

Entropía, Energía Libre y Constante de Equilibrio

- 1) Calcular ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔA , 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 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 ΔG° 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, ΔU , ΔH , ΔS , ΔS_{medio} , $\Delta S_{univ.}$, ΔG e ΔA
- 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 $25^\circ C$: ΔH_f° (NO) = $21,60 \text{ Kcal/mol}$; S° (cal/mol.K) = $45,77$ (N_2); $49,00$ (O_2); $50,34$ (NO). Calcule ΔG° , 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	ΔS	ΔH	ΔG^*
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 ΔG se debe considerar la contribución de ΔH y ΔS 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.

		ΔH (kJ)	ΔS (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°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 ΔS .
- 11) Si ΔG° a 25°C para la siguiente reacción es -45400 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 ΔG° 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 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 ΔS 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 ΔH y ΔS 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°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°C en un recipiente adiabático, siendo la P final 1 atm. La presión inicial de cada gas es 1 atm. $R = 1,987 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$.