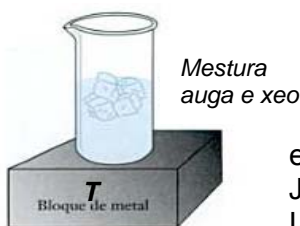


Unidade 3 - Exercizos de autoavaliación

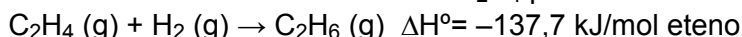
1.- Un proceso reversible que se leva a cabo a temperatura constante é un cambio de fase. Á temperatura de ebulición de 100 °C da auga, na que existe equilibrio das fases líquido-vapor, achar a variación de entropía cando 1 mol de auga convértese nun mol de vapor. Interpretar o resultado obtido. ($\Delta H_{\text{vap}} = +40,67 \text{ kJ/mol}$; $T_e = 100 \text{ °C} = 373 \text{ K}$)

2.- Calcula a $\Delta S^\circ_{\text{reacción}}$ para a reacción: $2 \text{ H}_2\text{S (g)} + \text{SO}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O (l)} + 3 \text{ S (s)}$.
Datos: En J/mol.K $S^\circ_{\text{H}_2\text{S (g)}} = 205,4$; $S^\circ_{\text{H}_2\text{O (l)}} = 70,0$; $S^\circ_{\text{SO}_2 \text{ (g)}} = 247,6$; $S^\circ_{\text{S (s)}} = 31,9$



3.- Un vaso de auga con xeo esta apoiado nun bloque de metal a temperatura ambiente T superior á da fusión (ver fig. esquerda). Se a $Q_{\text{fusión}}$ do xeo é de 6 kJ/mol, e por outra banda as entropías estándar de formación son $S^\circ_{\text{H}_2\text{O(s)}} = 48 \text{ J/(K.mol)}$ e $S^\circ_{\text{H}_2\text{O(l)}} = 70 \text{ J/(K.mol)}$. Achar a variación de entropía total por mol de xeo fundido. Interpretar o resultado.

4.- A reacción de hidroxenación do eteno C_2H_4 para obter etano C_2H_6 é :



Se a variación de entropía neste proceso é $\Delta S^\circ = -110,6 \text{ J/K}$, o proceso será espontáneo en condicións estándar? Razoa a resposta.

5.- Na reacción: $4 \text{ Ag (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ Ag}_2\text{O (s)}$, a variación de entalpía e a variación de entropía a 25 °C e 1 atm valen -61,1 kJ e -132,1 J/K respectivamente. Supondo que estes valores son independentes da temperatura, determinar, previo cálculo:

- O sentido en que é espontánea a reacción nesas condicións.
- O sentido en que é espontánea a reacción a 500 °C.
- A temperatura á que se alcanza o equilibrio químico.

6.- Determina a enerxía libre de Gibbs a 25° C para a reacción de combustión de 1 mol de monóxido de carbono na que se desprenden 283,0 kJ, e indica se é ou non un proceso espontáneo.

Datos: $S^\circ_{\text{CO}_2 \text{ (g)}} = 213,6 \text{ J/mol K}$; $S^\circ_{\text{CO (g)}} = 197,9 \text{ J/mol K}$; $S^\circ_{\text{O}_2 \text{ (g)}} = 205,0 \text{ J/mol K}$

7.- A formación de tetróxido de dinitróxeno N_2O_4 a partir de dióxido de nitróxeno NO_2 (g) ocorre segundo a reacción: $2 \text{ NO}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \text{ (g)}$. Se a 298 K a variación de entalpía e entropía son respectivamente de -57,2 kJ e -175,8 J.K⁻¹ e as consideramos constantes coa variación de temperatura. Achar coa axuda do cálculo de enerxía libre se a reacción se atopa favorecida ás temperaturas: a) $T = 298 \text{ K}$. b) $T = 400 \text{ K}$.

8.- Escribe e axusta a reacción de combustión do etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)}$ para dar CO_2 e $\text{H}_2\text{O (l)}$. Calcula a variación de enerxía de Gibbs da reacción de combustión en condicións estándar.

Datos en kJ/mol : $\Delta G^\circ_{\text{f H}_2\text{O(l)}} = -236,4$; $\Delta G^\circ_{\text{f C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}} = -174,8$; $\Delta G^\circ_{\text{f CO}_2 \text{ (g)}} = -393,1$;

Respostas

Exercicio 1

A calor transferida ó sistema durante o proceso, Q_{rev} , é a entalpía de vaporización.

$$\Delta S_{sis} = Q_{rev}/T = \Delta H_{vap}/T_e = (1 \text{ mol} \cdot 40670 \text{ J/mol}) / 373 \text{ K} = +109 \text{ J/K}$$

O cambio de entropía é positivo, advértase que as moléculas H_2O (g) teñen máis desorde que as de H_2O (l).

Exercicio 2

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum n_{\text{produto}} \cdot S_{\text{produto}} - \sum n_{\text{reactivo}} \cdot S_{\text{reactivo}} = 2 \text{ mol } \text{H}_2\text{O} \cdot 70,0 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)} + 3 \text{ mol } \text{S} \cdot 31,9 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)} - [2 \text{ mol } \text{H}_2\text{S} \cdot 205,4 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}] + 1 \text{ mol } \text{SO}_2 \cdot 247,6 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)} = -422,7 \text{ J/K}$$

Exercicio 3

A causa da fusión do xeo é a calor perdida o desprendida polos arredores, que para 1 mol de xeo que funde é:

$$\Delta H^\circ_{\text{arredores}} = -6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{arredores}} = \Delta H^\circ_{\text{arredores}}/T = -6000 \text{ J}/298 \text{ K} = -20,1 \text{ J/K}$$

Os arredores (bloque metálico) perden enerxía e a entropía deles diminúe.

$$\Delta S^\circ_{\text{sistema}} = \sum n_{\text{produto}} \cdot S_{\text{produto}} - \sum n_{\text{reactivo}} \cdot S_{\text{reactivo}} = 1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O(l)} \cdot 70 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} - 1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O(s)} \cdot 48 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} = 22 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{total}} = \Delta S^\circ_{\text{sistema}} + \Delta S^\circ_{\text{arredores}} = 22 - 20,1 = +1,9 \text{ J/K por mol de xeo que funde.}$$

Interpretación: Ó ser positiva $\Delta S^\circ_{\text{total}}$ indica que a fusión do xeo, cando os arredores (bloque metálico) están a máis temperatura de 0°C , é un proceso espontáneo.

Exercicio 4

A espontaneidade dun proceso vén dada polo signo da enerxía libre de Gibbs ΔG .

Si $\Delta G < 0$, o proceso é espontáneo. En condicións estándar ($t = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm.}$)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -137,7 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot (-110,6 \text{ J/K} \cdot 10^{-3} \text{ kJ/J}) = -104,7 \text{ kJ}$$

Como $\Delta G^\circ < 0$, o proceso é espontáneo en condicións estándar.

Exercicio 5

a) Para a reacción: $4 \text{ Ag (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ Ag}_2\text{O (s)}$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -61,1 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot (-132,1 \text{ J/K} \cdot 10^{-3} \text{ kJ/J}) = -21,7 \text{ kJ}$$

A reacción é espontánea no sentido escrito porque $\Delta G^\circ < 0$.

b) Calculando a variación de enerxía libre de Gibbs a $500^\circ\text{C} = 773 \text{ K}$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -61,1 \text{ kJ} - 773 \text{ K} \cdot (-132,1 \text{ J/K} \cdot 10^{-3} \text{ kJ/J}) = +41,0 \text{ kJ}$$

A reacción non é espontánea no sentido escrito porque $\Delta G^\circ > 0$. A reacción é espontánea en sentido oposto: $2 \text{ Ag}_2\text{O (s)} \rightarrow 4 \text{ Ag (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$

c) Cando se alcanza o equilibrio $\Delta G^0 = 0$.

Para a temperatura de equilibrio T_e :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T_e \Delta S^0 = 0$$

$$T_e = \Delta H^0 / \Delta S^0 = -61,1 \cdot 10^3 \text{ J} / (-132,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = 463 \text{ K} = 190^\circ \text{C}$$

Exercicio 6

Para a reacción: $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -283,0 \text{ kJ}$

$$\Delta S^0_{\text{reacc}} = \sum n_{\text{produto}} \cdot S_{\text{produto}} - \sum n_{\text{reactivo}} \cdot S_{\text{reactivo}} = 1 \text{ mol CO}_2(\text{g}) \cdot 213,6 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) - (1 \text{ mol CO}(\text{g}) \cdot 197,9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) + \frac{1}{2} \text{ mol O}_2(\text{g}) \cdot 205,0 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})) = -86,8 \text{ J/K}$$

Calculando a variación de enerxía libre de Gibbs a 25°C

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -283,0 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot (-86,8 \text{ J/K} \cdot 10^{-3} \text{ kJ/J}) = -257,1 \text{ kJ}$$

A reacción é espontánea no sentido escrito porque $\Delta G^0 < 0$.

Exercicio 7

Tomando en consideración: $\Delta G^0 = \Delta H^0_{\text{sistema}} - T \Delta S^0_{\text{sistema}}$, calculamos o valor de ΔG^0 as temperaturas indicadas, o signo daranos información sobre a extensión da formación do tetróxido de dinitróxeno.

a)

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -57,2 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot (-175,8 \text{ J/K} \cdot 10^{-3} \text{ kJ/J}) = -4,81 \text{ kJ}$$

A esta temperatura a reacción de formación do tetróxido está favorecida.

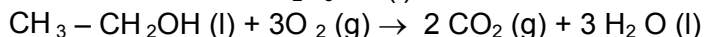
b)

$$\Delta G^0_{400} = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -57,2 \text{ kJ} - 400 \text{ K} \cdot (-175,8 \text{ J/K} \cdot 10^{-3} \text{ kJ/J}) = +13,12 \text{ kJ}$$

A esta temperatura a reacción que ten lugar é a inversa, é dicir, a descomposición do tetróxido de dinitróxeno.

Exercicio 8

A reacción de combustión do etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ axustada é:



$$\Delta G^0_{\text{reacción}} = \sum n \cdot \Delta G^0_{\text{prod}} - \sum n \cdot \Delta G^0_{\text{reacc}} = 2 \text{ mol CO}_2 \cdot -393,1 \text{ kJ/mol} + 3 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot -236,4 \text{ kJ/mol} - (1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \cdot -174,8 \text{ kJ/mol}) = -1320,6 \text{ kJ} \text{ negativo}$$

O valor é moi elevado o que significa que ten moita tendencia a realizarse de modo espontáneo a combustión do etanol.