

A) Segundo y Tercer Principio

i. Cálculos de variación de entropía

64. Calcular el cambio de entropía para cada proceso y para el ciclo global de los siguientes casos para un mol de gas ideal en condiciones isotérmicas a 293 K. Todos los procesos de expansión transcurren desde 10 hasta 2 atmósferas, y viceversa para los procesos de compresión. *Resultado: $13,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.*
- Expansión irreversible (1 etapa) seguida de compresión irreversible (1 etapa)
 - Expansión irreversible (1 etapa) seguida de compresión reversible (infinitas etapas)
 - Expansión reversible (infinitas etapas) seguida de compresión irreversible (1 etapa)
 - Expansión reversible (infinitas etapas) seguida de compresión reversible (infinitas etapas)
65. Determinar el cambio de entropía de los siguientes procesos en condiciones adiabáticas, considerando (1) un mol de gas ideal triatómico, (2) un líquido con densidad $1,035 \text{ g/cm}^3$, y (3) un sólido con $\beta = 1,316 \cdot 10^{-8} \text{ mmHg}^{-1}$:
- Compresión irreversible desde 298,15 K y 101325 Pa hasta 100 Torr.
 - Expansión irreversible desde 273,15 K y 1,04 bar hasta 127,85 °C.
 - Expansión reversible desde 37 °F y $24,37 \text{ dm}^3$ hasta ocupar 100 litros.
 - Compresión reversible desde 24,77 L y 1030 mbar hasta $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.
66. Determinar el cambio de entropía de los siguientes cambios de estado:
- Fusión del Pb ($T_F = 327,4 \text{ °C}$, calor de fusión $4,77 \text{ kJ mol}^{-1}$). *Resultado: $7,94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.*
 - Condensación del éter dietílico ($T_b = 35 \text{ °C}$, calor de ebullición 26 kJ mol^{-1}). *Resultado: $-84,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.*
 - Solidificación del mercurio ($T_F = -39 \text{ °C}$, calor de fusión $23,3 \text{ kJ mol}^{-1}$). *Resultado: $-99,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.*
 - Ebullición del etanol ($T_b = 80 \text{ °C}$, calor de ebullición $39,3 \text{ kJ mol}^{-1}$). *Resultado: $111 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.*
 - Sublimación del yodo ($T_s = 114 \text{ °C}$, calor de sublimación $62,3 \text{ kJ mol}^{-1}$). *Resultado: $161 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.*
67. Determinar el cambio de entropía de enfriar un mol de agua desde 100 hasta 0 °C considerando despreciable el cambio de volumen, siendo su capacidad calorífica $1 \text{ Cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. *Resultado: $-23,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.*
68. Determinar el cambio de entropía que resulta de calentar 120 gramos de vidrio (masa molecular 60 g/mol) a presión constante desde 25 °C hasta su temperatura de fusión, 1470 °C, suponiendo que su capacidad calorífica no varía con la temperatura y es $0,779 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. *Resultado: 165 J K^{-1} .*
69. Un mol de un gas ideal monoatómico se transforma de 0 °C y 2 atm a -40 °C y 0,4 atm. Calcular el cambio de entropía del proceso. *R: $10,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.*
70. Un mol de un gas ideal monoatómico, inicialmente a 25 °C y 1 atm, se transforma a 40 °C y 0,5 atm. Calcular el cambio de entropía del proceso. *R: $6,79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.*

C) Equilibrio de fases

ii. Equilibrio entre fases condensadas (sólido-sólido o sólido-líquido)

71. La entalpía de fusión del hielo y la temperatura de fusión normal son 0 °C y 5,98 kJ mol⁻¹. Calcular el ΔS y ΔG del proceso de fusión. *Resultado: 21,9 J mol⁻¹ K⁻¹.*
72. Determinar la presión necesaria para que el hielo funda a -1 °C. Datos: $\Delta H_f = 5,98$ kJ/mol; volúmenes molares del agua y del hielo: $1,80 \cdot 10^{-5}$ y $1,96 \cdot 10^{-5}$ m³/mol; temperatura de fusión del hielo a presión de 1 atm: 0 °C. *Resultado: 136 atm.*
73. El estaño sólido en condiciones estándar experimenta un cambio de fase desde su forma alotrópica como estaño gris a estaño blanco, con entropías absolutas a 25 °C de 42,4 y 51,2 J/mol·K, respectivamente. a) Determinar la variación de entalpía de la transición Sn(gris) → Sn(blanco). Si sus densidades son 5,750 para el estaño gris y 7,280 g/cm³ para el estaño blanco, y ambas fases están en equilibrio a 18 °C y 1 atm, b) calcular cual será la temperatura de equilibrio cuando se encuentren a 100 atm. Masa atómica del Sn: 118,69 g/mol. *Resultado: 13 °C.*
74. Las densidades del diamante y del grafito (M.at. 12 g/mol) son 3,52 y 2,25 g cm⁻³, respectivamente, y la entalpía de formación del diamante es 1897 J mol⁻¹. Si a 25 °C es necesaria una presión de 1,50 GPa para establecer el equilibrio de fases, ¿qué temperatura sería necesaria a 1 atm de presión? *Resultado: 1360 K.*

iii. Equilibrio con una fase gaseosa (sublimación o vaporización)

75. Calcular el cambio de entropía y energía libre de Gibbs de la sublimación del hielo a vapor de agua a 0,01 °C y 611 Pa ($\Delta H_s = 46,63$ kJ/mol), y de la ebullición del agua líquida a 100 °C ($\Delta H_v = 40,65$ kJ/mol). *R: 109 y 171 J mol⁻¹ K⁻¹.*
76. Para esterilizar material médico o de laboratorio se emplean autoclaves, que aumentan la presión para mantener el agua en estado líquido a altas temperaturas a las que no sobreviven los microorganismos. Si el calor de vaporización del agua es 40,65 kJ/mol, calcular qué presión es necesaria para que el agua hierva a 120°C. *Resultado: 1,95 atm.*
77. Para el CO₂ sólido (hielo seco) se conocen los valores de presión de vapor a diferentes temperaturas, recogidos en la tabla siguiente:

$T / ^\circ\text{C}$	-124	-114	-104	-94	-84	-74
p / mmHg	8	27	80	202	473	1060

Calcular por método gráfico el calor de sublimación del CO₂(s) y su punto de sublimación normal (a 1 atm de presión). *Resultado: 24 kJ/mol; 195 K.*

78. Determinar la temperatura de equilibrio de sublimación del hielo cuando la presión se reduce hasta 400 Pa. Datos: el equilibrio de sublimación del hielo a vapor de agua se establece a 611 Pa y 0,01 °C, con $\Delta H_s = 46,63$ kJ/mol. *R: 267 K.*
79. Para estudiar el equilibrio de vaporización del amoníaco se ha sometido a presión, encontrándose las siguientes temperaturas de equilibrio líquido-gas:

$T / ^\circ\text{C}$	4,7	25,7	50,1	78,9
p / atm	5	10	20	40

Calcular por método gráfico el calor de vaporización del $\text{NH}_3(\text{g})$ y su punto de ebullición normal (a 1 atm de presión). *Resultado: 22,8 y 239 K.*

80. La presión de vapor del mercurio líquido presenta los siguientes valores en función de la temperatura:

T / °C	151	127	106	96.0	86.6	77.8	69.4	61.3	53.7	46.3	39.3	32.6	26.2	20.1
p / mmHg	3.11	1.14	0.420	0.255	0.155	0.0938	0.0569	0.0345	0.0209	0.0127	0.00770	0.00467	0.00283	0.00172

Determinar gráficamente (utilizando hojas de cálculo) la entalpía de vaporización del mercurio y la temperatura de ebullición del mercurio a 1 atmósfera. *Resultado: 59,2 kJ/mol ; 357°C.*

D) Equilibrio Químico

iv. Cambios en funciones de estado con reacciones químicas

81. Sabiendo que las entropías molares estándar de las sustancias de la reacción $2 \text{NH}_3(\text{g}) + 6 \text{NO}(\text{g}) \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + 4 \text{N}_2(\text{g})$ son 192,3 y 210,761 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para los reactivos y 109,6 y 191,61 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para los productos, respectivamente y en el orden en que aparecen en la reacción, calcular el ΔS° de la reacción. *Resultado: -553,9 J mol⁻¹ K⁻¹.*

82. Para la urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (s), se sabe que en su reacción de formación estándar a 298,15 K se desprenden 333,51 kJ/mol y que su entropía molar, en las mismas condiciones, es 104,60 $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$. Teniendo en cuenta que las entropías elementales del C (graf), del $\text{O}_2(\text{g})$, del $\text{N}_2(\text{g})$ y del $\text{H}_2(\text{g})$ son 5,74, 205,138, 191,61 y 130,684, respectivamente, en $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$, calcular el ΔG° de la reacción de formación de la urea. *Resultado: -197 kJ/mol.*

v. Establecimiento del equilibrio

83. Para la reacción en fase gas: $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$ se estudió una mezcla en equilibrio a 1000 K y 1767 torr, observando las siguientes fracciones molares: $x(\text{SO}_2) = 0,310$; $x(\text{O}_2) = 0,250$; $x(\text{SO}_3) = 0,440$. a) Calcular K_p y ΔG° a 1000 K suponiendo comportamiento ideal. *Resultados: 3,47 ; -10,3 kJ/mol.*

84. Se introducen 15,0 milimoles de A y 18,0 milimoles de B en una vasija de reacción que se calienta hasta 600 K, con lo que se consigue el equilibrio en fase gas para la reacción: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C} + 3\text{D}$. La mezcla en equilibrio tiene una presión total de 1085 torr y contiene 10,0 milimoles de C. Calcular K_p y ΔG° a 600 K, suponiendo comportamiento ideal. *Resultado: 0,06836 ; 13,4 kJ/mol.*

vi. Equilibrio químico y dependencia con la temperatura

85. Para la reacción $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ se determinaron las K_p a diferentes temperaturas, que aparecen en la tabla. Estimar ΔH° por método gráfico, así como ΔS° y ΔG° a 534 K. *Resultados: 94,8 kJ/mol ; 183 J mol⁻¹ K⁻¹ ; -3,06 kJ/mol.*

K_p	0,245	1,99	4,96	9,35
T (K)	485	534	556	574

86. La reacción $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ a 600 K tiene un ΔH^0 de 217,9 kJ/mol y su ΔG^0 vale - 72,4 kJ/mol. Estimar la temperatura a la cual K_p vale 26,0 para esta reacción. Indicar las aproximaciones que se realizan. *Resultado: 477 K.*

87. Se introduce etano, C_2H_6 , en un reactor a 1000 K y 1 atm de presión total, reaccionando de la siguiente manera: $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$. En el equilibrio la mezcla (todos gases ideales) tiene como presiones parciales 0,26 atm para hidrógeno y eteno (C_2H_4), y 1 atm como presión total. a) Determinar K_p a 1000 K. b) Sabiendo que los calores estándar de formación son -84,7 kJ/mol para el etano y 52,3 kJ/mol para el eteno, determinar K_p a 298,15 K. c) Calcular ΔG° y ΔS° a 1000 K. d) Calcular ΔG° y ΔS° a 298 K. *Resultados: 0,141 ; $1,95 \cdot 10^{-18}$; 16,3 kJ/mol y 121 J mol⁻¹ K⁻¹ ; 101 kJ/mol y 121 J mol⁻¹ K⁻¹.*

88. La reacción de generación del peróxido de hidrógeno partiendo de agua y oxígeno: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$, tiene los valores de K_p de acuerdo a la tabla. Calcular por método gráfico ΔH° de la reacción; y para 150 K calcular ΔS° y ΔG° . *Resultado: 98 kJ/mol; 107 kJ/mol; -60,7 J mol⁻¹ K⁻¹.*

K_p	$3.52 \cdot 10^{-21}$	$1.78 \cdot 10^{-24}$	$1.36 \cdot 10^{-29}$	$4.03 \cdot 10^{-38}$
T (K)	298	250	200	150

Para cada uno de los casos estudiados en los problemas de la parte **vi**, razonar si se trata de una reacción que se espera espontánea (más desplazada hacia la formación de productos), si absorbe o produce energía en forma de calor, y si el sistema se ordena o se desordena. Razonar este orden y desorden en función de las fases (sólido, líquido, gas) presentes en el sistema.