

PROBLEMAS Y CUESTIONES ADICIONALES

TEMA 4: LA DIRECCIÓN DEL CAMBIO QUÍMICO.

4.16. El valor de ΔH para cierta reacción de -20 kJ. Indicar, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son ciertas:

- a) La reacción es espontánea.
- b) La reacción es rápida.
- c) La reacción es lenta.
- d) La reacción es exotérmica.
- e) La reacción da lugar a un aumento del desorden.

4.17. ¿Para cuál de las reacciones siguientes $\Delta S^\circ < 0$?

- a) $\text{NH}_4\text{Cl (s)} \rightarrow \text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{HCl (g)}$
- b) $2 \text{NO}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{N}_2 \text{ (g)} + 2 \text{O}_2 \text{ (g)}$
- c) $2 \text{IBr (g)} \rightarrow \text{I}_2 \text{ (s)} + \text{Br}_2 \text{ (l)}$
- d) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ (s)} \rightarrow 2 \text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$
- e) $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (s)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \text{ (l)}$

4.18. El nitrógeno y el oxígeno pueden sufrir, entre otras, tres reacciones químicas: en una producen monóxido de nitrógeno, en otra dióxido de nitrógeno y en la última tetróxido de dinitrógeno. Todas las sustancias mencionadas son gases en las condiciones de reacción. En un libro se dice que las entropías de reacción estándar son -121.5 , -297.2 y -24.5 J/K, pero no aclara qué dato corresponde a cada reacción. ¿Podrías asignar tú dichos valores?

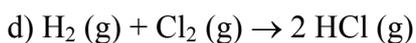
4.19. Calcular ΔS_{vap} para cada uno de los compuestos siguientes:

Compuesto	$T_{\text{ebull}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Metilmercaptano (CH_3SH)	6.2	24.5
Bromometano	3.56	24.0
Metanol	64.96	37.5
Hidracina (N_2H_4)	113.5	40.6
Tricloruro de fósforo	76	30.5

¿Cuáles no obedecen la regla de Trouton? Justificar dichas excepciones.

4.20. Haciendo uso de la tabla de entropías absolutas repartida en clase, calcular la entropía de reacción estándar a 25°C de las siguientes reacciones:

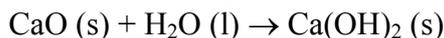
- a) $\text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{Cl (g)}$
- b) $2 \text{C (grafito)} \rightarrow \text{C}_2 \text{ (g)}$
- c) $\text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CaCO}_3 \text{ (s, calcita)}$



Los valores obtenidos, ¿concuerdan con lo esperado usando el criterio de desorden?

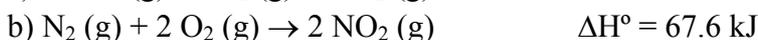
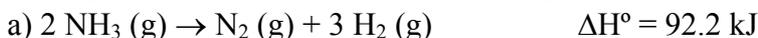
4.21. Calcular $\Delta S_{\text{univ}}^\circ$ a 298 K para el proceso $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ sabiendo que, a esa temperatura, $\Delta H_{\text{sis}}^\circ = -44.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 188.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $S^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 70.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.22. Haciendo uso de las tablas de entropías absolutas y de capacidades caloríficas molares repartidas en clase, calcular la entropía estándar de reacción de



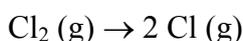
a las temperaturas de: a) 25°C; b) 100°C.

4.23. ¿Cuál de las siguientes reacciones no será nunca espontánea en condiciones estándar, independientemente del valor de la temperatura?



¿Cuál de las reacciones es espontánea a temperaturas elevadas y no lo es a temperaturas bajas?

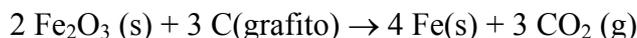
4.24. a) Predecir, justificando la respuesta, el signo que cabe esperar para ΔH° , $\Delta S_{\text{sis}}^\circ$ y ΔG° en la siguiente reacción de disociación a 25°C:



b) Calcular dichos valores utilizando las tablas repartidas en clase y comprobar que los signos coinciden con los predichos anteriormente.

c) Si interesa producir esa disociación, ¿será mejor calentar o enfriar el sistema? ¿o dará igual, pues la temperatura no influirá sobre la espontaneidad del proceso?

4.25. a) Usando las tablas de entalpías de formación y entropías absolutas repartidas en clase, calcular ΔG° a 25°C para la reacción:



b) La reacción ¿es espontánea a 25°C? ¿será espontánea a altas temperaturas?

c) Suponiendo que ΔH° y ΔS° no varían con la temperatura, calcular a qué temperatura la reacción pasará de no espontánea a espontánea.

4.26. El pentano es uno de los hidrocarburos más volátiles en la gasolina. Las entalpías de formación estándar del pentano a 25°C son: $\Delta H_f^\circ[\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{l})] = -173.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{g})] = -146.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Estimar, usando la regla de Trouton, la temperatura de ebullición normal del pentano.

b) Estimar ΔG° para la vaporización de un mol de pentano a 25°C.

c) Comentar el significado del signo de ΔG° a 25°C.

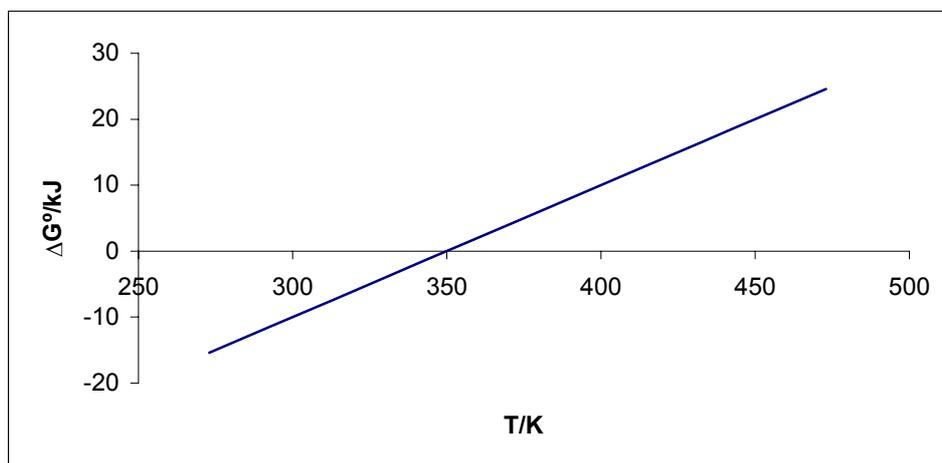
4.27. ¿Verdadero o falso? Justificar las respuestas. Si son falsas, modificarlas para que sean verdaderas.

- Una reacción exotérmica es espontánea.
- Cuando ΔG° es positivo, la reacción no es espontánea bajo ninguna condición.
- ΔS° es positivo para una reacción en la que hay un aumento en el número de moles.
- Si ΔH° y ΔS° son negativos, ΔG° será negativo.

4.28. Rellenar los espacios en blanco:

- ΔH° y ΔG° se hacen iguales a K.
- S° para el vapor de agua es que S° para el agua líquida.
- En el equilibrio, ΔG es
- Para $C_6H_6(l) \rightarrow C_6H_6(g)$, ΔH° es

4.29. La gráfica siguiente representa la variación de ΔG° de una determinada reacción química en función de la temperatura.



En condiciones estándar:

- ¿Cuándo es dicha reacción espontánea?
- La reacción ¿es exotérmica o endotérmica?
- Al pasar de reactivos a productos ¿aumenta o disminuye el desorden?
- ¿A qué temperatura nos encontraremos en una situación de equilibrio?

SOLUCIONES DE LOS PROBLEMAS NUMÉRICOS

4.19.	Compuesto	$\Delta S_{\text{vap}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
	Metilmercaptano	87.8
	Bromometano	86.8
	Metanol	111.0
	Hidracina	105.0
	Tricloruro de fósforo	87.4

4.20. a) $107.221 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; b) $187.829 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; c) $-160.48 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; d) $20.066 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

4.21. $29.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

4.22. a) $-26.27 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; b) $-33.14 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

4.24. b) $\Delta H^\circ = 243.358 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = 107.221 \text{ J/K}$, $\Delta G^\circ = 211.4 \text{ kJ}$.

4.25. a) 301.59 kJ ; c) 838 K .

4.26. a) 306 K ; b) 0.674 kJ .