

$$M_R = \frac{m}{n} = \frac{51,5g}{0,81mol} = 63,55 g/mol$$

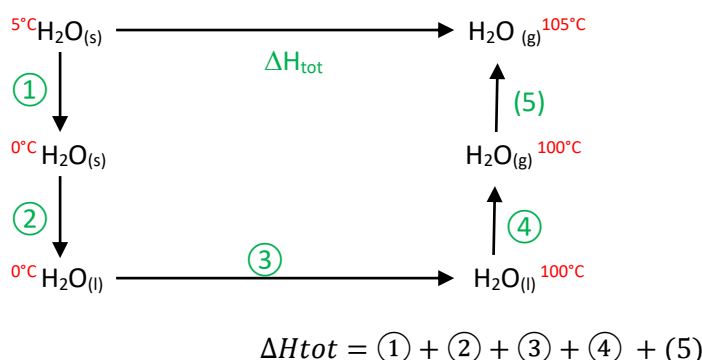
El metal es Cu.

Problema 4

a) $q = m \cdot C_p \cdot \Delta T = 15g \cdot 4,184 J/^{\circ}C \cdot g \cdot (50^{\circ}C - 10^{\circ}C) = 2510,4J = 2,51kJ$

b) $q = \frac{m}{M_R} \cdot \Delta H_f = \frac{15g}{18g/mol} \cdot 6,008 kJ/mol = 5,01kJ$. Comparado con el calor del punto anterior, se necesita el doble de energía para fundir 15 gramos de hielo que para elevar la temperatura de la misma masa de agua líquida $40^{\circ}C$.

c) Resolución del problema versión 1 (equivalente al video explicativo)

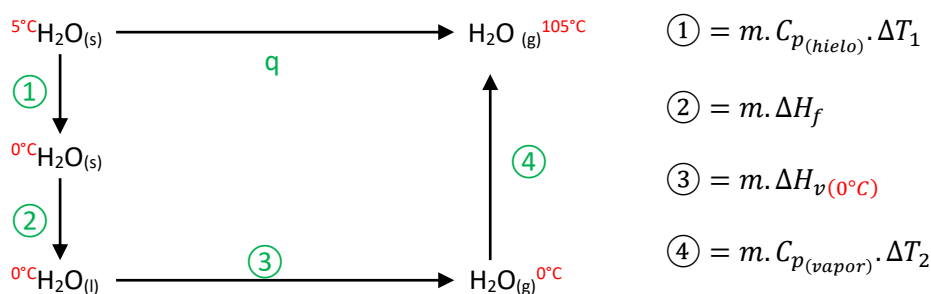


Como los valores de tablas dependiendo del caso pueden venir por masa o por mol hay que tener en cuenta que para el H_2O $1mol=18g$

$$\left. \begin{aligned} \textcircled{1} &= 18g \cdot 2,092 J/^{\circ}C \cdot g \cdot 5^{\circ}C = 188,28J = 0,19kJ \\ \textcircled{2} &= 1mol \cdot 6,008 kJ/mol = 6,008kJ \\ \textcircled{3} &= 18g \cdot 4,18 J/^{\circ}C \cdot g \cdot 100^{\circ}C = 7,524kJ \\ \textcircled{4} &= 1mol \cdot 40,67 kJ/mol = 40,67kJ \\ \textcircled{5} &= 18g \cdot 1,841 J/^{\circ}C \cdot g \cdot 5^{\circ}C = 0,166kJ \end{aligned} \right\} \Delta H_{tot} = 54,56kJ$$

Resolución del problema versión 2

En este caso se plantea otro ciclo termodinámico, utilizando otros pasos intermedios. Ambos planteos son correctos, aunque la Versión 1 es la mas tradicional por la lógica de los pasos involucrados y la facilidad para encontrar las constantes tabuladas. En este caso, hay un paso menos, porque se utiliza la entalpia de vaporización del agua a cero grados (3).

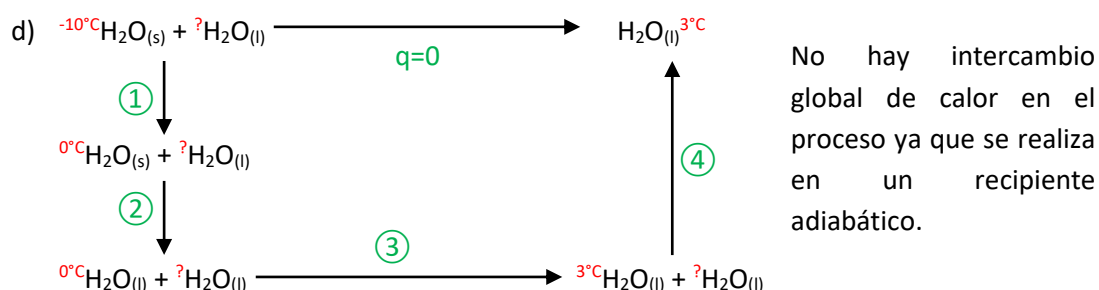


$$q = \textcircled{1} + \textcircled{2} + \textcircled{3} + \textcircled{4}$$

Como los valores de tablas dependiendo del caso pueden venir por masa o por mol hay que tener en cuenta que para el H₂O 1mol=18g

$$\left. \begin{aligned} \textcircled{1} &= 18g \cdot 2,092 J/^{\circ}C \cdot g \cdot 5^{\circ}C = 188,28J = 0,19kJ \\ \textcircled{2} &= 1mol \cdot 6,008 kJ/mol = 6,008kJ \\ \textcircled{3} &= 1mol \cdot 44,94 kJ/mol = 44,94kJ \\ \textcircled{4} &= 18g \cdot 1,841 J/^{\circ}C \cdot g \cdot 105^{\circ}C = 3479,49J = 3,48kJ \end{aligned} \right\} q = 54,62kJ$$

Se ve que los cambios de fase son los que involucran el mayor porcentaje de la energía que debe transferirse para llevar a cabo el proceso. Si no se consideraran los cambios de fase, el error sería por defecto, se obtendría un valor mucho menor en energía que el correcto.



$$0 = \textcircled{1} + \textcircled{2} + \textcircled{3} + \textcircled{4}$$

$$0 = m_{hielo} \cdot C_{p(hielo)} \cdot \Delta T_1 + n_{hielo} \cdot \Delta H_f + m_{hielo} \cdot C_{p(agua)} \cdot \Delta T_3 + m_{agua} \cdot C_{p(agua)} \cdot \Delta T_4$$

Reemplazando por los valores conocidos.

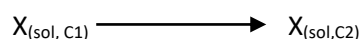
$$0 = 313,8J + 5006,7J + 188,3J + 30g \cdot 4,184 J/^{\circ}C \cdot g \cdot (3^{\circ}C - T_i)$$

$$T_i = \frac{5508,8J}{30g \cdot 4,184 J/^{\circ}C \cdot g} + 3^{\circ}C = 46,9^{\circ}C$$

Como el proceso ocurre únicamente entre fases condensadas $q_p \approx q_v$ por lo que no es necesario aclararlo.

Problema 5

- a) La entalpía de dilución (ΔH_{dil}) corresponde al calor intercambiado a presión constante por el proceso:



Donde $C1 > C2$. La misma es dependiente de los valores $C1$ y $C2$ ya que la cantidad de interacciones ST – ST, SV – SV y ST – SV dependen de ellas y justamente estas son las que cambian al diluir una solución.

$$b) \quad n_x = C_x \cdot V = 8,00M \cdot 5 \cdot 10^{-5}l = 4 \cdot 10^{-4}mol$$

Considerando que la solución final es infinitamente diluida y que se agregan poco moles de X, $m_x \ll m_{H_2O}$, entonces estos pueden despreciarse al momento de hacer los cálculos.

Como ocurre en un calorímetro, el sistema está aislado térmicamente y $q=0$.

$$0 = m_{H_2O} \cdot C_p \cdot \Delta T + k \cdot \Delta T + q_{dil}$$

$$q_{dil} = -(m_{H_2O} \cdot C_p + k) \Delta T$$

$$q_{dil} = -(8,05g \cdot 4,184 J/^{\circ}C \cdot g + 20,90 J/^{\circ}C) \cdot 0,14^{\circ}C = -7,14J$$

$$\Delta H_{dil} = \frac{q_{dil}}{n_x} = \frac{-7,14J}{4 \cdot 10^{-4}mol} = -19103 J/mol = -19,103 kJ/mol$$

$$c) \quad \text{Nuevamente considerando que la dilución es infinitamente diluida } m_{NaOH} \ll m_{H_2O}$$

$$0 = m_{H_2O} \cdot C_p \cdot \Delta T + k \cdot \Delta T + q_N$$

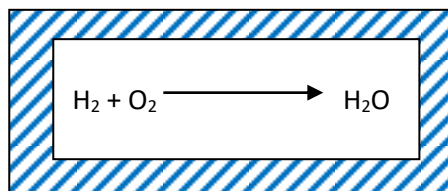
$$q_N = -(m_{H_2O} \cdot C_p + k) \Delta T$$

$$q_N = -(18,05g \cdot 4,184 J/^{\circ}C \cdot g + 20,90 J/^{\circ}C) \cdot 0,42^{\circ}C = -40,50J$$

$$\Delta H_N = \frac{q_N}{n_x} = \frac{-40,50J}{4 \cdot 10^{-4}mol} = -101242 J/mol = -101,242 kJ/mol$$

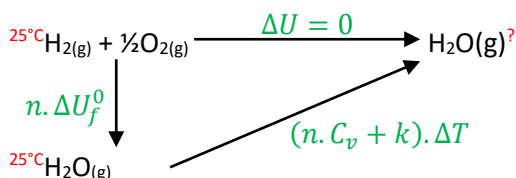
Problema 6

- a) Cómo reaccionan 0,08moles de H_2 con 0,04mol de O_2 se obtienen 0,08mol de H_2O . Si se supone que el H_2 y el O_2 se comportan como gases ideales, entonces $C_v = \frac{5}{2}R$.



A su vez como estoy a volumen constante y hay gases no pueden utilizarse directamente los datos de ΔH_f° y C_p .

Escribiendo el ciclo termodinámico para el proceso:



Con esto se llega a la expresión: $0 = n \cdot \Delta U_f^0 + (n \cdot C_v + k) \cdot \Delta T$

$$\Delta T = T_f - T_i = \frac{n \cdot \Delta U_f^0}{n \cdot C_v + k} \quad \Rightarrow \quad T_f = T_i + \frac{n \cdot \Delta U_f^0}{n \cdot C_v + k}$$

Para aplicar esta expresión necesitamos obtener los valores de ΔU_f^0 y C_v . Si suponemos gases ideales vale que:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \implies \Delta U_f^0 = \Delta H_f^0 - \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta U_f^0 = -240761 \text{ J/mol}$$

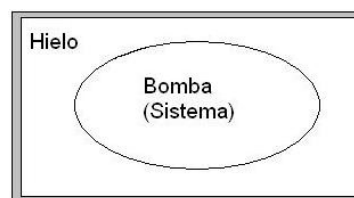
$$C_v = C_p - R = 37,7 \text{ J/K.mol} - 8,314 \text{ J/K.mol} = 29,4 \text{ J/K.mol}$$

$$T_f = 298 \text{ K} - \frac{-240761 \text{ J/mol} \cdot 0,08 \text{ mol}}{0,08 \text{ mol} \cdot 29,4 \text{ J/K.mol} + 84 \text{ J/K}} = 521 \text{ K} = 248^\circ\text{C}$$

- b) i) $T_f(a) > T_f(b)$. Como queda $\text{O}_{2(g)}$ gaseoso sin reaccionar este también absorberá parte del calor generado por la reacción.
 ii) $T_f(a) > T_f(b)$. Al igual que en el caso anterior, habrá más moles para absorber el calor desprendido.
 iii) $T_f(a) > T_f(b)$. Parte de la energía que incrementaba la temperatura del sistema ahora es empleada en la realización de trabajo de volumen (ya que la presión es constante).

Problema 7

- a) Como la reacción se realiza dentro de una bomba calorimétrica ($V=\text{cte}$) $\Rightarrow \Delta U=Q$ para el sistema. Por otro lado, el recipiente externo adiabático asegura que $Q=0$ con el exterior del mismo. Además, la fusión del hielo (por tratarse de fases condensadas) puede verse tanto como ΔU como ΔH .



4g $\text{Na}=0,17 \text{ mol Na}$. Como el enunciado indica que se colocó la O_2 en cantidad suficiente se obtendrán $0,087 \text{ mol Na}_2\text{O}$ y supongo que el O_2 está en cantidad estequiométrica (no sobra O_2 al final de la reacción).

Como el enunciado dice que todavía queda hielo sólido en equilibrio con agua $\Rightarrow T_f=273 \text{ K}$.

$$\Delta U = 0 = \overline{\Delta U}_f(\text{Na}_2\text{O}) \cdot n_{\text{Na}_2\text{O}} + \overline{\Delta U}_{fu}(\text{H}_2\text{O}) \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}$$

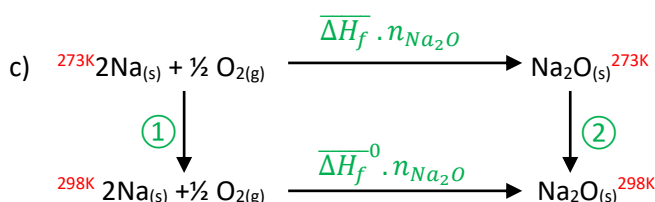
Como dijimos, el agua y el hielo son fases condensadas y no hay un gran cambio de volumen asociado al cambio de fase: $\overline{\Delta U}_{fu} \approx \overline{\Delta H}_{fu}$.

$$\overline{\Delta U}_f(\text{Na}_2\text{O}) = - \frac{\overline{\Delta U}_{fu}(\text{H}_2\text{O}) \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot M_R(\text{H}_2\text{O})} = - \frac{\overline{\Delta H}_{fu}(\text{H}_2\text{O}) \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot M_R(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\overline{\Delta U}_f(\text{Na}_2\text{O}) = - \frac{6,008 \text{ kJ/mol} \cdot 108 \text{ g}}{0,087 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g/mol}} = -414,35 \text{ kJ/mol}$$

- b) $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$ Recordar que solo importan los moles gaseosos.

$$\overline{\Delta H}_f = -414,35 \text{ kJ/mol} + \frac{-1/2 \cdot 8,314 \text{ J/K.mol} \cdot 273 \text{ K}}{1000 \text{ J/kJ}} = -415,49 \text{ kJ/mol}$$



$$\textcircled{1} = \Delta T (C_{p(Na)} \cdot n_{Na} + C_{p(O_2)} \cdot n_{O_2})$$

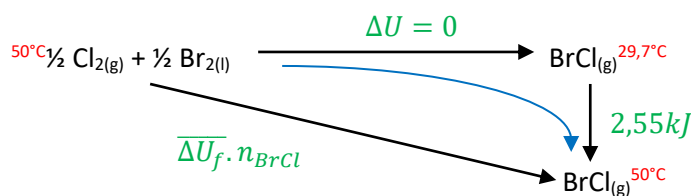
$$\textcircled{2} = \Delta T \cdot C_{p(Na_2O)} \cdot n_{Na_2O}$$

$$\overline{\Delta H_f} \cdot n_{Na_2O}(273K) + \textcircled{2} = \textcircled{1} + \overline{\Delta H_f} \cdot n_{Na_2O}(298K)$$

$$\rightarrow C_{p(Na_2O)} = 138,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Problema 8

- Al ocurrir la reacción la temperatura disminuye, esto implica que la reacción es endotérmica. Como la misma se realiza dentro de una bomba calorimétrica, no puede tomar energía del ambiente y por lo tanto para que la reacción suceda se utiliza la energía cinética del sistema.
- Como la reacción ocurre dentro de una bomba calorimétrica el ΔU del proceso es 0 y conviene comenzar, entonces, determinando la energía interna de formación. Si seguimos el ciclo llegamos a que:



$$\Rightarrow \quad \overline{\Delta U_f} \cdot n_{BrCl} = 2,55 \text{ kJ} \quad \overline{\Delta U_f} = \frac{2,55 \text{ kJ}}{n_{BrCl}} = \frac{2,55 \text{ kJ}}{0,200 \text{ mol}} = 12,75 \text{ kJ/mol}$$

Hay que recordar tener en cuenta la estequiometría de la reacción al momento de considerar los moles de producto que se forma.

Para obtener el valor de la entalpía de formación podemos recurrir a la igualdad:

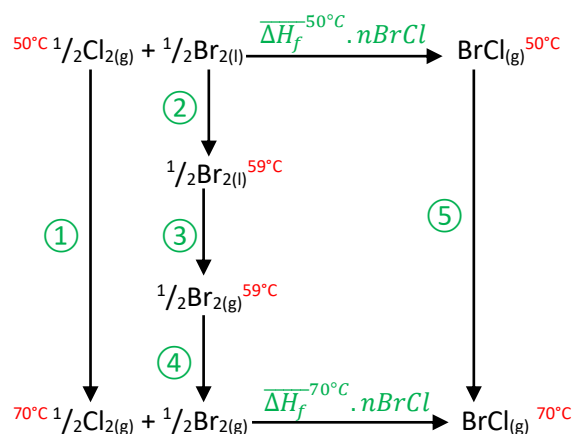
$$\overline{\Delta H_f} = \overline{\Delta U_f} + \Delta(P \cdot V)$$

A partir de suponer comportamiento ideal de los gases, podemos reescribirla como:

$$\overline{\Delta H_f} = \overline{\Delta U_f} + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\overline{\Delta H_f} = 12,75 \text{ kJ/mol} + \frac{1/2 \cdot 8,314 \text{ J/K.mol} \cdot 323,15 \text{ K}}{1000 \text{ J/kJ}} = 14,09 \text{ kJ/mol}$$

- Conociendo el dato de la entalpía de formación a 50°C es posible calcular el valor a 70°C a partir de un ciclo termodinámico adecuado. Al momento de armar este ciclo es importante tener en cuenta que la temperatura de ebullición del Br_2 es de 59°C. Además, el CP para moléculas diatómicas puede estimarse como: $CP = CV + R$. Si $CV = 5/2R$, entonces $CP = 7/2 R$.



A partir del ciclo termodinámico se tiene finalmente que:

$$\overline{\Delta H_f^{70^\circ\text{C}}} = \left(-④ - ③ - ② - ① + \overline{\Delta H_f^{70^\circ\text{C}}} + ⑤ \right) / n_{\text{BrCl}}$$

$$① = C_p \cdot n_{\text{Cl}_2} \cdot \Delta T_1 = \frac{7}{2} R \cdot \frac{1}{2} \text{mol} \cdot 20\text{K} = 0,29\text{kJ}$$

$$② = C_p \cdot n_{\text{Br}_{2(l)}} \cdot \Delta T_2 = 75,8\text{J/k.mol} \cdot \frac{1}{2} \text{mol} \cdot 9\text{K} = 0,34\text{kJ}$$

$$③ = \Delta H_{\text{vap}} \cdot n_{\text{Br}_2} = 30,7\text{kJ/mol} \cdot \frac{1}{2} \text{mol} = 15,35\text{kJ}$$

$$④ = C_p \cdot n_{\text{Br}_2} \cdot \Delta T_4 = \frac{7}{2} R \cdot \frac{1}{2} \text{mol} \cdot 11\text{K} = 0,16\text{kJ}$$

$$⑤ = C_p \cdot n_{\text{BrCl}} \cdot \Delta T_5 = \frac{7}{2} R \cdot 1\text{mol} \cdot 20\text{K} = 0,58\text{kJ}$$

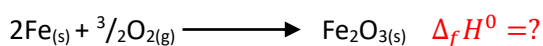
$$\begin{aligned} \overline{\Delta H_f^{70^\circ\text{C}}} &= (-0,16\text{kJ} - 15,35\text{kJ} - 0,34\text{kJ} - 0,29\text{kJ} + 14,09\text{kJ} + 0,58\text{kJ}) / 1\text{mol} \\ &= -1,47\text{kJ/mol} \end{aligned}$$

De todos los términos el que favorece el hecho de que a temperaturas mayores la reacción sea exotérmica es la vaporización del Br_2 . Viendo esto podemos decir que no hay un gran cambio en la energía al pasar de un sistemas de las uniones Br-Br y Cl-Cl a Br-Cl y que el principal motivo por el cual la reacción es endotérmica a 50°C es que deben romperse las interacciones entre las moléculas de Br_2 en el líquido.

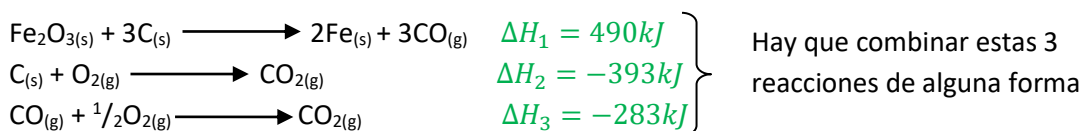
Notar que el dato del C_k no se utiliza a lo largo del ejercicio

Problema 9

La reacción que corresponde a la entalpía de formación del óxido férrico es:

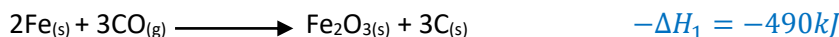


Y como datos tenemos las entalpías de otras tres reacciones:

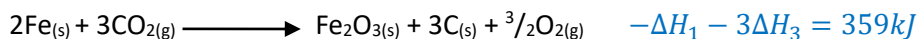


Existen diferentes formas de pensarlo pero el resultado tiene que ser mismo, una opción sería:

1º) Como quiero que el $\text{Fe}_{(s)}$ este en reactivos doy vuelta la primera ecuación:



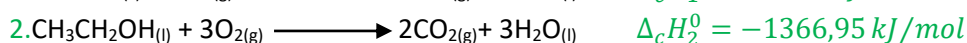
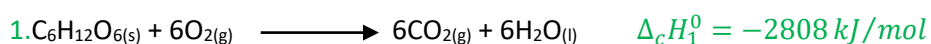
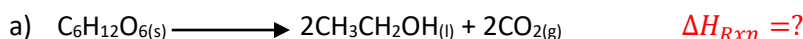
2º) Quiero sacar los tres moles de $\text{CO}_{(g)}$ de los reactivos, entonces, doy vuelta y multiplico por 3 la tercera ecuación y la sumo a la anterior:



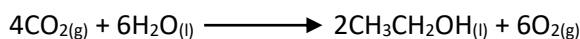
3º) Por último, a partir de la segunda ecuación, multiplicándola por 3 y sumándola a las anteriores, se saca el $\text{CO}_{2(g)}$ y el $\text{C}_{(s)}$ de la ecuación llegando a la reacción que nos pide el problema:



Problema 10



Como hay etanol en productos, entonces hay que dar vuelta la segunda ecuación y además multiplicarla por 2 para tener los dos moles de etanol en productos:



Sumando a la ecuación 1 se obtiene la reacción de fermentación y:

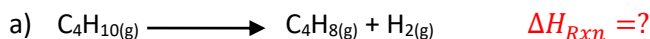
$$\Delta H_{Rxn} = \Delta_c H_1^0 - 2\Delta_c H_2^0$$

$$\Delta H_{Rxn} = -2808\text{ kJ/mol} - 2 \cdot (-1366,95\text{ kJ/mol}) = -74,1\text{ kJ/mol}$$

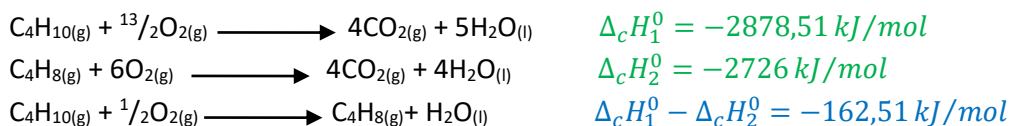
b) Para estos casos siempre es conveniente comparar el valor relativo entre ambas magnitudes:

$$\frac{\Delta H_{Rxn}}{\Delta_c H_1^0} \cdot 100 = \frac{-74,1\text{ kJ/mol}}{-2808\text{ kJ/mol}} \cdot 100 = 2,64\%$$

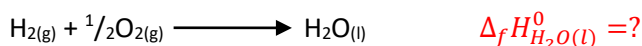
Aquí se observa que la fermentación solo produce una pequeña fracción de la energía que se obtiene al oxidar la glucosa hasta CO_2 y H_2O . La explicación de por qué determinados microorganismos generan su energía a partir de la fermentación en lugar de la oxidación de glucosa por O_2 , suele deberse a que estos se encuentren en medios anaeróbicos, con bajas concentraciones de oxígeno.

Problema 11

Una forma de empezar es obtener una ecuación química que nos vincule el butano con el 1-buteno, y para esto podemos recurrir a las entalpías de combustión de estos compuestos:



A partir de aquí es necesario obtener una ecuación que nos permita incluir el H_2 , quitar el H_2O y el O_2 , para esto podemos usar la entalpía de formación del agua, la cual a su vez puede calcularse con los datos de energías de enlace que proporciona el problema:

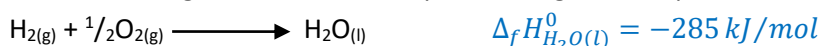


Primero, a partir de las energías de enlace podemos obtener el valor para la entalpía de formación del H_2O , pero, como aquí no se están considerando las interacciones intermoleculares, lo que se obtiene es el valor para la entalpía de formación del agua gaseosa (suponiendo comportamiento ideal):

$$\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 = EU_{\text{H-H}} + \frac{1}{2}EU_{\text{O=O}} - 2EU_{\text{H-O}} = -241,5 \text{ kJ/mol}$$



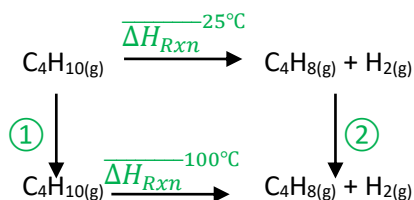
Restando la segunda ecuación a la primera llegamos lo que necesitamos:



Con este último dato tenemos todo lo necesario para calcular el resultado que nos pide el problema:

$$\Delta H_{Rxn} = \Delta_c H_1^0 - \Delta_c H_2^0 + \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 = 123 \text{ kJ/mol}$$

- b) Para calcular el valor ΔH_{Rxn} a 100°C simplemente debe plantear un ciclo termodinámico como el que ya se hizo en problemas anteriores:



$$\textcircled{1} = C_{V(\text{C}_4\text{H}_{10})} \cdot \Delta T$$

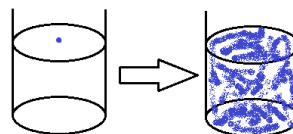
$$\textcircled{2} = (C_{V(\text{C}_4\text{H}_8)} + C_{V(\text{H}_2)}) \cdot \Delta T$$

$$\overline{\Delta H_{Rxn}}^{-25^{\circ}\text{C}} + \textcircled{2} = \textcircled{1} + \overline{\Delta H_{Rxn}}^{-100^{\circ}\text{C}}$$

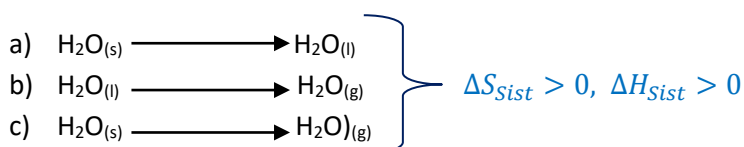
$$\rightarrow \overline{\Delta H_{Rxn}}^{-100^{\circ}\text{C}} = 125 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Problema 12

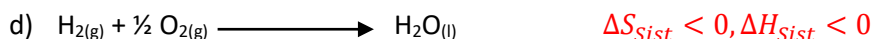
- No es un proceso que ocurra espontáneamente. En este las unidades que componen el sólido más frío (menor energía) deberían ceder energía al sólido más caliente (mayor energía), aumentando la diferencia de temperaturas. Es implica un aumento del orden en el sistema (pongo lo caliente por un lado y lo frío por otro).
- En este caso el desorden aumenta ya que inicialmente la tinta china se encuentra concentrada en un solo punto y luego se distribuye en todo el recipiente.
- Este proceso ocurre espontáneamente, las moléculas de los gases se trasladan hasta que llegan a ocupar en forma homogénea los dos recipientes. El desorden del sistema aumenta.
- Este es el proceso opuesto anterior, durante el proceso las moléculas se ordenan y se tiene más información respecto de ellas (uno puede asegurar que para una molécula dada de uno de los gases de qué lado del recipiente está).
- Aquí las se distribuyen en un volumen mayor por lo que es se tiene una menor información respecto de la posición de las mismas. Por lo tanto hay un aumento de la entropía y el proceso sería espontáneo.



Problema 13



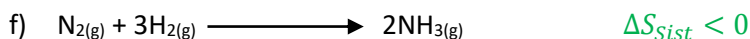
El desorden aumenta en todos los procesos ya que las moléculas de agua adquieren mayores grados de libertad. Todos los procesos son endotérmicos ya que es necesario entregar energía para vencer las fuerzas intermoleculares en los cambios de estado.



El orden del sistema aumenta ya que de tener una mezcla de dos gases se obtiene un único componente en estado líquido. El proceso es exotérmico ya que se trata de una combustión.



La entropía aumenta ya que esta aumentando el número de moléculas en la fase gaseosa. Se espera que la entalpía sea positiva ya que se necesita energía para romper el enlace N-N.

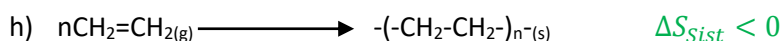


La entropía disminuye ya que hay un menor número de moléculas gaseosas. Como no conocemos los valores de las energías de enlace H-H, N≡N y N-H, no podemos saber *a priori* el valor de la entalpía.

En este caso, se sabe que la reacción es exotérmica, con un $\Delta H_r^0 = -92.2 \text{ kJ/mol}$ (ver tablas)

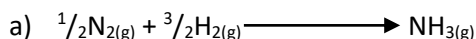


Podemos asegurar que el cambio de entropía será positivo ya que partimos de un sólido para obtener una mezcla gaseosa. Como el ejercicio nos indica que es una descomposición térmica, podemos asegurar que se trata de un proceso endotérmico.



A partir de una gran cantidad de moléculas de etileno en fase gaseosa se obtiene una única molécula de polietileno. Por lo que se espera que el cambio de entropía sea muy negativo. En la mayoría de las polimerizaciones por adición, como es este caso, la variación de entalpía es negativa y del orden de -40 a -96 kJ/mol (ver tablas).

Problema 14



$$\Delta H_f^0 = -46,11 \text{ kJ/mol}$$

$$S_{\text{N}_2}^0 = 191,50 \text{ J/K.mol} \quad S_{\text{H}_2}^0 = 130,574 \text{ J/K.mol} \quad S_{\text{NH}_3}^0 = 192,34 \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta S_f^0 = S_{\text{NH}_3}^0 - \frac{1}{2} S_{\text{N}_2}^0 - \frac{3}{2} S_{\text{H}_2}^0 = -99,271 \text{ J/K.mol}$$

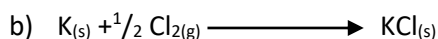
$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \cdot \Delta S_f^0 = -16,53 \text{ kJ/mol}$$

En estas condiciones es termodinámicamente posible sintetizar NH_3 a partir de H_2 y N_2 , el problema de esta reacción es que su cinética es muy lenta para que la reacción ocurra en estas condiciones.

Como $\Delta n = -1$ la cantidad de moles en fase gaseosa disminuye, entonces podemos considerar que el orden del sistema aumenta y en consecuencia el valor de ΔS_f^0 se espera que sea negativo.

El valor negativo de la entalpía, como tanto productos como reactivos se encuentran en fase gaseosa da la idea de que la energía liberada al formar los enlaces N-H es mayor que la necesaria para romper los enlaces N≡N y H-H.

Como el valor de ΔH_f^0 es negativo es de esperar que la reacción se vuelva menos espontánea al aumentar la temperatura.



$$\Delta H_f^0 = -435,87 \text{ kJ/mol}$$

$$S_{\text{K}}^0 = 63,6 \text{ J/K.mol} \quad S_{\text{Cl}_2}^0 = 222,96 \text{ J/K.mol} \quad S_{\text{KCl}}^0 = 82,7 \text{ J/K.mol}$$

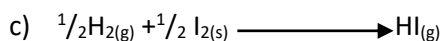
$$\Delta S_f^0 = S_{\text{KCl}}^0 - \frac{1}{2} S_{\text{Cl}_2}^0 - S_{\text{K}}^0 = -92,38 \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \cdot \Delta S_f^0 = -408,34 \text{ kJ/mol}$$

En estas condiciones es termodinámicamente posible sintetizar KCl(s) a partir de K y Cl₂.

Al aumentar la temperatura, como ΔS_f^0 es negativo, se espera que la reacción se vuelva menos espontánea. Esto es consistente al analizar el cambio de los moles en fase gaseosa para la reacción: $\Delta n = -1/2$

El valor de ΔH_f^0 muy negativo está relacionado directamente a la alta energía reticular de los sólidos iónicos. La cual es la principal fuerza impulsora para la formación estos compuestos (Esto puede quedar aún más claro al resolver el Problema 23 de la guía).



$$\Delta H_f^0 = -26,48 \text{ kJ/mol}$$

$$S_{H_2}^0 = 130,57 \text{ J/K.mol } S_{I_2}^0 = 116,14 \text{ J/K.mol } S_{HI}^0 = 206,49 \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta S_f^0 = S_{HI}^0 - \frac{1}{2}S_{I_2}^0 - \frac{1}{2}S_{H_2}^0 = 83,14 \text{ J/K.mol}$$

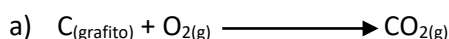
$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \cdot \Delta S_f^0 = -51,25 \text{ kJ/mol}$$

En estas condiciones la síntesis de HI_(g) a partir de sus elementos también ocurre espontáneamente.

Como el ΔS_f^0 es positivo la reacción se volverá más espontánea con la temperatura, mientras está sea menor a la temperatura de sublimación del I₂. A partir de eso punto los valores de ΔH_f^0 y $S_{I_2}^0$ varían, por lo que con los datos que se cuentan no es posible predecir.

El valor de ΔS_f^0 es consistente con el $\Delta n = 1/2$. Si la reacción ocurriera en fase gaseosa $\Delta n = 0$, por lo que podríamos suponer que en ese caso el valor del ΔS_f^0 sería cercano a 0.

Problema 15



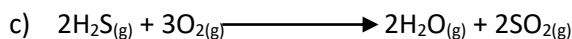
$$S_C^0 = 5,740 \text{ J/K.mol } S_{O_2}^0 = 205,029 \text{ J/K.mol } S_{CO_2}^0 = 213,64 \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta S_{rxn}^0 = S_{CO_2}^0 - S_C^0 - S_{O_2}^0 = 2,691 \text{ J/K.mol}$$



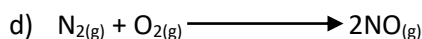
$$S_{BaCO_3}^0 = 112,1 \text{ J/K.mol } S_{BaO}^0 = 70,3 \text{ J/K.mol } S_{CO_2}^0 = 213,64 \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta S_{rxn}^0 = S_{CO_2}^0 + S_{BaO}^0 - S_{BaCO_3}^0 = 171,84 \text{ J/K.mol}$$



$$S_{H_2S}^0 = 205,69 \text{ J/K.mol } S_{O_2}^0 = 205,029 \text{ J/K.mol } S_{SO_2}^0 = 248,11 \text{ J/K.mol } S_{H_2O}^0 = 188,715 \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta S_{rxn}^0 = 2S_{SO_2}^0 + 2S_{H_2O}^0 - 3S_{O_2}^0 - 2S_{H_2S}^0 = -154,44 \text{ J/K.mol}$$

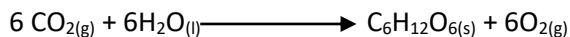


$$S_{N_2}^0 = 191,50 \text{ J/K.mol } S_{O_2}^0 = 205,029 \text{ J/K.mol } S_{NO}^0 = 210,652 \text{ J/K.mol}$$

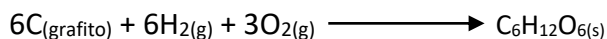
$$\Delta S_{rxn}^0 = 2S_{NO}^0 - S_{O_2}^0 - S_{N_2}^0 = 24,775 \text{ J/K.mol}$$

Problema 16

La reacción que tenemos que analizar corresponde al proceso global de la fotosíntesis:



Como dato contamos con el ΔG_f^0 *glucosa* que corresponde a la reacción:



Lo que se puede hacer en este caso es recurrir al método de Hess, eligiendo adecuadamente las reacciones necesarias. En este caso, las reacciones de formación de $\text{CO}_{2(g)}$ y $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$. Los valores de ΔG_f^0 para estas reacciones pueden encontrarse en tablas.



Mirando un poco se ve que si multiplicamos estas ecuaciones por 6, las damos vuelta y las sumamos al dato que ya tenemos se obtiene la reacción que pide el problema.

$$\Delta G_{rxn}^0 = \Delta G_f^0_{\text{glucosa}} - 6\Delta G_f^0_{\text{CO}_2} - 6\Delta G_f^0_{\text{H}_2\text{O}} = 2861,6 \text{ kJ/mol}$$

La reacción de formación de glucosa no es espontánea a temperatura ambiente, pero aún así, la fotosíntesis ocurre. Esto se debe a que a las reacciones que producen la glucosa se encuentran acopladas reacciones fuertemente exergónicas, que hacen que el proceso global de fotosíntesis sea espontáneo.

Problema 17

En este caso $\Delta S^0_{\text{sist}} < 0$, pero el criterio de espontaneidad es $\Delta S^0_{\text{univ}} > 0$. La reacción puede ser lo suficientemente exotérmica para producir un aumento de la entropía del ambiente mayor a la disminución de entropía del sistema. Como es el caso de esta reacción, la cual es espontánea en condiciones estándar. $\Delta G^0 = -592,33 \text{ kJ/mol}$

Problema 18

- a) El problema nos pide calcular la entalpía de reacción a partir de entalpías de reactivos y productos, pero, si miramos la reacción un poco, los reactivos son las sustancias $\text{Fe}_{(s)}$ y $\text{O}_{2(g)}$, por lo tanto, la reacción corresponde a la formación de $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ y la entalpía la podemos encontrar directamente en tablas:

$$\Delta H_f^0 = -824,2 \text{ kJ/mol}$$

- b) $S_{\text{Fe}}^0 = 27,28 \text{ J/K.mol}$ $S_{\text{O}_2}^0 = 205,029 \text{ J/K.mol}$ $S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = 87,40 \text{ J/K.mol}$

$$\Delta S_f^0 = S_{Fe_2O_3}^0 - 2S_{Fe}^0 - \frac{3}{2}S_{O_2}^0 = -275,7 J/K.mol$$

El $\Delta S_f^0 < 0$, lo que es consistente con el hecho de que se está consumiendo un reactivo en fase gaseosa para dar como producto un sólido.

- c) $\Delta S_{med} = -\Delta S_{sist}$ Considerando un proceso reversible
 $\Delta S_{sist} = \frac{\Delta H_{sist}}{T} \implies \Delta S_{med} = -\frac{\Delta H_{sist}}{T} = -\frac{-824,2 kJ/mol}{298K} = 2,766 kJ/K.mol$
- d) $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{med} = -0,276 kJ/K.mol + 2,766 kJ/K.mol = 2,49 kJ/K.mol$
 La reacción es espontánea en estas condiciones.

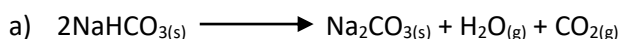
Problema 19

- a) Para completar los datos faltantes en la tabla es necesario recurrir a la expresión: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$ y simplemente despejar el valor desconocido en función de los otros 2.

Reacción	ΔH^0 kJ/mol	ΔS^0 J/K.mol	ΔG^0 kJ/mol
$2H_2O_{2(l)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$	-196,0	125	-233,3
$N_2O_{4(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$	57,2	175,8	4,8
$PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow PCl_{5(g)}$	-87,9	-170,1	-37,2
$H_{2(g)} + I_{2(s)} \longrightarrow 2HI_{(g)}$	53,0	166,4	3,4

- b) Para esto basta con ver los signos del ΔH^0 y del ΔG^0 de cada reacción
- exotérmica – exergónica
 - endotérmica – endergónica
 - exotérmica – exergónica
 - endotérmica – endergónica
- c) Podemos relacionar el signo del ΔS^0 , al igual que en los problemas anteriores con el cambio en los moles de gas en la reacción. Aquellas reacciones con $\Delta n > 0$ tienen asociado un $\Delta S^0 > 0$ y viceversa.

Problema 20



A partir de la ecuación química se ve que se generan compuestos en fase gaseosa a partir de una sustancia sólida por lo que es de esperar que el $\Delta S^0 > 0$.

b) $\Delta S^0 = S_{Na_2CO_3}^0 + S_{H_2O}^0 + S_{CO_2}^0 - 2S_{NaHCO_3}^0 = 334,1 J/K.mol$

- c) La reacción tiene un $\Delta S^0 > 0$, como el bicarbonato de sodio no se descompone espontáneamente a temperatura ambiente (lo podemos tener guardado en la alacena) es de esperar que el valor de ΔH^0 sea positivo.

$$d) \Delta H^0 = \Delta_f H_{NaC_2O_3}^0 + \Delta_f H_{H_2O}^0 + \Delta_f H_{CO_2}^0 - 2\Delta_f H_{NaHCO_3}^0 = 129,1 \text{ kJ/mol}$$

$$e) \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = 29,5 \text{ kJ/mol}$$

La reacción no es espontánea en condiciones estándar.

- f) Suponiendo que ΔH^0 y ΔS^0 no dependen de la temperatura se puede calcular la temperatura a partir de la cual la reacción es espontánea como:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 < 0$$

$$\Delta H^0 < T \cdot \Delta S^0$$

$$\frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} < T \quad \Rightarrow \quad 386 \text{ K} < T \quad \Rightarrow \quad 113^\circ\text{C} < T$$

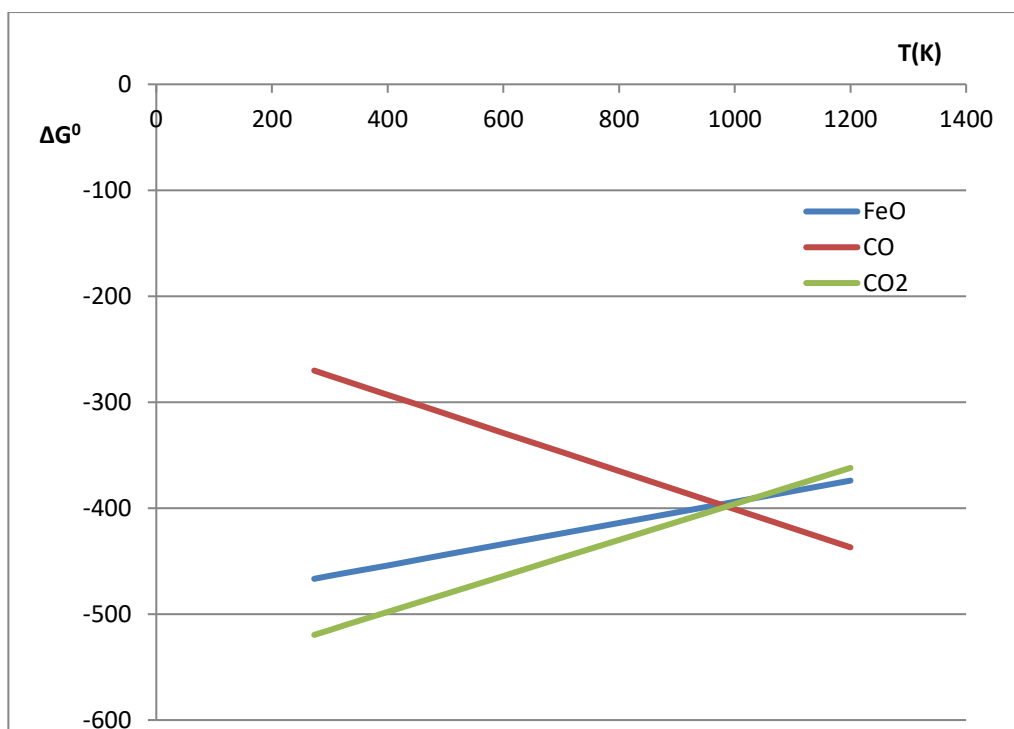
La cual es una temperatura fácilmente alcanzable en cualquier horno.

Problema 21

- a) Para construir las rectas se utiliza simplemente la fórmula de:

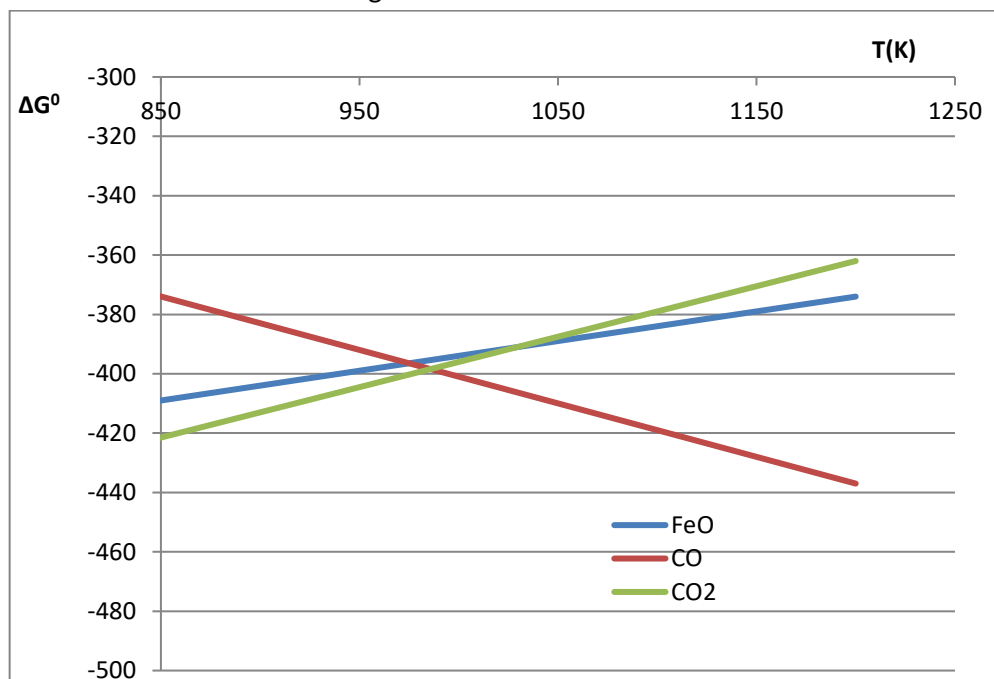
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

Donde ΔH^0 será la ordenada al origen y $-\Delta S^0$ la pendiente de la recta. Al hacer este gráfico se supone que tanto ΔH^0 como ΔS^0 no varían con la temperatura.



En el gráfico se observa que la formación de CO es la única de las reacciones que aumenta su espontaneidad con la temperatura.

- b) La reducción de FeO con C es espontánea para cualquier temperatura en la cual la curva de formación del FeO se encuentre por encima de la del CO. Para ver esto conviene hacer un zoom en el gráfico anterior:



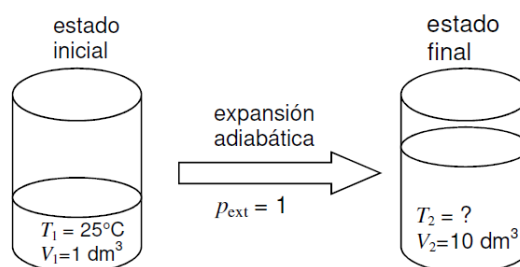
En este gráfico se ve que la reducción del FeO con C es espontánea para temperaturas mayores a aproximadamente en 975K.

- c) La reducción de FeO con CO para dar CO₂ es espontánea a temperaturas menores a aproximadamente 1025K.
Estos valores pueden calcularse más exactamente a partir de los valores de ΔH^0 y ΔS^0 .

Estos gráficos se conocen como Diagramas de Ellingham y son muy importantes en metalurgia. Permiten determinar en qué rango de temperaturas los óxidos metálicos (obtenidos de yacimientos minerales) pueden ser reducidos utilizando C.

Problema 22

- a) Como el recipiente adiabático, el sistema no puede intercambiar energía en forma de calor con el entorno y por lo tanto $\Delta U = w$. Al ser el gas el que se expande, es el sistema el que realiza el trabajo, entonces $\Delta U < 0$. La energía interna del sistema disminuye y como se trata de un gas ideal, toda su energía interna es energía cinética. Como consecuencia la temperatura del gas disminuye.
- b) Como en este caso la presión externa es nula $w = -P_{ext} \cdot \Delta V = 0$. El sistema no realiza trabajo y no hay cambio en la energía interna del sistema, entonces: $\Delta U = 0$.
- c) El proceso que nos propone el ejercicio es:



Lo más sencillo de calcular es el calor ya que el recipiente es adiabático, entonces $q = 0$.

Luego como conocemos la presión externa y la variación de volumen se tiene que:

$$w = -P_{ext} \cdot \Delta V = -1 \text{ bar} (10 \text{ dm}^3 - 1 \text{ dm}^3) = -101325 \text{ Pa} (0,010 \text{ m}^3 - 0,001 \text{ m}^3)$$

$$w = 911,925 \text{ J}$$

Con esto ya puede obtenerse directamente el valor de la variación de energía interna:

$$\Delta U = q + w = 911,925 \text{ J}$$

A su vez, a partir de la otra expresión para la variación de energía interna

$$\Delta U = n \cdot C_v \cdot \Delta T \text{ y para un gas ideal monoatómico } C_v = \frac{3}{2} R$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot \Delta T \quad \Longrightarrow \quad \Delta T = \frac{2\Delta U}{3n \cdot R}$$

$$\Delta T = \frac{2}{3} \frac{911,925 \text{ J}}{1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} = -73,12 \text{ K}$$

$$\Delta T = T_f - T_i \quad \Longrightarrow \quad T_f = \Delta T + T_i = -73,12 \text{ K} + 298,15 \text{ K} = 225,02 \text{ K}$$

Como ya contamos con los datos del volumen y la temperatura final, se puede calcular el valor de la presión final a partir de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P_f \cdot V_f = n \cdot R \cdot T_f$$

$$P_f = \frac{n \cdot R \cdot T_f}{V_f} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,0825 \text{ bar} \cdot \text{dm}^3 / \text{K} \cdot \text{mol} \cdot 225,02 \text{ K}}{10 \text{ dm}^3} = 1,86 \text{ bar}$$

Por último resta obtener el valor de la variación de entalpía, para esto podemos recurrir a la expresión similar a la que usamos para el ΔU :

$$\Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T \text{ donde para un gas ideal monoatómico } C_p = \frac{5}{2} R$$

$$\Delta H = n \cdot \frac{5}{2} R \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot \frac{5}{2} 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot (-73,12 \text{ K}) = -1519,2 \text{ J}$$

i) $w < 0 \Longrightarrow$ El trabajo es realizado por el sistema.

ii) La energía para mover el pistón proviene de la energía cinética de las moléculas que se encuentran dentro del recipiente. Al chocar transmiten parte de su energía al pistón, disminuyendo su velocidad.

- d) Este inciso requiere un poco más de maña matemática que el anterior para resolverse.

Como se alcanza el equilibrio, en este caso: $P_f = P_{ext} = 1\text{bar}$

Para resolver este problema va a ser necesario trabajar a partir de tres ecuaciones:

Primero la ecuación de gases ideales: $P_f \cdot V_f = n \cdot R \cdot T_f$

Y por otro lado las dos expresiones que conocemos para ΔU :

$$\left. \begin{aligned} \Delta U &= w = -P_{ext} \cdot (V_f - V_i) \\ \Delta U &= n \cdot C_v \cdot \Delta T = \frac{3}{2} R \cdot n \cdot (T_f - T_i) \end{aligned} \right\} \text{Igualando}$$

$$\frac{3}{2} R \cdot n \cdot (T_f - T_i) = -P_{ext} \cdot (V_f - V_i) \quad \text{Despejando el } V_f$$

$$V_f = -\frac{\frac{3}{2} R \cdot n \cdot (T_f - T_i)}{P_{ext}} + V_i \quad \text{Reemplazando en la ecuación de los gases ideales.}$$

$$P_f \left(-\frac{\frac{3}{2} R \cdot n \cdot (T_f - T_i)}{P_f} + V_i \right) = n \cdot R \cdot T_f$$

$$-\frac{3}{2} R \cdot n \cdot (T_f - T_i) + V_i \cdot P_f = n \cdot R \cdot T_f$$

$$-\frac{3}{2} R \cdot n \cdot T_f + \frac{3}{2} R \cdot n \cdot T_i + V_i \cdot P_f = n \cdot R \cdot T_f$$

$$\frac{3}{2} R \cdot n \cdot T_i + V_i \cdot P_f = n \cdot R \cdot T_f + \frac{3}{2} R \cdot n \cdot T_f = \frac{5}{2} R \cdot n \cdot T_f$$

$$T_f = \frac{3}{5} T_i + \frac{2 V_i \cdot P_f}{5 R \cdot n} = \frac{3}{5} 298,15K + \frac{2}{5} \frac{1\text{bar} \cdot 1\text{dm}^3}{1\text{mol} \cdot 0,0825 \text{bar} \cdot \text{dm}^3/\text{K} \cdot \text{mol}} = 183,74K$$

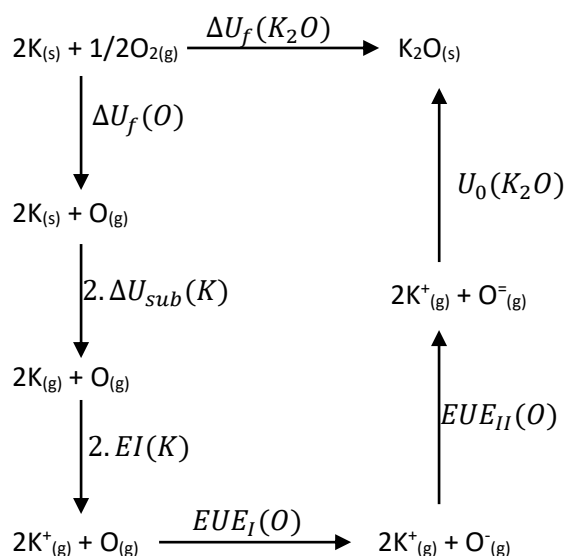
Por último podemos calcular el volumen final utilizando la ecuación de los gases ideales:

$$V_f = \frac{n \cdot R \cdot T_f}{P_f} = \frac{1\text{mol} \cdot 0,0825 \text{bar} \cdot \text{dm}^3/\text{K} \cdot \text{mol} \cdot 183,74K}{1\text{bar}} = 15,07\text{dm}^3$$

Problema 23

El ciclo de Born-Haber se utiliza como un método “experimental” para determinar las energías reticulares de los sólidos cristalinos. Se considera que el valor obtenido por medio de este tipo de ciclo termodinámico es el experimental ya que se utilizan datos determinados experimentales para calcular la energía reticular, a diferencia de la ecuación de Born-Landé, donde la energía reticular se obtiene a partir de un modelo teórico.

Entonces vamos a armar el ciclo de Born-Haber que nos permita hallar el valor de la segunda EUE del oxígeno con los datos que provee el problema.



A partir de este ciclo llegamos a que:

$$\Delta U_f(K_2O) = \Delta U_f(O) + \Delta U_{sub}(K) + EI(K) + EUE_I(O) + EUE_{II}(O) + U_0(K_2O)$$

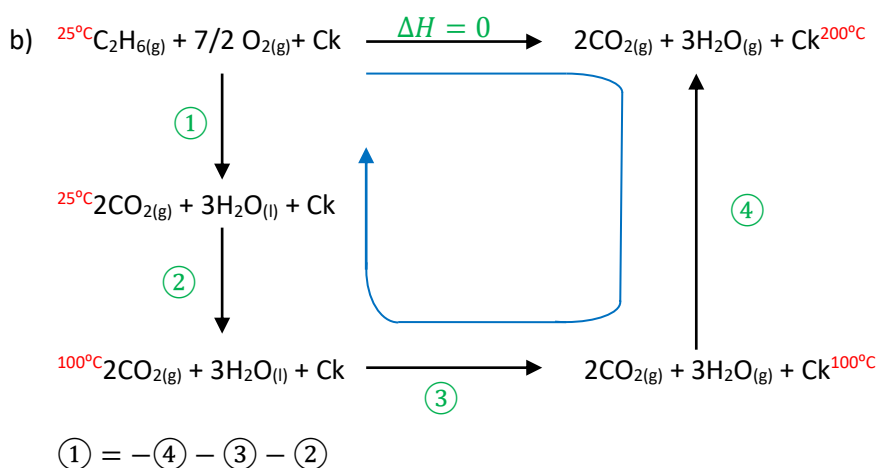
Despejando:

$$EUE_{II}(O) = \Delta U_f(K_2O) - \Delta U_f(O) - 2 \cdot \Delta U_{sub}(K) - 2 \cdot EI(K) - EUE_I(O) - U_0(K_2O)$$

$$\begin{aligned}
 EUE_{II}(O) &= -363,2 \text{ kJ/mol} - 247,5 \text{ kJ/mol} - 2 \cdot 80,75 \text{ kJ/mol} - 2 \cdot 419 \text{ kJ/mol} \\
 &\quad - (-141 \text{ kJ/mol}) - (-2238 \text{ kJ/mol}) = 768,8 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

Problema 24

- Como la reacción se realiza en un recipiente adiabático no hay calor intercambiado con el entorno, esta magnitud es 0.
 - Como se generan más moles en fase gaseosa, la temperatura aumenta y la presión se mantiene constante, el sistema se expande y por lo tanto realiza un trabajo mecánico, como el trabajo lo hace el sistema entonces es menor a 0.
 - Como el $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$ y $\Delta H = 0$ y $P \cdot \Delta V > 0$, entonces $\Delta U < 0$
 - Como no hay calor intercambiado con el medio y el proceso se realiza a presión constante $\Delta H = 0$



$$\textcircled{1} = \overline{\Delta H_c^0} \cdot n_{Et}$$

$$\textcircled{2} = \Delta T_2 \cdot \left(C_{p(CO_2)} \cdot n_{CO_2} + C_{p(H_2O(l))} \cdot n_{H_2O} + C_k \right) = 9,02 kJ$$

$$\textcircled{3} = \overline{\Delta H_{v(H_2O)}} \cdot n_{H_2O} = 1,83 kJ$$

$$\textcircled{4} = \Delta T_4 \left(C_{p(CO_2)} \cdot n_{CO_2} + C_{p(H_2O(g))} \cdot n_{H_2O} + C_k \right) = 12,01 kJ$$

$$\overline{\Delta H_c^0} = \frac{-\textcircled{4} - \textcircled{3} - \textcircled{2}}{n_{Et}} = \frac{-9,02 kJ - 1,83 kJ - 12,01 kJ}{0,015 mol} = -1524 kJ/mol$$

- c) Si la reacción se hiciera en aire en vez de en O₂ puro, la temperatura final sería menor ya que el N₂ que no reacciona absorbería también parte del calor liberado por la reacción.