

## 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>

### ENTROPÍA

1. El calor molar de vaporización del Ar en el punto normal de ebullición (87.3K) es 1.56 kcal/mol. a) Calcule  $\Delta S$  cuando se vaporiza 1.00 mol de Ar a 87.3K y 1 atm. b) Calcule  $\Delta S$  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  $\Delta S$  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 CO<sub>2</sub> es 227 K a la presión de 8.00 bar. Calcule el cambio de entropía cuando 20.0 g de CO<sub>2</sub> 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  $\Delta S^\circ$  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  $\Delta G$  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  $\Delta G$  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  $\Delta G$  y  $\Delta A$  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  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$ .
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  $\Delta G^\circ$  para la evaporación del pentano a 298 K. c) Comente el significado del signo de  $\Delta G^\circ$  a 298 K.
14. Use los valores de  $\Delta G_f^\circ$  de las tablas para calcular  $\Delta G_{298}^\circ$  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  $\Delta G^\circ$  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  $25^\circ\text{C}$ :
- $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}), \Delta H^\circ = -393.51 \text{ kJmol}^{-1}, \Delta S^\circ = 2.86 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- $\text{C}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g}), \Delta H^\circ = -110.52 \text{ kJmol}^{-1}, \Delta S^\circ = 89.36 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- ¿Cuál de estas reacciones estará más favorecida termodinámicamente por un aumento de la temperatura?
17. Calcule  $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  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  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$ , es  $1.0 \times 10^{-14}$ . ¿Cuánto vale  $\Delta G^\circ$  para este proceso?
21. Calcule  $\Delta G^\circ$  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  $25^\circ\text{C}$  si en sendos recipientes cerrados se introducen a) 1 mol de  $\text{NO}_2$ , b) 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$ .
22. a) Calcule  $\Delta G^\circ$  y  $K_p$  para el equilibrio a  $25^\circ\text{C}$ :  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ .  
 b) Calcule  $\Delta G$  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  $\Delta G^\circ$  a 2000 K. b) Calcule  $\Delta G$  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  $25^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G^\circ$  para la vaporización del agua es  $8.6 \text{ kJmol}^{-1}$ . 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  $300^\circ\text{C}$ . En un recipiente de 5.00 L se mezclan 0.45 moles de  $\text{Cl}_2$ , 0.90 moles de  $\text{PCl}_3$  y 0.12 moles de  $\text{PCl}_5$  a  $300^\circ\text{C}$ . Calcule las concentraciones de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$  y  $\text{PCl}_5$  en el equilibrio.
27. Una mezcla de 0.688 g de  $\text{H}_2$  y 35.156 g de  $\text{Br}_2$  se calienta a  $700^\circ\text{C}$  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  $\text{H}_2$ . ¿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  $\text{Br}_2$  e  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$ , 2.00 moles de  $\text{CO}_2$ , 1.00 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  y 1.00 mol de  $\text{CO}$  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  $\text{CO}$ ?
29. Considere el siguiente equilibrio heterogéneo:  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ . A  $700^\circ\text{C}$  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  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $25^\circ\text{C}$ , mientras que  $K_p=0.321$  a  $35^\circ\text{C}$ . Calcule  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$  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)  $11.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , etc.
6. a)  $\Delta S < 0$ , b)  $\Delta S > 0$ , c)  $\Delta S > 0$ , d)  $\Delta S < 0$
7.  $\Delta S_{298} = -152.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta S_{370} = -155.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
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)  $59.64 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$ , no es espontánea, etc.
15. a)  $68.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , b)  $35.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , c)  $-1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , d)  $10.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; el  $\text{NO}_2$ .
16. La segunda.
17.  $\Delta H = -196 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 126 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta G = -233 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; 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.  $79.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
21. a) la reacción directa, b) la reacción inversa
22. a)  $\Delta G = 37.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $K_p = 3.0 \times 10^{-7}$ , b) se forma  $\text{PCl}_5$ .
23. a)  $-24.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , b)  $-1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; se produce la reacción directa.
24. 23 torr
25. 0.0052 moles de  $\text{SO}_2$ , 0.0026 moles de  $\text{O}_2$ ,  $K_p = 41.6 \text{ bar}^{-1}$ ,  $K_c = 3.1 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1}$
26.  $[\text{PCl}_5] = 0.027 \text{ M}$ ,  $[\text{PCl}_3] = 0.177 \text{ M}$ ,  $[\text{Cl}_2] = 0.087 \text{ M}$
27. 32.4 g de HBr,  $K_c = K_p = 0.018$
28. a) 0.38 moles de  $\text{H}_2$ , 1.38 moles de  $\text{CO}_2$ , 1.62 moles de  $\text{H}_2\text{O}$ , 1.62 moles de  $\text{CO}$ ; b) 1) no se altera, 2)  $\rightarrow$ , 3)  $\leftarrow$

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