

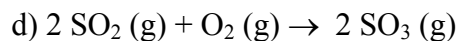
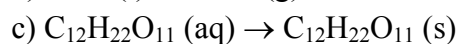
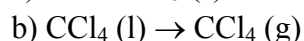
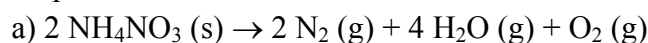
TEMA 4: LA DIRECCIÓN DEL CAMBIO QUÍMICO.

4.1. ¿Verdadero o falso? Razonar la respuesta.

a) ΔS cuando un mol de N_2 (g) pasa irreversiblemente de 25°C y 10 L a 25°C y 20 L debe ser la misma que cuando un mol de N_2 (g) pasa reversiblemente de 25°C y 10 L a 25°C y 20 L

b) Es posible que la entropía de un sistema cerrado descienda apreciablemente en un proceso irreversible.

4.2. Predecir si la entropía del sistema aumentará o disminuirá en cada uno de los siguientes procesos.

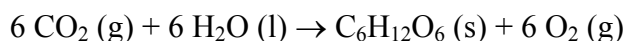


4.3. Comparar los cambios de entropía para el sistema, los alrededores y el universo en la expansión reversible e isoterma de un mol de gas ideal desde 0.01 m³ hasta 0.1 m³ a 298 K, con los cambios de entropía obtenidos en la misma expansión, pero llevada a cabo irreversiblemente en contra de una presión constante de 0.1 atm.

4.4. Calcular la variación de entropía cuando se calienta un mol de cadmio desde 25°C hasta 727°C, siendo la temperatura de fusión de 321°C y la correspondiente entalpía de fusión 1460 cal/mol. La capacidad calorífica molar del líquido es de 7.13 cal/mol·K y la del cristal se puede expresar como: $C_p (\text{cris}) = 5.46 + 2.466 \cdot 10^{-3} T$ cal/mol·K

4.5. En un ambiente a 20°C se funden 100 kg de hielo a -5°C convirtiéndose en agua a 20°C. El calor de fusión del hielo es $\Delta H_{\text{fus}} = 79.7$ kcal/kg y su calor específico 0.485 kcal/kg·K. El calor específico del agua es 1 kcal/kg·K. Suponiendo que no hay cambio de volumen y que la presión permanece constante e igual a 1 atm, determinar la variación de entropía del sistema, del entorno y del universo correspondiente a este proceso. ¿Será un proceso espontáneo?

4.6. Calcular la variación de entropía del universo para el proceso de fotosíntesis a presión constante:



¿Evolucionará espontáneamente este proceso a la temperatura de 25°C?

Datos:

Compuesto	ΔH_f^0 (kcal/mol)	S^0 (cal/mol·K)
CO ₂ (g)	-94.85	51.06
H ₂ O (l)	-68.32	16.72
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-304.60	50.70
O ₂ (g)	0	49.00

4.7. ¿Verdadero o falso? Razonar la respuesta.

a) Para predecir la espontaneidad de un proceso en un sistema dado no es suficiente con conocer ΔG_{sist} ; se requiere conocer también ΔG_{ent} .

4.8. De las siguientes reacciones, ¿cuál es espontánea a bajas temperaturas y no espontánea a altas temperaturas?

- | | |
|--|---------------------------------------|
| a) $\text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g})$ | $\Delta H^\circ = 62.24 \text{ kJ}$ |
| b) $2 \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{N}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ | $\Delta H^\circ = -225.5 \text{ kJ}$ |
| c) $4 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ | $\Delta H^\circ = -1648.4 \text{ kJ}$ |
| d) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NCl}_3(\text{l})$ | $\Delta H^\circ = 230 \text{ kJ}$ |

4.9. A partir de los valores de la tabla siguiente, medidos a 25°C y 1 bar, calcular ΔH° , ΔS° y ΔG° para las dos reacciones siguientes:

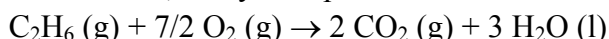


Indicar también si en estas condiciones ambas reacciones son espontáneas.

Sustancia	Entropía S° (cal/mol·K)	Entalpía de combustión ΔH° (kcal/mol)
C (grafito)	1.4	-94.2
H ₂ (g)	31.2	-68.4
C ₂ H ₄ (g)	52.2	-333.2
C ₂ H ₆ (g)	54.9	-372.9

4.10. Se vaporizan 15 g de benceno por vía reversible a su temperatura de ebullición de 80.2°C. Suponiendo que la presión es constante y vale 1 atm, y que el calor de vaporización es 94.4 cal/g. Calcular: a) Q; b) W; c) ΔU ; d) ΔH ; e) ΔS ; f) ΔG .

4.11. Calcular los valores de ΔH° , ΔS° y ΔG° para la reacción:



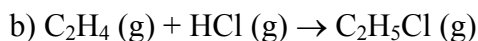
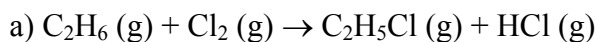
a partir de los siguientes datos a 25°C:

Sustancia	ΔH_f° (kcal/mol)	ΔG_f° (kcal/mol)	S° (cal/mol·K)
C ₂ H ₆ (g)	-20.236	-7.860	54.850
O ₂ (g)	0	0	49.003
CO ₂ (g)	-94.052	-94.260	51.061
H ₂ O (l)	-68.317	-56.700	16.716

a) Indicar si la reacción es exotérmica o endotérmica.

b) Comentar la espontaneidad de la reacción y su relación con los valores de ΔH° , ΔS° y ΔG° .

4.12. Para obtener cloruro de etilo podemos emplear dos métodos distintos:



Para la primera reacción: $\Delta S^0 = 2.09 \text{ J/K}$ y para la segunda: $\Delta S^0 = -128.6 \text{ J/K}$. Por otra parte: $\Delta H_f^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = -104.9 \text{ kJ/mol}$

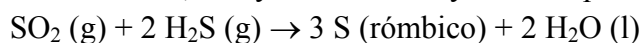
$$\Delta H_f^0 (\text{HCl}) = -92.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{C}_2\text{H}_6) = -84.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{C}_2\text{H}_4) = 52.3 \text{ kJ/mol}$$

¿Cuál de los dos métodos es preferible? (Todos los datos son a 1 bar y 25°C).

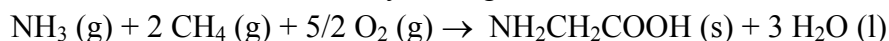
4.13. Calcular los valores de ΔH^0 , ΔS^0 y ΔG^0 a 298 K y a 373 K para la reacción:



a partir de los siguientes datos a 298 K:

Sustancia	$\Delta H_f^0 (\text{kcal/mol})$	$S^0 (\text{cal/mol}\cdot\text{K})$	$C_p (\text{cal/mol}\cdot\text{K})$
$\text{SO}_2 (\text{g})$	-70.960	59.43	9.841
$\text{H}_2\text{S} (\text{g})$	-5.300	49.15	8.911
S (rómico)	0	7.62	5.674
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-68.317	16.72	18.014

4.14. El interés en la producción bacteriana de proteínas para alimentos sintéticos se ha centrado en la reacción que origina glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) a partir de compuestos sencillos como el amoníaco, el metano y el oxígeno:



Considerando la siguiente información a 1 bar y 25°C:

Entalpía de formación del $\text{NH}_3 (\text{g}) = -11.02 \text{ kcal/mol}$

Entalpía de combustión del $\text{CH}_4 (\text{g}) = -212.72 \text{ kcal/mol}$

Entalpía de formación de la $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} (\text{s}) = -128.40 \text{ kcal/mol}$

Entalpía de formación del $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = -68.32 \text{ kcal/mol}$

Entalpía de formación del $\text{CO}_2 (\text{g}) = -94.53 \text{ kcal/mol}$

	$\text{NH}_3 (\text{g})$	$\text{CH}_4 (\text{g})$	$\text{O}_2 (\text{g})$	glicina (s)	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
$C_p (\text{cal/mol}\cdot\text{K})$	8.38	8.44	7.02	23.71	17.99
$S_{298}^0 (\text{cal/mol}\cdot\text{K})$	46.00	44.52	49.03	24.74	16.71

a) Calcular la entalpía estándar de la reacción a 25°C.

b) Calcular la entalpía estándar de la reacción a 90°C suponiendo que los valores de C_p se mantienen constantes entre 25 y 90°C.

c) Predecir si la reacción será espontánea a 25°C.

4.15. Cuando se provoca la explosión de una mezcla de amoníaco y oxígeno se produce nitrógeno y vapor de agua. A partir de los datos de la tabla, calcular:

a) La variación de la energía libre cuando se forma un mol de N_2 a 1 bar y 298 K en dicha reacción.

b) La variación de la energía libre cuando se forma un mol de N_2 a 1 bar y 400 K en dicha reacción.

Sustancia	$\Delta H_{f,298}^0$ (kcal/mol)	S_{298}^0 (cal/mol·K)	C_p (cal/mol·K)
NH_3	-11.03	46.03	$6.189 + 7.787 \cdot 10^{-3} T$
O_2	0	49.00	$6.148 + 3.102 \cdot 10^{-3} T$
N_2	0	45.77	$6.449 + 1.413 \cdot 10^{-3} T$
H_2O	-57.80	45.11	$7.219 + 2.374 \cdot 10^{-3} T$

SOLUCIONES DE LOS PROBLEMAS NUMÉRICOS

4.3. Reversible: $\Delta S_{sist} = 19.14 \text{ J/K}$; $\Delta S_{ent} = -19.14 \text{ J/K}$; $\Delta S_{univ} = 0$;

Irreversible: $\Delta S_{sist} = 19.14 \text{ J/K}$; $\Delta S_{ent} = -3.06 \text{ J/K}$; $\Delta S_{univ} = 16.08 \text{ J/K}$

4.4. 10.67 cal/K

4.5. $\Delta S_{sist} = 37.16 \text{ kcal/K}$; $\Delta S_{ent} = -34.85 \text{ kcal/K}$; $\Delta S_{univ} = 2.3 \text{ kcal/K}$; Sí

4.6. $\Delta S_{univ} = -2.3 \text{ kcal/K}$

4.9. a) 33.47 kJ; -54.39 J/K; 49.68 kJ

b) -86.61 kJ; -173.64 J/K; -34.87 kJ

4.10. a) 5.92 kJ; b) -564.3 J; c) 5.36 kJ; d) 5.92 kJ; e) 16.76 J/K; f) 0

4.11. $\Delta H^0 = -1559.9 \text{ kJ}$; $\Delta S^0 = -310.0 \text{ J/K}$; y $\Delta G^0 = -1467.6 \text{ kJ}$

4.12. a) -113.1 kJ; b) -26.6 kJ; Es preferible el primero.

4.13. a) -230.4 kJ; -423.4 J/K; -104.0 kJ; b) -222.5 kJ; -400.5 J/K; -73.1 kJ

4.14. a) -1194.3 kJ; b) -1184.8 kJ; c) Sí ($\Delta G^0 = -966.4 \text{ kJ}$)

4.15. a) -652.6 kJ; b) -659.4 kJ.