

## Entropía, Energía Libre y Constante de Equilibrio

- 1) Calcular  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta A$ , el volumen final y la temperatura final al expansionar reversible y adiabáticamente 1 litro de  $O_2$  desde 5 atm a  $25^\circ C$  hasta 1 atm. La entropía molar  $S^0$  del  $O_2$  a  $25^\circ C$  y 1 atm vale  $49,03 \text{ cal/ K mol}$  y el calor molar a presión constante  $C_p = 7,0 \text{ cal/ K mol}$  (suponer comportamiento de gas ideal).
- 2) Una mezcla de  $11,02 \text{ mmol}$  de  $H_2S$  y  $5,48 \text{ mmol}$  de  $CH_4$  se introdujo en un recipiente vacío junto con un catalizador de Pt, estableciéndose el equilibrio:  
 $2H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons 4H_2(g) + CS_2(g)$  a  $700^\circ C$  y  $762 \text{ torr}$ . La mezcla de reacción se separó del catalizador y se enfrió rápidamente hasta la temperatura ambiente, a la cual las velocidades de la reacción directa e inversa son despreciables. Al analizar la mezcla de la reacción se encontraron  $0,711 \text{ mmol}$  de  $CS_2$ . Calcule  $K_p$  y  $\Delta G^\circ$  para la reacción a  $700^\circ C$ .
- 3) Para una reacción exotérmica a P y T constante, discutir cuando el proceso es espontáneo.
- 4) Calcular para un proceso de calentamiento reversible de gas ideal a P constante. El signo de las siguientes magnitudes: Q, W,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta S_{medio}$ ,  $\Delta S_{univ.}$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta A$
- 5) Calcular la cantidad de oxígeno transformado en óxido nítrico (NO) cuando se calienta aire (20% de  $O_2$  y 80 % de  $N_2$ ) a  $2000^\circ C$  y 1 atm.  $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$ . Considerar constante el calor de reacción. Datos a  $25^\circ C$ :  $\Delta H_f^\circ$  (NO) =  $21,60 \text{ Kcal/mol}$ ;  $S^\circ$  (cal/mol.K) =  $45,77$  ( $N_2$ );  $49,00$  ( $O_2$ );  $50,34$  (NO). Calcule  $\Delta G^\circ$ ,  $K_{eq}$ . y Temperatura de equilibrio.
- 6) Indicar si cada uno de los siguientes procesos **aumenta (+)**, **disminuye (-)** o **no modifica (=)** cada uno de los siguientes parámetros:

Proceso	Temperatura	Presión	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta G^*$
a) Expansión isobárica					
b) Calentamiento isocórico					
c) Compresión isoterma					
d) Mezcla entre dos gases a la misma temperatura					
e) Expansión adiabática					
f) Proceso de fusión (cambio de fase)					

\* Para el  $\Delta G$  se debe considerar la contribución de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  y como es el efecto de la temperatura.

- 7) Calcular el cambio de entropía cuando se mezclan 5 moles de  $O_2$  con 8 moles de  $N_2$  a una presión constante de 1 atm y a una temperatura de  $25^\circ C$ .
- 8) Calcular la constante del producto de solubilidad para el  $CaCO_{3(s)}$ , con los datos de la siguiente tabla, determinados a  $25^\circ C$ :

Compuesto	$\Delta H_f^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta G_f^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$S_m^\circ / (\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$
$CaCO_{3(s)}$	-1207,1	-1127,8	88,7
$Ca^{2+}(ac)$	-542,83	-553,58	-53,1
$CO_3^{2-}(ac)$	-677,14	-527,81	-56,9

¿A cuál temperatura el sistema esta en equilibrio? Prediga si la reacción es exo o endotérmica y si es favorecida con un aumento o disminución de la temperatura.

- 9) De las siguientes reacciones, cada una de ellas a 1 atm de presión, decide: **a)** Las que son espontáneas a todas las temperaturas. **b)** Las que son espontáneas a bajas temperaturas y no espontáneas a altas temperaturas. **c)** Las que son espontáneas a altas temperaturas y no espontáneas a bajas temperaturas.

		$\Delta H$ (kJ)	$\Delta S$ (kJ/K)
(1)	$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{HI}(\text{g})$	25,94	$34,63 \cdot 10^{-2}$
(2)	$2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	-58,16	$-73,77 \cdot 10^{-2}$
(3)	$\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-16,73	$18,19 \cdot 10^{-2}$

- 10) El calor de fusión del hielo a 1 atm y  $0^\circ\text{C}$  es  $5,9176 \text{ kJ/mol}$ . La densidad del hielo bajo esas condiciones es  $0,917 \text{ g/cm}^3$  y la densidad del agua es  $0,9998 \text{ g/cm}^3$ .
- a) Calcule  $\Delta H - \Delta U$ .
- b) Calcule  $\Delta S$ .
- 11) Si  $\Delta G^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$  para la siguiente reacción es  $-45400 \text{ cal}$ :  $\text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) + \text{Cl}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) \Rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g}, 1 \text{ atm})$
- Calcular  $\Delta G^\circ$  a la misma temperatura para la reacción anterior, pero con un cambio en la presión de los gases:  $\text{H}_2(\text{g}, 2 \text{ atm}) + \text{Cl}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) \Rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g}, 0,1 \text{ atm})$
- 12) Un mol de gas ideal a  $298 \text{ K}$  y con  $C_v = (17,32 + 0,025 \cdot T) \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  se dilata adiabáticamente y reversiblemente hasta 3 veces su volumen inicial. a) Hállase la temperatura final. b) Si la dilatación se lleva a cabo frente a una presión exterior constante, hasta el mismo volumen final, ¿cuál será la temperatura final? c) ¿Cuál es el  $\Delta S$  en cada uno de los casos?
- 13) Hallar la diferencia de entropía para la transición:  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}(1 \text{ atm}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}(0,1 \text{ atm})$ ,  $\Delta H_{\text{vap.}}(373 \text{ K}) = 9717 \text{ cal/mol}$
- 14) Calcular  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para un mol del siguiente proceso  
 $\text{H}_2\text{O}(l, 20^\circ\text{C}) \Rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 20^\circ\text{C})$  a 1 atm.
- Se dan los siguientes datos:
- $C_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 18,0 \text{ cal/k}\cdot\text{mol}$ ;
- $C_p(\text{H}_2\text{O}, g) = 8,6 \text{ cal/k}\cdot\text{mol}$
- $\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})$  a  $100^\circ\text{C}$  y 1 atm. =  $9,72 \text{ kcal/mol}$
- 15) En un calorímetro adiabático se mezclan  $m_1 = 30,0 \text{ g}$  de hielo a  $T_1 = 0^\circ\text{C}$  con  $m_2 = 200,0 \text{ g}$  de agua a  $T_2 = 50^\circ\text{C}$ . sabiendo que el calor de fusión del hielo  $\Delta H_{fs} = 80,0 \text{ cal/g}$  y el calor específico del agua es  $C = 1,0 \text{ cal/g}\cdot\text{K}$ . Determine los incrementos de entropía que experimentan el sistema y el universo. Calcule la temperatura final de la mezcla.
- 16) Calcular el cambio de entropía cuando se mezclan 1 mol de nitrógeno con 3 moles de oxígeno a  $25^\circ\text{C}$  en un recipiente adiabático, siendo la  $P$  final 1 atm. La presión inicial de cada gas es 1 atm.  $R = 1,987 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ .