

### ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO

1. La energía interna (U), la entalpía (H), la energía libre de Helmholtz (A) y la energía libre de Gibbs (G) son funciones termodinámicas, complete la siguiente tabla:

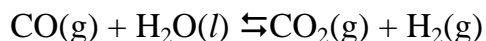
Nombre de la Función	Símbolo y variables naturales	Definición	Expresión Diferencial
Energía interna			
Entalpía			
Energía de Helmholtz			
Energía libre de Gibbs			

2. En cada uno de los siguientes procesos indique cuál(es) de las siguientes cantidades  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta A$  y  $\Delta G$  son iguales a cero.
- Agua líquida se evapora a  $100^\circ\text{C}$  y una atm de presión.
  - Un gas no ideal se lleva a un ciclo de Carnot.
  - HCl y NaOH reacciona para formar  $\text{H}_2\text{O}$  y NaCl en solución acuosa a temperatura y presión constante.
3. Dos moles de un gas ideal se comprimen isotérmica y reversiblemente a  $100^\circ\text{C}$ , desde 10 atm hasta 25 atm. Calcule los valores de  $\Delta G$  y  $\Delta A$  correspondientes al proceso.
4. La densidad del ácido benzoico sólido es de  $1.266 \text{ g mL}^{-1}$  a  $15^\circ\text{C}$  y una atm de presión. Calcule el cambio de la energía libre de Gibbs cuando 2.5 moles del ácido se comprimen de una atm a 25 atm a  $15^\circ\text{C}$ .
5. Tres moles de un gas ideal se expanden libremente a 300K desde un volumen de 100 litros hasta un volumen de 1000 litros.
- ¿Cuáles son los valores de  $\Delta G$  y  $\Delta A$  para el proceso?
  - ¿Cuál será el valor de q, w,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para el mismo proceso?
6. Indique si los siguientes equilibrios son homogéneos o heterogéneos:
- $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
  - $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) + 15/2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 6 \text{ CO}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$
  - $2 \text{ NaH}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ Na}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
  - $2 \text{ HgO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{ Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
  - $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

7. De la siguiente serie de reacciones halle la energía libre de formación de  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$ .

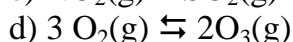
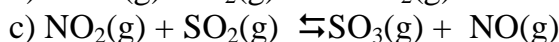
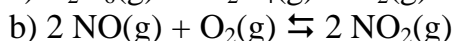
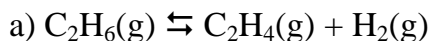


8. Con base en las entropías absolutas y los calores de formación apropiados, calcule el cambio de energía libre estándar a  $25^\circ\text{C}$  para la reacción e indique la dirección del proceso.



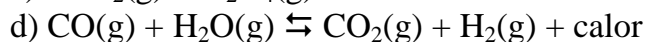
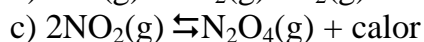
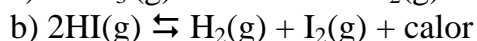
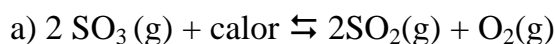
9. Para la reacción:  $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$  se tiene que  $K_p=6.55$  a  $900\text{K}$ . Halle  $\Delta G^\circ$  de la reacción a esta temperatura.

10. Formule las constantes de equilibrio  $K_p$  para cada una de las siguientes reacciones:



11. La energía libre estándar de formación del  $\text{HCl}(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$  es  $-22769 \text{ cal/mol}$ . Calcule la constante de equilibrio termodinámico que corresponde a la disociación del  $\text{HCl}$  en sus elementos a  $25^\circ\text{C}$ .

12. Para cada uno de los siguientes equilibrios describa cualitativamente el efecto del aumento en la presión total sobre los productos presente en equilibrio:



13. En el problema anterior, ¿qué efecto tendrá una reducción en la temperatura sobre los productos presentes en equilibrio?

14. Para cierta reacción  $\Delta G^\circ = 13580 + 16.1 T \log T - 72.59T \text{ (Jmol}^{-1}\text{)}$ .

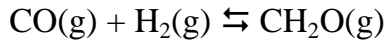
Halle  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  de reacción a  $25^\circ\text{C}$ .

15. A  $248^\circ\text{C}$  y una atm,  $\alpha = 0.718$  para la disociación:



Calcule  $K_p$  para la reacción.

16. Considerando la síntesis del formaldehído



para esta reacción a 25 °C,  $\Delta G = 24 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H = -7 \text{ kJ mol}^{-1}$  y para el  $\text{CH}_2\text{O(g)}$  tenemos que  $C_p/R = 2.263 + 7.021 \times 10^{-3} T - 1.877 \times 10^{-6} T^2$

- Calcular el valor de  $K_p$  a 1000 K suponiendo  $\Delta H^\circ$  independiente de la temperatura
- Calcular el valor de  $K_p$  a 1000 K teniendo en cuenta la variación de  $\Delta H^\circ$  con la temperatura y comparar el resultado con el inciso anterior.
- A 1000 K comparar el valor de  $K_y$  a 1 atmósfera de presión contra el valor de  $K_y$  a 5 atmósferas de presión

17. Considerando la siguiente reacción de disociación a 25°C y 1 atm de presión,



y suponiendo que se toma 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  como muestra, calcule

- $\Delta G$
- $K_p$  a 25 °C
- el grado de disociación ( $\alpha$ )
- $K_p$  a 100°C (suponer que el  $\Delta_r H^\circ$  es constante en este intervalo de temperaturas)

18.-La constante de reacción de disociación del fosgeno es de 0.0444 a 394.8 °C y 1 atm, de acuerdo con la ecuación:  $\text{COCl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$

- Calcule el grado de disociación ( $\alpha$ ) del fosgeno
- Suponiendo que el equilibrio se establece en presencia de  $\text{N}_2\text{(g)}$  con una presión parcial de 0.4 atm y una presión total de 1 atm, ¿cuál será el grado de disociación bajo estas condiciones?
- ¿Qué efecto tiene la presencia del gas inerte ( $\text{N}_2$ ) en la reacción.

19. Las energías de Gibbs de formación del  $\text{NO}_2\text{(g)}$  y  $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$  son:

51.3  $\text{kJ mol}^{-1}$  y 102  $\text{kJ mol}^{-1}$  respectivamente (a 25°C y 1 bar)

- Suponga comportamiento ideal, calcule  $K_p$  (bar) y  $K_c$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) para la reacción:  
$$\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2\text{(g)}$$
  - Calcule  $K_y$  a la presión de 1 bar
  - ¿A qué presión se disociará el 50 % del  $\text{N}_2\text{O}_4$ ?
-

## ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO.

1. investigar y llenar tabla.
2. a)  $\Delta G$ ,  $\Delta A$ ; b) todas; c) ninguna;
3. a)  $\Delta G = \Delta A = 5,682.6 \text{ J}$
4.  $\Delta G = 583.78 \text{ J}$
5. a)  $\Delta G = \Delta A = -17\,229 \text{ J}$ , b)  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ ,  $q = -w = 0$ ,  $\Delta S = 57.4 \text{ J/K}$
6. a) homogénea; b) heterogénea; c) homogéneo, d) heterogénea; e) heterogénea.
7.  $\Delta G^\circ_{(298\text{K})} = 23.40 \text{ kcal mol}^{-1}$
8.  $\Delta G^\circ_{(298\text{K})} = -20.02 \text{ kJ mol}^{-1}$
9.  $\Delta G^\circ_{(298\text{K})} = -14.056 \text{ kJ mol}^{-1}$
10. a)  $K_p = \frac{P(\text{C}_2\text{H}_2) P(\text{H}_2)}{P(\text{C}_2\text{H}_4)}$ ; b)  $K_p = \frac{P^2(\text{NO}_2)}{P^2(\text{NO}) P(\text{O}_2)}$ ;  
c)  $K_p = \frac{P(\text{SO}_3) P(\text{NO})}{P(\text{NO}_2) P(\text{SO}_2)}$ ; d)  $K_p = \frac{P^2(\text{O}_3)}{P^3(\text{O}_2)}$
11.  $K_p = 1.75 \times 10^{-17}$
12. a) disminuyen, b) no se afectan, c) aumentan, d) no se afectan
13. a) disminuyen, b) aumentan, c) aumentan, d) aumentan.
14.  $\Delta S^\circ_{25^\circ\text{C}} = 25.71 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ_{25^\circ\text{C}} = 11,494 \text{ J mol}^{-1}$
15.  $K_p = 1.064$
16. a)  $K_p = 8.603 \times 10^{-6}$ ; b)  $K_p = 3.223 \times 10^{-6}$ ; c)  $K_x = 5$   $K_p = 1.6 \times 10^{-6}$
17. a)  $\Delta G = 4.73 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; b)  $K_p = 0.148$ ; c)  $\alpha = 0.188$ ; d)  $K_p = 125$
18. a)  $\alpha = 0.2053$ ; b)  $\alpha = 0.2614$ ; c) Favorece la reacción y actúa como diluyente
19. a)  $K_p = 0.785$ ;  $K_c = 0.316 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  
b)  $K_y = 0.785$ ; c)  $P = 0.588 \text{ bar}$