ¿Qué reacción se produce de forma espontánea?
23. La constante de equilibrio K_p para la reacción: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ es 4.40 a 2000 K.
 a) Calcule ΔG° a 2000 K. b) Calcule ΔG de la reacción cuando las presiones parciales son: $P(\text{H}_2) = 0.25 \text{ atm}$, $P(\text{CO}_2) = 0.78 \text{ atm}$, $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.66 \text{ atm}$ y $P(\text{CO}) = 1.20 \text{ atm}$. ¿Qué reacción se produce de forma espontánea?
24. A 25°C , ΔG° para la vaporización del agua es 8.6 kJmol^{-1} . Calcule la presión de vapor del agua a esa temperatura.

25. En un recipiente de un litro se introducen 0.0200 moles de dióxido de azufre y 0.0100 moles de oxígeno. Cuando se alcanza el equilibrio a 900 K, se encuentran 0.0148 moles de trióxido de azufre. Calcule los moles de oxígeno y de dióxido de azufre en el equilibrio y las constantes de equilibrio K_p y K_c .
26. Para el sistema $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, $K_c=0.56$ a 300 °C. En un recipiente de 5.00 L se mezclan 0.45 moles de Cl_2 , 0.90 moles de PCl_3 y 0.12 moles de PCl_5 a 300 °C. Calcule las concentraciones de Cl_2 , PCl_3 y PCl_5 en el equilibrio.
27. Una mezcla de 0.688 g de H_2 y 35.156 g de Br_2 se calienta a 700 °C en un recipiente de 2.00 L. Estas sustancias reaccionan según: $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$. Una vez alcanzado el equilibrio el recipiente contiene 0.288 g de H_2 . ¿Cuántos gramos de HBr se habrán formado? ¿Cuáles son los valores de K_c y K_p para la reacción de disociación de HBr en Br_2 e H_2 a la temperatura dada?
28. Para el equilibrio $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$, a 2000 K, $K_c=5$ y $\Delta H(2000\text{K}) = -5$ kcal/mol.
a) ¿Cuál será la composición del equilibrio si se introducen simultáneamente 1.00 mol de H_2 , 2.00 moles de CO_2 , 1.00 mol de H_2O y 1.00 mol de CO en un recipiente de 5.00 litros a 2000 K? b) ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio si: 1) Se aumenta P , 2) Se disminuye T , 3) Se añaden 0.50 moles de CO ?
29. Considere el siguiente equilibrio heterogéneo: $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$. A 700 °C la presión total del sistema es de 4.50 atm. Si la constante de equilibrio K_p es 1.52, calcule las presiones parciales de CO y CO_2 en el equilibrio.
30. Al calentar bicarbonato de sodio en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:
 $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
¿Cómo se modificaría la posición de equilibrio si a) se retira algo de CO_2 del sistema; b) se añade algo de $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ al sistema; c) se retira algo de $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ del sistema; d) se reduce el volumen del recipiente?
31. Considere la reacción en fase gaseosa: $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$. Pronostique el desplazamiento en la posición de equilibrio cuando se agrega gas helio a la mezcla de equilibrio a) a presión constante, y b) a volumen constante.
32. ¿Cuál sería el efecto de aumentar el volumen en cada uno de los siguientes sistemas en el equilibrio?
a) $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$
b) $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
c) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$
d) $\text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$
e) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$
33. ¿Cuál sería el efecto de disminuir la temperatura en cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio?
a) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$; $\Delta H^\circ = -9.45$ kJmol⁻¹
b) $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$; $\Delta H^\circ = 92.5$ kJmol⁻¹
c) $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$; $\Delta H^\circ = -198$ kJmol⁻¹
d) $2\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$; $\Delta H^\circ = 75$ kJmol⁻¹
e) $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$; $\Delta H^\circ = 131$ kJmol⁻¹
34. Para la reacción $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, se determinó a partir de medidas de la composición del equilibrio una constante $K_p=0.144$ a 25 °C, mientras que $K_p=0.321$ a 35 °C. Calcule ΔH° , ΔS° y ΔG° a 25 °C para esta reacción. No utilice tablas de datos termodinámicos.
35. Estime la temperatura a la que $K_p = 1.0 \times 10^6$ para el equilibrio: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$.

Soluciones

1. a) 17.9 cal/K, b) -2.24 cal/K
2. 8.06 cal/K, 7.46 cal/K
3. 30.5 J/K
4. 32 °C, $\Delta S(\text{Au}) = -1.59 \text{ cal K}^{-1}$, $\Delta S(\text{H}_2\text{O}) = 1.87 \text{ cal K}^{-1}$, $\Delta S = 0.29 \text{ cal K}^{-1}$
5. a) 11.3 Jmol⁻¹K⁻¹, etc.
6. a) $\Delta S < 0$, b) $\Delta S > 0$, c) $\Delta S > 0$, d) $\Delta S < 0$
7. $\Delta S_{298} = -152.9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\Delta S_{370} = -155.0 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
8. 301 J
9. -3.22 kJ
10. $\Delta G = 0$, $\Delta A = -0.165 \text{ J}$
11. $\Delta H = 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$
12. 331 K, 370 K.
13. a) 305 K, b) 405.8 J/mol, c) $\Delta G > 0$
14. a) 59.64 kJmol⁻¹ > 0, no es espontánea, etc.
15. a) 68.9 kJmol⁻¹, b) 35.1 kJmol⁻¹, c) -1.6 kJmol⁻¹, d) 10.8 kJmol⁻¹; el NO₂.
16. La segunda.
17. $\Delta H = -196 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta S = 126 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\Delta G = -233 \text{ kJmol}^{-1}$; no es estable a ninguna temperatura.
18. Porque $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$.
19. a) $K_p = 8.4 \times 10^{-13}$, b) $K_p = 7.0 \times 10^{-7}$, c) $K_p = 1.91$, d) $K_p = 0.013$
20. 79.9 kJmol⁻¹
21. a) la reacción directa, b) la reacción inversa
22. a) $\Delta G = 37.2 \text{ kJmol}^{-1}$, $K_p = 3.0 \times 10^{-7}$, b) se forma PCl₅.
23. a) -24.6 kJmol⁻¹, b) -1.3 kJmol⁻¹; se produce la reacción directa.
24. 23 torr
25. 0.0052 moles de SO₂, 0.0026 moles de O₂, $K_p = 41.6 \text{ bar}^{-1}$, $K_c = 3.1 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1}$
26. [PCl₅] = 0.027M, [PCl₃] = 0.177M, [Cl₂] = 0.087M
27. 32.4 g de HBr, $K_c = K_p = 0.018$
28. a) 0.38 moles de H₂, 1.38 moles de CO₂, 1.62 moles de H₂O, 1.62 moles de CO; b) 1) no se altera, 2) →, 3) ←

29. $P(\text{CO}_2) = 2.54 \text{ atm}$, $P(\text{CO}) = 1.96 \text{ atm}$.
30. a) \rightarrow , b) igual, c) igual, d) \leftarrow
31. a) \rightarrow , b) igual
32. a,d,e) \leftarrow , b) igual, c) \rightarrow
33. Si $\Delta H < 0$: \rightarrow , si $\Delta H > 0$: \leftarrow
34. $\Delta H = 61.2 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta S = 189 \text{ Jmol}^{-1}$, $\Delta G = 4.8 \text{ kJmol}^{-1}$
35. 653 K