

Problemas de Química. 1º de Grado en Ingeniería Química. Tema 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 (87.3 K) es 1.56 kcal/mol. Calcular: a) ΔS cuando se vaporiza 1.00 mol de Ar a 87.3 K y 1 atm, b) ΔS cuando se condensan 5.00 g de Ar gaseoso a líquido a 87.3 K y 1 atm.
2. El calor específico del agua es prácticamente constante, 1.00 cal/ (g °C), en el intervalo de 25 °C a 75 °C, a 1 atm. Calcular 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. Calcular 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 $\Delta H_{\text{ebull},227\text{ K}} = 14.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\bar{C}_p(\text{l}) = 87.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\bar{C}_p(\text{g}) = 42.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
4. 200 g de oro ($C_e = 0.0313 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a 120.0 °C se depositan sobre 25.0 g de agua a 10.0 °C y el sistema alcanza el equilibrio. Calcular la temperatura final, ΔS (Au), ΔS (agua), ΔS (total).
5. Utilizando las tablas de datos termodinámicos, calcular el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25 °C y 1 bar:
 - a) $\text{S (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{SO}_2 \text{ (g)}$
 - b) $\text{MgCO}_3 \text{ (s)} \rightarrow \text{MgO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$
 - c) $\text{H}_2 \text{ (g)} + \text{CuO (s)} \rightarrow \text{Cu (s)} + \text{H}_2\text{O (g)}$
 - d) $2\text{Al (s)} + 3\text{ZnO (s)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 3\text{Zn (s)}$
 - e) $\text{CH}_4 \text{ (g)} + 2\text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + 2\text{H}_2\text{O (l)}$
6. Sin consultar las tablas, predecir el signo del cambio de entropía para las siguientes reacciones:
 - a) $\text{PCl}_3 \text{ (l)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{PCl}_5 \text{ (s)}$
 - b) $2\text{HgO (s)} \rightarrow 2\text{Hg (l)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$
 - c) $\text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2\text{H (g)}$
 - d) $\text{U (s)} + 3\text{F}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{UF}_6 \text{ (s)}$
7. Hallar ΔS° a 298 K y a 370 K para la reacción $2\text{H}_2\text{S (g)} + 3\text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O (g)} + 2\text{SO}_2 \text{ (g)}$. Ignorar la variación de las capacidades caloríficas con la temperatura.

ENERGÍA LIBRE

8. Calcular ΔG para la compresión isotérmica de 30.0 g de agua desde 1.0 atm a 100.0 atm a 25 °C; despreciar la variación del volumen con la presión.

9. Calcular ΔG cuando 2.50 moles de un gas perfecto, con $\bar{C}_V = 1.5R$, experimentan una transformación desde 28.5 L y 400 K a 42.0 L y 400 K.
10. Calcular ΔG y ΔA para la congelación de 1.00 mol de agua a 0 °C y 1.00 atm. Densidades a 0 °C: $\rho [\text{H}_2\text{O} (\text{s})] = 0.917 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] = 1.000 \text{ g cm}^{-3}$
11. En una mezcla de gases ideales, explicar si espera un valor positivo, cero o negativo para ΔH , ΔS y ΔG .
12. Estimar 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. Repetir el cálculo para el agua. Comentar 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 298K son, respectivamente, $-173.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-146.9 \text{ kJ mol}^{-1}$. a) Estimar, usando la regla de Trouton, el punto de ebullición normal del pentano. b) Estimar ΔG° para la evaporación del pentano a 298 K. c) Comentar el significado del signo de ΔG° a 298 K.
14. A partir de los valores de ΔG_f° tabulados, calcular ΔG_{298}° de las siguientes reacciones e indicar cuáles serán espontáneas en condiciones estándar:
- $3\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2\text{HNO}_3(\text{l}) + \text{NO} (\text{g})$
 - $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{CO} (\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Sn} (\text{s})$
 - $2\text{Na} (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2\text{NaOH} (\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$
15. Calcular 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 considerar qué óxido se formará más fácilmente.
- $\text{N}_2\text{O} (\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO} (\text{g})$
 - $\text{N}_2\text{O} (\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3(\text{g})$
 - $\text{N}_2\text{O} (\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$
 - $\text{N}_2\text{O} (\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$
- $\Delta G_f^\circ [\text{N}_2\text{O}_3 (\text{g})] = 139.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.
16. Considerar las reacciones a 25 °C:
- $\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}), \Delta H^\circ = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\circ = 2.86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- $\text{C} (\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO} (\text{g}), \Delta H^\circ = -110.52 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\circ = 89.36 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- ¿Cuál de ellas estará más favorecida termodinámicamente por un aumento de la temperatura?
17. Calcular ΔH° , ΔS° 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. Explicar por qué es de esperar que una reacción del tipo $AB(g) \rightarrow A(g) + B(g)$ sea espontánea a temperaturas altas y no a temperaturas bajas.

EQUILIBRIO

19. Calcular K_p para las reacciones del problema 15.
20. La K_w para la autoionización del agua a 25 °C, $H_2O \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$, es 1.0×10^{-14} . ¿Cuánto vale ΔG° para este proceso?
21. Calcular ΔG° a 298 K para la reacción $2NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$. Indicar 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) Calcular ΔG° y K_p para el equilibrio a 25 °C: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$.
b) Calcular ΔG para la reacción, si las presiones parciales de la mezcla inicial son: $P(PCl_5) = 0.0029$ atm, $P(PCl_3) = 0.27$ atm y $P(Cl_2) = 0.40$ atm. ¿Qué reacción se produce de forma espontánea?
23. La constante de equilibrio K_p para la reacción: $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$ es 4.40 a 2000 K. Calcular: a) ΔG° a 2000 K, b) ΔG de la reacción cuando las presiones parciales son: $P(H_2) = 0.25$ atm, $P(CO_2) = 0.78$ atm, $P(H_2O) = 0.66$ atm y $P(CO) = 1.20$ atm. ¿Qué reacción se produce de forma espontánea?
24. A 25 °C, ΔG° para la vaporización del agua es 8.6 kJ mol^{-1} . Calcular 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. Calcular 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 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, $K_c = 0.56$ 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. Calcular 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: $Br_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$. 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 $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$, a 2000 K, $K_c = 5$ y $\Delta H(2000K) = -5 \text{ kcal/mol}$. 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. Para el siguiente equilibrio heterogéneo: $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$, la presión total del sistema es de 4.50 atm, a 700 °C. Si la constante de equilibrio K_p es 1.52, calcular 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: $2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$. ¿Cómo se modificaría la posición de equilibrio si: a) se retira algo de CO_2 del sistema; b) se añade algo de $Na_2CO_3(s)$ al sistema; c) se retira algo de $NaHCO_3(s)$ del sistema; d) se reduce el volumen del recipiente?

31. Considerar la reacción en fase gaseosa: $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$. Pronosticar el desplazamiento en la posición de equilibrio cuando se agrega gas helio a la mezcla de equilibrio a) a presión y temperatura constante, y b) a volumen y temperatura constante.

32. ¿Cuál sería el efecto de aumentar el volumen en cada uno de los siguientes sistemas en el equilibrio?

- a) $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$
- b) $2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$
- c) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
- d) $Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$
- e) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

33. ¿Cuál sería el efecto de disminuir la temperatura en cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio?

- a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$; $\Delta H^\circ = -9.45 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$; $\Delta H^\circ = 92.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$; $\Delta H^\circ = -198 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d) $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$; $\Delta H^\circ = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e) $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ $\Delta H^\circ = 131 \text{ kJ mol}^{-1}$

34. Para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, 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. Calcular ΔH° , ΔS° y ΔG° a 25 °C para esta reacción. No utilizar tablas de datos termodinámicos.

35. Estimar la temperatura a la que $K_p = 1.0 \times 10^6$ para el equilibrio: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$.

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, ΔS (Au) = -1.59 cal K⁻¹, ΔS (H₂O) = 1.87 cal K⁻¹, ΔS = 0.29 cal K⁻¹
5. a) 11.3 J mol⁻¹ K⁻¹, b) 174.98 J mol⁻¹ K⁻¹, c) 48.64 J mol⁻¹ K⁻¹ d) -11.77 J mol⁻¹ K⁻¹, e) -221.98 J mol⁻¹ K⁻¹.
6. a) $\Delta S < 0$, b) $\Delta S > 0$, c) $\Delta S > 0$, d) $\Delta S < 0$
7. $\Delta S_{298} = -152.9$ J mol⁻¹ K⁻¹, $\Delta S_{370} = -155.0$ J mol⁻¹ K⁻¹
8. 301 J
9. -3.22 kJ
10. $\Delta G = 0$, $\Delta A = -0.165$ J
11. $\Delta H = 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$
12. 331 K, 370 K
13. a) 303 K, b) 416 J/mol, c) $\Delta G > 0$
14. a) 8.3 kJ mol⁻¹ > 0, no espontánea, b) 5.22 kJ mol⁻¹ > 0, no espontánea, c) -364.04 kJ mol⁻¹ < 0, espontánea.
15. a) 68.9 kJ mol⁻¹, b) 35.1 kJ mol⁻¹, c) -1.6 kJ mol⁻¹ d) 10.8 kJ mol⁻¹, el NO₂.
16. La segunda
17. $\Delta H = -196$ kJ mol⁻¹, $\Delta S = 126$ J mol⁻¹ K⁻¹, $\Delta G = -233$ 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 kJ mol⁻¹
21. a) la reacción directa, b) la reacción inversa.
22. a) $\Delta G = 37.2$ kJ mol⁻¹, $K_p = 3.0 \times 10^{-7}$, b) se forma PCl₅.
23. a) -24.6 kJ mol⁻¹, b) -1.3 kJ mol⁻¹; se produce la reacción directa.
24. 23 torr.
25. 0.0052 moles de SO₂, 0.0026 moles de O₂, $K_p = 41.6$ bar⁻¹, $K_c = 3.1 \times 10^3$ L mol⁻¹
26. [PCl₅] = 0.027 M, [PCl₃] = 0.177 M, [Cl₂] = 0.087 M.
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) \leftarrow , b) igual.

32. a, d, e) \leftarrow , b) igual, c) \rightarrow

33. Si $\Delta H < 0$: \rightarrow , si $\Delta H > 0$: \leftarrow

34. $\Delta H = 61.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = 189 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta G = 4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

35. 653 K.