

<b>Nivel 2 - Serie 3</b>
--------------------------

**Ejercicio 1.** La entalpía de vaporización del  $\text{H}_2\text{S}$  vale  $18,67 \text{ kJ mol}^{-1}$ , la del  $\text{H}_2\text{Se}$  vale  $19,33 \text{ kJ mol}^{-1}$  y la del  $\text{H}_2\text{Te}$  vale  $23,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- (a) Explica esta tendencia general.  
 (b) ¿Qué valor de  $\Delta_{\text{vap}}H$  esperarías para el  $\text{H}_2\text{O}$ ?  
 (c) El valor experimental del  $\Delta_{\text{vap}}H$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) =  $40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ . ¿A qué se debe la gran diferencia que existe entre éste y el valor esperado?

**R:** (a) A mayor masa el  $\Delta_{\text{vap}}H$  será mayor; (b) un valor menor que  $18,67 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; (c) se debe a la presencia de fuertes "enlaces de tipo puente de hidrógeno" presentes en el agua. Los que se verifican en el resto de la serie de hidruros son de una magnitud mucho menor.

**Ejercicio 2.** En una bomba de combustión dispuesta dentro de un calorímetro se quemaron  $0,4630 \text{ g}$  de tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) en presencia de oxígeno a alta presión. La temperatura del sistema se incrementó desde  $20,07$  hasta  $21,94$  °C. Si el equivalente en agua del calorímetro es de  $10,49 \text{ kJ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , calcula el calor de combustión del tolueno a volumen constante y a presión constante.

**R:**  $\Delta_c U$  (tolueno) =  $q_V = -3899 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_c H$  (tolueno) =  $q_P = -3904 \text{ kJ mol}^{-1}$

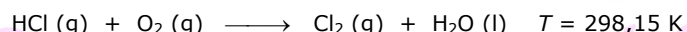
**Ejercicio 3.** Una cinta de magnesio cuya masa es de  $15 \text{ g}$  se introduce en un Erlenmeyer que contiene ácido clorhídrico diluido. Calcula el trabajo hecho por el sistema como resultado de la reacción. La presión atmosférica es de  $1,0 \text{ atm}$  y la temperatura es de  $25$  °C.

**R:**  $w = -1,5 \text{ kJ}$ .

**Ejercicio 4.** En un calorímetro se lleva a cabo una reacción en contacto térmico con una mezcla de hielo y agua. Se mezclan  $10 \text{ mL}$  de  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ M}$  con  $10 \text{ mL}$  de  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ M}$ , ambas refrigeradas a  $0$  °C. Al finalizar la reacción se han fundido  $0,5 \text{ g}$  de hielo (quedando hielo sin fundir). Suponiendo que la reacción ha transcurrido por completo, ¿cuál es el  $\Delta_r H$ ?

**R:**  $\Delta_r H = -166 \text{ kJ mol}^{-1}$

**Ejercicio 5.** Calcula la energía de Gibbs molar estándar para la reacción (ecuación no igualada)



Datos:  $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O, l}, 298,15\text{K}) = -285,93 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $\Delta_f H_m^\circ(\text{HCl, g}, 298,15\text{K}) = -92,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  
 $S_m^\circ(\text{Cl}_2, \text{g}, 298,15\text{K}) = 69,91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  
 $S_m^\circ(\text{HCl, g}, 298,15\text{K}) = 186,91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  
 $S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}, 298,15\text{K}) = 205,14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

**R:**  $-93,05 \text{ kJ mol}^{-1}$

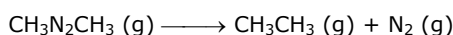
**Ejercicio 6.** Las entalpías molares estándar de formación de la pirita de hierro ( $\text{FeS}_2$ ), del óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y del gas sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ) valen  $148,5$ ,  $830,5$  y  $296,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $500 \text{ K}$ , respectivamente. Si el proceso de tostación de la pirita puede representarse por la reacción siguiente (sin igualar):



calcula el  $\Delta_r H_m^\circ$  a  $500 \text{ K}$ .

**R:**  $-1660 \text{ kJ mol}^{-1}$

**Ejercicio 7.** Se siguió la variación de la presión parcial del azometano con el tiempo a  $600 \text{ K}$ , obteniéndose los datos que se informan en la tabla. Confirma que la reacción de descomposición



es de primer orden en azometano y calcula la constante de velocidad a  $600 \text{ K}$ .

$t / s$	0	1000	2000	3000	4000
$p / 10^{-2} \text{ Torr}$	8,20	5,72	3,99	2,78	1,94

R:  $k = 3,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

**Ejercicio 8.** Una reacción de descomposición de primer orden tiene las siguientes constantes de velocidad de reacción ( $k$ ) a las temperaturas indicadas ( $\theta$ ). Suponiendo que la ecuación de Arrhenius describe adecuadamente la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura, estima la energía de activación de la reacción:

$k / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	2,46	45,1	576
$\theta / ^\circ\text{C}$	0	20,0	40,0

**Ejercicio 9.**

- (a) Calcula el calor intercambiado ( $q$ ), el trabajo realizado ( $w$ ) y la variación de energía interna ( $\Delta U$ ) producida en la vaporización de 1 g de etanol líquido ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) a 1 atm y  $78^\circ\text{C}$ , para formar etanol gaseoso. Supón que la densidad del etanol líquido a  $78^\circ\text{C}$  es  $0,789 \text{ g mL}^{-1}$  y que la correspondiente al etanol gaseoso es  $1,598 \text{ g L}^{-1}$ . El calor de vaporización del etanol a dichas temperatura y presión es  $854 \text{ J g}^{-1}$ .
- (b) Interpreta los signos de  $q$  y  $w$ .

R: (a)  $q = +917,3 \text{ J}$ ;  $w = -63,3 \text{ J}$ ;  $\Delta U = +854 \text{ J}$ .

**Ejercicio 10.** Un estudiante afiebrado que pesa 75 kg se sumergió en una bañera (cuya capacidad calorífica puede considerarse despreciable) conteniendo 400 kg de agua a  $4,0^\circ\text{C}$  para reducir la fiebre. La temperatura del estudiante bajó de  $40^\circ\text{C}$  a  $37^\circ\text{C}$ . Considerando que el calor específico del estudiante es  $3,77 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , ¿cuál fue la temperatura final del agua ( $C_p = 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )?

R:  $4,5^\circ\text{C}$

**Ejercicio 11.** La fructosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), un azúcar que se encuentra en las frutas, es una fuente de energía para nuestro cuerpo. Cuando 5,000 g de este azúcar se hacen reaccionar con un exceso de  $\text{O}_2$  en un calorímetro cuya constante es  $29,70 \text{ kJ K}^{-1}$ , se produce un aumento de temperatura de  $2,635 \text{ K}$ .

- (a) Escriba la ecuación balanceada de la reacción de combustión de la fructosa.
- (b) Calcula  $\Delta_c U$  por mol de fructosa.
- (c) En la fórmula de un yogurt se propone adicionar un 5% en peso de fructosa. ¿Cuánto aumentará el contenido calórico del yogurt en un envase de 250 g?

Datos:  $A_r(\text{C}) = 12$ ;  $A_r(\text{H}) = 1$ ;  $A_r(\text{O}) = 16$ .

R: (a)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 6 \text{ CO}_2(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ ; (b)  $\Delta_c U_m(\text{fructosa}) = -2817,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; (c)  $46,8 \text{ Cal}$ .

**Ejercicio 12.** En condiciones de volumen constante, el  $\Delta_c U$  de la glucosa es de  $15,57 \text{ kJ g}^{-1}$ . Una muestra de 2,500 g de glucosa se quemó en una bomba calorimétrica. La temperatura del calorímetro aumentó de  $20,55^\circ\text{C}$  a  $23,25^\circ\text{C}$ .

- (a) calcula la constante total (equipo+agua de termostatación) del calorímetro;
- (b) si el calorímetro contenía 2,700 kg de agua, determina la constante del calorímetro seco
- (c) ¿qué aumento de temperatura se esperaría en este calorímetro si la muestra de glucosa se hubiera quemado cuando el calorímetro contenía 2,000 kg de agua?

R: (a)  $14,4 \text{ kJ }^\circ\text{C}^{-1}$ ; (b)  $3,1 \text{ kJ }^\circ\text{C}^{-1}$ ; (c)  $3,39^\circ\text{C}$ .

**Ejercicio 13.**

- (a) Cuando una muestra de 0,235 g de ácido benzoico se quema en una bomba calorimétrica, se observa un cambio de temperatura de  $1,642^\circ\text{C}$ . Cuando se quema una muestra de 0,265 g de cafeína ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ ) se mide una variación de  $1,525^\circ\text{C}$ . Sabiendo que el calor de combustión del ácido benzoico es  $26,38 \text{ kJ g}^{-1}$ , calcula el calor de combustión molar de la cafeína a volumen constante.
- (b) Suponiendo que hay una incertidumbre de  $0,002^\circ\text{C}$  en cada lectura de temperatura y que las masas de las muestras se miden con un error de  $0,001 \text{ g}$ , calcula la incertidumbre estimada para el calor de combustión molar de la cafeína obtenido en a).

R: (a)  $\Delta_c U_m(\text{cafeína}) = -4,215 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; (b)  $\pm 45 \text{ kJ mol}^{-1}$

**Ejercicio 14.**

- (a) Indica cómo cambia la entropía del sistema en cada uno de los siguientes casos: **(i)** un sólido se funde; **(ii)** un sólido se disuelve en agua; **(iii)** un líquido se evapora; **(iv)** un gas se licua.
- (b) Para cada uno de los siguientes pares elige la sustancia que tiene la entropía estándar más alta: **(i)** 1 mol de Cl<sub>2</sub> (g) a 1 atm y 273,15 K ó 1 mol de Cl<sub>2</sub> (g) a 1 atm y 373,15 K; **(ii)** 1 mol de Cl<sub>2</sub> (g) en un volumen de 30 L y 273,15 K ó 1 mol de Cl<sub>2</sub> (g) en un volumen de 60 L y 273,15 K; **(iii)** 1 mol de KNO<sub>3</sub> sólido a 40 °C ó 1 mol de KNO<sub>3</sub> acuoso a 40 °C.

**Ejercicio 15.** El ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), producido a partir de amoníaco en fase gaseosa a temperatura y presión elevadas, es un intermediario importante en la industria de fertilizantes porque puede ser convertido en nitrato de amonio. La reacción industrial (que implica dos etapas) puede resumirse en la siguiente ecuación no balanceada:



Determina si el proceso global descrito es exo o endotérmico y estima el cambio de entalpía de la reacción por mol de ácido nítrico.

Datos:

Sustancia	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
NH <sub>3</sub> (g)	-46,1
H <sub>2</sub> O (g)	-242,0
HNO <sub>3</sub> (g)	-135,0
NO (g)	+90,2

R: la reacción es exotérmica;  $\Delta_r H = -444,25 \text{ kJ (mol de HNO}_3\text{)}^{-1}$

**Ejercicio 16.** Sabiendo que la temperatura normal de fusión del NH<sub>3</sub> es -78 °C, escoja la opción que indica correctamente los signos de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$  para la solidificación del amoníaco a -80 °C y 1 atm.

Opciones:

	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
A.	(-)	(-)	0
B.	(-)	(+)	(-)
C.	(+)	(-)	(+)
D.	(+)	(+)	0
E.	(-)	(-)	(-)

R: opción E.

**Ejercicio 17.** El ozono atmosférico puede reaccionar con el óxido nítrico según:



- (a) Calcula  $\Delta_r G^\circ(298,15 \text{ K})$  sabiendo que  $\Delta_f H^\circ(298,15 \text{ K})$  es -199 kJ y  $\Delta_f S^\circ(298,15 \text{ K})$  es -4,1 J K<sup>-1</sup>.
- (b) Calcula la constante de equilibrio de la reacción a 298,15 K y comenta a partir del valor obtenido si el óxido nítrico (uno de los gases de escape de turbinas de aviones) es un gas poluente en tanto puede "destruir" al O<sub>3</sub> estratosférico.

R: (a) -197,8 kJ; (b)  $K = 4,4 \times 10^{34}$

**Ejercicio 18.** La lluvia ácida (por su contenido de ácido sulfúrico) convierte a la piedra caliza (mármol, mayoritariamente CaCO<sub>3</sub>, insoluble en agua) en sulfato de calcio (ligeramente soluble en agua). Mediante este proceso dichas lluvias desgastan lentamente al mármol y esto puede interpretarse por la siguiente reacción química:



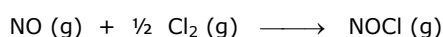
Estima el rango de temperaturas para el cual esta reacción será espontánea.

Datos:

	$\Delta_f H^\circ$ (298,15 K) / kJ mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ (298,15 K) / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1207	92,9
CaSO <sub>4</sub> (s)	-1433	107
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	213,6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-814,0	156,9
H <sub>2</sub> O (l)	-285,85	69,96

R: La reacción es espontánea a cualquier temperatura.

**Ejercicio 19.** El óxido nítrico reacciona con cloro para formar cloruro de nitrosilo. Utiliza los datos de la tabla para determinar la ecuación (ley) de velocidad de la reacción:



Experimento	[NO]	[Cl <sub>2</sub> ]	Veloc. inicial / M min <sup>-1</sup>
1	0,22	0,065	0,96
2	0,66	0,065	8,6
3	0,22	0,032	0,48

R:  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$

**Ejercicio 20.** La isomerización de ciclopropano para dar propano es una reacción de primer orden.

- (a) A 760 K, 15% de una muestra de ciclopropano cambia a propano en 6,8 min. ¿Cuál es (i) la constante de velocidad ( $k$ ) de la reacción; (ii) el tiempo de vida media del ciclopropano?
- (b) A 700 K, la constante de velocidad vale  $6,2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . (i) Estima la energía de activación de la reacción, indicando las aproximaciones efectuadas para realizar dicha estimación. (ii) ¿cuánto tiempo se requiere para isomerizar a propeno el 10% de una muestra de ciclopropano a dicha temperatura?

R: (a) (i)  $0,0239 \text{ min}^{-1}$ ; (ii) 29 min; (b) (i)  $269,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; (ii) 170 min.

**Ejercicio 21.** Cuando un gas se expande de repente, puede no tener tiempo para absorber una cantidad significativa de calor y se puede decir que  $q = 0$ . Supón que 1,00 mol de N<sub>2</sub> se expande de repente, realizando un trabajo de 3000 J.

- (a) ¿cuál es el valor de  $\Delta U$  para el proceso?
- (b) La capacidad calorífica del N<sub>2</sub> es de  $20,9 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . ¿Cuánto disminuye su temperatura durante esta expansión?

Nota: este es el principio de funcionamiento de la mayoría de las máquinas que fabrican nieve, las cuales usan aire comprimido mezclado con vapor de agua.

**Ejercicio 22.**

- (a) La variación de la entalpía molar de combustión del naftaleno —C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (s)— es conocida de manera precisa:  $\Delta_c H = -5156,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>. Por tal motivo, esta sustancia suele utilizarse para calibrar calorímetros. La combustión completa de 0,01520 g de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> a presión constante eleva la temperatura del calorímetro en 0,212 °C. Calcula la constante del calorímetro.
- (b) Sabiendo que 0,1040 g de octano líquido (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>,  $\Delta_c H = -5450,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) se quemaron completamente en el calorímetro (el mismo de la parte (a)) y que la temperatura inicial fue de 22,102 °C, calcula la temperatura final del calorímetro.

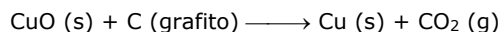
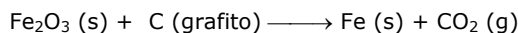
R: (a)  $2,88 \text{ kJ }^\circ\text{C}^{-1}$ ; (b)  $23,82 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Ejercicio 23.** Una muestra de manteca cuya masa es de 0,483 g se quemó en una bomba calorimétrica cuya constante era de  $4572 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}$ . La temperatura se elevó desde 24,76 hasta 27,93 °C. Calcula la entalpía de combustión de la muestra (también llamado "valor combustible") en (a)  $\text{kJ g}^{-1}$  y (b)  $\text{Cal g}^{-1}$  (Cal es llamada también *caloría nutricional* y es igual a 1 kcal).

R: (a)  $30,0 \text{ kJ g}^{-1}$ ; (b)  $7,17 \text{ Cal g}^{-1}$ .

**Ejercicio 24.**

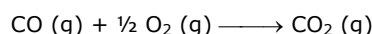
Calcula  $\Delta_r G^0$  para la reducción de los óxidos del hierro y cobre con carbón a 700 K, representados por las ecuaciones (no balanceadas):



sabiendo que  $\Delta_f G^0$  (CuO, s, 700 K) = -92 kJ mol<sup>-1</sup>;  $\Delta_f G^0$  (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, s, 700 K) = -637 kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta_f G^0$  (CO<sub>2</sub>, g, 700 K) = -395 kJ mol<sup>-1</sup>. ¿Qué óxido se puede reducir usando carbón en un fuego de madera (que alcanza una temperatura de aprox. 700 K), suponiendo que el proceso se realiza en condiciones estándar?

**R:**  $\Delta_r G^0$  (Fe) = + 89 kJ mol<sup>-1</sup>;  $\Delta_r G^0$  (Cu) = - 211 kJ mol<sup>-1</sup>; en condiciones estándar a 700 K se puede reducir el óxido cúprico.

**Ejercicio 25.** A 25 °C, la variación de la entalpía de reacción estándar para la combustión del CO,



vale  $\Delta_c H^0 = -282,98$  kJ mol<sup>-1</sup> y la variación de la energía de Gibbs para dicha reacción vale  $\Delta_c G^0 = -257,19$  kJ mol<sup>-1</sup>. ¿A partir de qué temperatura ya no será espontánea esta reacción en condiciones estándar?

**R:** a temperaturas mayores que 3271,4 K.

**Ejercicio 26.** Los datos siguientes son una comparación de las entalpías y energías de Gibbs estándar de formación a 298,15 K de algunas sustancias iónicas cristalinas y de soluciones acuosas de dichas sustancias cuya molalidad es 1,00 mol kg<sup>-1</sup>:

Sustancia	$\Delta_f H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^0 / \text{kJ mol}^{-1}$
<b>AgNO<sub>3</sub> (s)</b>	-124,4	-33,4
<b>AgNO<sub>3</sub> (aq)</b>	-101,7	-34,2
<b>MgSO<sub>4</sub> (s)</b>	-1283,7	-1169,6
<b>MgSO<sub>4</sub> (aq)</b>	-1374,8	-1198,4

- (a) Escribe la ecuación que representa la reacción de formación de AgNO<sub>3</sub>(s). En base a esta reacción, ¿esperas que la entropía del sistema aumente o disminuya al formarse el AgNO<sub>3</sub>(s)?
- (b) Calcula  $\Delta_f S^0$  (expresado en J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) para la formación de AgNO<sub>3</sub>(s). ¿Concuerda tu respuesta con tu razonamiento efectuado en el ítem (a)?
- (c) Indica si los siguientes procesos son exotérmicos o endotérmicos:
- (i) la disolución de AgNO<sub>3</sub> en agua;
- (ii) la disolución de MgSO<sub>4</sub> en agua.
- (d) Calcula  $\Delta_{\text{dis}} S^0$  para los procesos mencionados en (c)(i) y (c)(ii).

**R:** (a)  $\text{Ag} (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{N}_2 (\text{g}) + \frac{3}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{AgNO}_3 (\text{s})$ .  $\Delta S$  disminuye porque hay menos cantidad de gas en el producto; (b)  $\Delta_f S^0$  (AgNO<sub>3</sub>, s, 298,15 K) = -305 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Es un valor grande y negativo, lo cual concuerda con lo previsto en (a); (c)  $\Delta_{\text{dis}} H^0$  (AgNO<sub>3</sub>, 298,15 K) = + 22,7 kJ mol<sup>-1</sup>, endotérmico;  $\Delta_{\text{dis}} H^0$  (MgSO<sub>4</sub>, 298,15 K) = - 91,1 kJ mol<sup>-1</sup>, exotérmico. (d)  $\Delta_{\text{dis}} S^0$  (AgNO<sub>3</sub>, 298,15 K) = 78,9 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>;  $\Delta_{\text{dis}} S^0$  (MgSO<sub>4</sub>, 298,15 K) = -209 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Ejercicio 27.** Se recogieron datos para la reacción siguiente a una temperatura determinada:



Experimento	$[\text{ClO}_2]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{OH}^-]_0 / \text{mol L}^{-1}$	Veloc. inicial / mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
1	0,012	0,012	$2,07 \times 10^{-4}$
2	0,024	0,012	$8,28 \times 10^{-4}$
3	0,012	0,024	$4,14 \times 10^{-4}$
4	0,024	0,024	$1,66 \times 10^{-3}$

- (a) ¿Cuál es la expresión de la ley de velocidad para esta reacción?
- (b) Indica cuál es el orden con respecto a cada reactivo y el orden total.

**R:** (a)  $v = (1,2 \times 10^2 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}) [\text{ClO}_2]^2 [\text{OH}^-]$ ; (b) orden respecto de ClO<sub>2</sub> = 2, respecto de OH<sup>-</sup> = 1 y orden total = 3.

**Ejercicio 28.** La constante de velocidad para la descomposición del azometano gaseoso

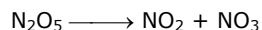


es de  $40,8 \text{ min}^{-1}$  a  $425 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- (a) Calcula las cantidades (expresadas en moles) de azometano y de nitrógeno en el matraz  $0,0500 \text{ min}$  después de introducir  $2,00 \text{ g}$  de azometano.  
(b) ¿Qué masa (expresada en gramos) de azometano queda después de  $12,0 \text{ s}$ ?

**R:** (a)  $4,48 \times 10^{-3}$  moles de azometano y  $2,99 \times 10^{-2}$  moles de  $\text{N}_2$ .; (b)  $5,7 \times 10^{-4} \text{ g}$  de azometano.

**Ejercicio 29.** La siguiente reacción en fase gaseosa es de primer orden.



La energía de activación (supuesta constante en el ámbito de temperaturas considerado en este Ejercicio) es de  $88 \text{ kJ mol}^{-1}$ . El valor de  $k$  a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  es de  $9,16 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

- (a) ¿Cuál será el valor de  $k$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ?  
(b) ¿A qué temperatura el valor de  $k$  será  $3,00 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ?

**R:** (a)  $0,23 \text{ s}^{-1}$ . (b)  $9 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Ejercicio 30.** Una muestra de  $2,10$  moles de ácido acético cristalino, inicialmente a  $17 \text{ }^\circ\text{C}$ , se deja fundir a dicha temperatura y más tarde se calienta a  $118,1 \text{ }^\circ\text{C}$  (su punto de ebullición normal) a  $1,00 \text{ atm}$ . La muestra se deja evaporar a  $118,1 \text{ }^\circ\text{C}$  y se enfría con rapidez a  $17 \text{ }^\circ\text{C}$ , cristalizándose de nuevo. Calcula  $\Delta H^\circ$  para el proceso total descrito.

**Ejercicio 31.** Considera la reacción



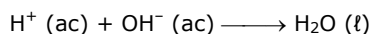
Si  $3$  moles de  $\text{H}_2$  reaccionan completamente con  $3$  moles de  $\text{Cl}_2$  para formar  $\text{HCl}$ , calcula: (i) el trabajo realizado (expresado en julios) contra una presión de  $1,00 \text{ atm}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (ii) ¿Cuánto vale  $\Delta_r E$  para esta reacción?

**R:** (ii)  $\Delta_r E = -553,8 \text{ kJ}$

**Ejercicio 32.** Se pone un cubito de hielo a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  en un vaso desechable (de espuma de poliestireno) que contiene  $361 \text{ g}$  de un refresco a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ . El calor específico del refresco es aproximadamente el mismo que el del agua. Después de que el hielo y el refresco alcanzan una temperatura de equilibrio de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , permanece un poco de hielo dentro del vaso. Determina la masa de hielo que se fundió.  
(Ignora la capacidad calorífica del vaso desechable y considera que se necesitan  $334 \text{ J}$  para fundir  $1 \text{ g}$  de hielo a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**R:**  $104 \text{ g}$  de hielo.

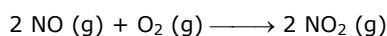
**Ejercicio 33.** Una muestra de  $2,00 \times 10^2 \text{ mL}$  de  $\text{HCl}$   $0,862 \text{ mol/L}$  se mezcla con  $2,00 \times 10^2 \text{ mL}$  de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$   $0,431 \text{ mol/L}$  en un calorímetro a presión constante, cuya capacidad calorífica (constante del calorímetro) es de  $453 \text{ J K}^{-1}$ . La temperatura inicial de las soluciones de  $\text{HCl}$  y  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  es la misma:  $20,48 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para el proceso:



el calor de neutralización es  $-56,2 \text{ kJ}$ . ¿Cuál es la temperatura final de la solución mezcla?

**R:**  $25,03 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Ejercicio 34.** Para la reacción a  $298,15 \text{ K}$ :



$\Delta_r H^\circ = -114,1 \text{ kJ}$  y  $\Delta_r S^\circ = -146,54 \text{ J K}^{-1}$ .

- (a) Calcula la energía de Gibbs estándar de la reacción a 25 °C.  
 (b) Suponiendo que tanto  $\Delta_r H^\circ$  como  $\Delta_r S^\circ$  no son afectados por la temperatura, calcula la energía de Gibbs estándar de la reacción a 700 °C.  
 (c) En el interior de un cilindro de combustión interna, la temperatura alcanza los 2500 °C. En presencia de grandes cantidades de oxígeno, ¿cuál óxido de nitrógeno está favorecido a dicha temperatura?  
 (d) ¿Cuál óxido de nitrógeno estará favorecido a la temperatura de los gases que salen del caño de escape (aprox. 50 °C)?

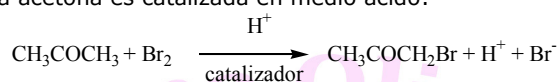
R: (a) -70,4 kJ; (b) +28,5 kJ; (c) +292,3 kJ, está favorecido el NO ; (d) -66,8 kJ, está favorecido el NO<sub>2</sub>.

**Ejercicio 35.** Suponiendo que ni  $\Delta H$  ni  $\Delta S$  varían con la temperatura, estima el punto de ebullición normal del bromo, Br<sub>2</sub>, a partir de los siguientes datos:

$$\Delta_f H^\circ (\text{Br}_2, \text{g}) = 30,91 \text{ kJ mol}^{-1}; S^\circ (\text{Br}_2, \text{g}) = 245,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}; S^\circ (\text{Br}_2, \text{l}) = 152,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Explica el signo de  $\Delta S$  del proceso considerado.

**Ejercicio 36.** La bromación de la acetona es catalizada en medio ácido:

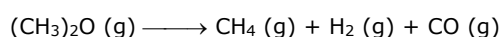


Se midió la velocidad de desaparición del bromo para diferentes concentraciones de acetona, bromo e iones H<sup>+</sup>, a cierta temperatura.

Experimento	[CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> / mol L <sup>-1</sup>	[Br <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> / mol L <sup>-1</sup>	[H <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> / mol L <sup>-1</sup>	Veloc. de desap. de bromo / mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
1	0,30	0,050	0,050	5,7×10 <sup>-5</sup>
2	0,30	0,10	0,050	5,7×10 <sup>-5</sup>
3	0,30	0,050	0,10	1,2×10 <sup>-4</sup>
4	0,40	0,050	0,20	3,1×10 <sup>-4</sup>
5	0,40	0,050	0,050	7,6×10 <sup>-5</sup>

- (a) ¿Cuál es la expresión de la ley de velocidad para esta reacción?  
 (b) Indica cuál es el orden con respecto a cada reactivo y el orden total.

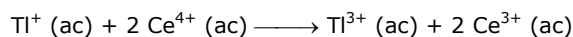
**Ejercicio 37.** La constante de velocidad para la descomposición del dimetiléter



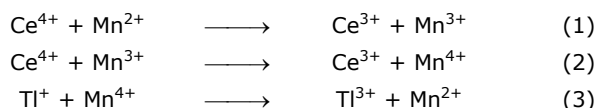
es 3,2×10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> a 450 °C. La reacción se lleva a cabo en un matraz a volumen constante. Al principio sólo está presente el dimetiléter y la presión es de 0,350 atm. ¿Cuál será la presión del sistema después de 8,0 min? Supón que los gases se comportan idealmente.

R: 0,45 atm.

**Ejercicio 38.** El cerio oxida al talio según se describe con la ecuación siguiente:



Se ha determinado que cuando el sistema se pone en presencia de iones Mn<sup>2+</sup>, el mecanismo por el cual ocurre la reacción de oxidación del talio se compone de los siguientes pasos:



- (a) Identifica al catalizador, a los intermediarios y al paso determinante de la velocidad si la ley de velocidad es  $v = k [\text{Ce}^{4+}][\text{Mn}^{2+}]$ .  
 (b) Explica por qué esta reacción es muy lenta sin el catalizador.  
 (c) Clasifica el tipo de catálisis (homogénea o heterogénea).

**R: (b)** En ausencia del catalizador la reacción sólo se produciría por efecto de choques efectivos de tres especies (reacción termolecular).

**Ejercicio 39.** En una experiencia de calorimetría a presión constante, los alumnos utilizaron ácido benzoico para calibrar el calorímetro obteniendo un salto de 3,1 °C al quemar 0,91 g de ácido. Luego utilizaron el mismo calorímetro para determinar el calor de combustión del aserrín. La temperatura inicial del calorímetro fue 20,2 °C y al quemar completamente 0,57 g de aserrín, la temperatura del mismo se elevó a 21,5 °C. Determina la entalpía específica de combustión del aserrín.

*Dato:* La entalpía específica de combustión del ácido benzoico es  $-26,435 \text{ kJ g}^{-1}$ .

**R:**  $-17,70 \text{ kJ g}^{-1}$ .

**Ejercicio 40.** Un gas ideal se encuentra inicialmente a una temperatura de 25 °C ocupando un volumen de 10 L. Se lo calienta a presión constante hasta ocupar un volumen 3 veces mayor. Determina:

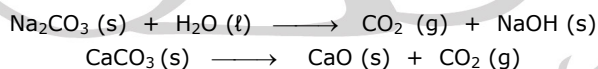
- (a) La temperatura final del gas y (b) la energía que hay que transferirle, por mol de gas, para realizar dicho proceso.  
(b) La capacidad calorífica del gas a presión constante es de  $34,73 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

**R: (a)** 621 °C; **(b)**  $21,57 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Ejercicio 41.** La siguiente tabla presenta las entalpías y las energías de Gibbs de formación, en condiciones estándar y a 298,15 K, para los siguientes compuestos.

Compuesto	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (s)</b>	-1127,42	-1044,12
<b>CaO (s)</b>	-634,71	-603,75
<b>CaCO<sub>3</sub> (s)</b>	-1211,27	-1133,03
<b>NaOH (s)</b>	-426,60	-379,07
<b>H<sub>2</sub>O (l)</b>	-285,85	-237,19
<b>CO<sub>2</sub> (g)</b>	-393,51	-394,38

- (a) Empleando los datos que consideres necesarios, determina la entalpía estándar de reacción a 298,15 K de las siguientes reacciones.



- (a) Sin emplear los datos de la tabla predice el signo de  $\Delta S^\circ$  a 298,15 K para ambas reacciones.  
(b) Empleando los datos de la tabla, calcula  $\Delta S^\circ$  a 298,15 K.  
(c) Suponiendo que  $\Delta H$  es constante con la temperatura (la cual es mejor aproximación cuanto menor sea el ámbito de temperaturas a considerar), indica si a 650 °C alguna de las reacciones será espontánea. En caso negativo, indica a partir de qué temperatura lo será/n.

**R: (a)**  $166,57 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $183,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ . **(c)**  $126,78 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $161,59 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . **(d)** Ninguna reacción será espontánea a 650 °C. Lo serán a partir de 1040,8 °C y 859,7 °C, respectivamente.

**Ejercicio 42.** Para preparar una taza de té, vierto 1 L de agua a 20 °C en un tetera eléctrica aislada térmicamente y luego la conecto. ¿Cuánto tiempo deberé esperar para que el agua hierva?

*Datos:* el metal de la tetera equivale a 200 cm<sup>3</sup> de agua. La potencia del calentador eléctrico interno de la tetera es de 1250 W. La capacidad calorífica del agua es de  $4184 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $1 \text{ W} = 1 \text{ Joule s}^{-1}$ .

**R:** 5 minutos y 22 segundos.

**Ejercicio 43.** El  $\Delta H^\circ$  y el  $\Delta S^\circ$  para una reacción valen  $-60,0 \text{ kJ}$  y  $-0,200 \text{ kJ K}^{-1}$  respectivamente. ¿En que condición de temperatura esta reacción será espontánea?

- (A) para toda temperatura                      (B)  $T < 300 \text{ K}$   
(C)  $T = 300 \text{ K}$                                       (D)  $T > 300 \text{ K}$

**Ejercicio 44.** Elige la opción correcta y justifica brevemente tu elección.



Para la reacción:  $2 \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}) + 7 \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 4 \text{CO}_2 (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\ell)$ , la velocidad de desaparición de etano  $\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$ :

- (a) es igual a la velocidad de desaparición de  $\text{O}_2 (\text{g})$ .
- (b) es siete veces la velocidad de desaparición de  $\text{O}_2 (\text{g})$ .
- (c) es dos veces la velocidad de aparición de  $\text{CO}_2 (\text{g})$ .
- (d) es un tercio de la velocidad de aparición de  $\text{H}_2\text{O} (\ell)$ .

**Ejercicio 45.** Para la reacción:  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C} + \text{D}$ , se obtuvieron los siguientes datos en forma experimental, a una temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ :

Experiencia	[A] / mol L <sup>-1</sup>	[B] / mol L <sup>-1</sup>	velocidad / mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
1	1,5	1,5	0,32
2	1,5	2,5	0,32
3	3	5	0,64

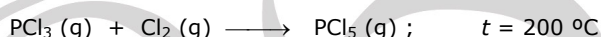
Determina el orden de reacción total y la expresión de la ley de velocidad experimental para la reacción.

**R:**  $v = k [\text{A}]$ , reacción de primer orden.

**Ejercicio 46.** Se requieren 47 minutos para que la concentración de una sustancia A disminuya desde  $0,75 \text{ mol/L}$  hasta  $0,25 \text{ mol/L}$ . ¿Cuál es la constante específica de velocidad si la reacción de descomposición de A es de primer orden?

**R:**  $k = 1,06 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

**Ejercicio 47.** La ecuación experimental de velocidad de la siguiente reacción:



es  $v = k [\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]$ . Si la reacción se realiza en un recipiente cerrado previamente evacuado a partir de concentraciones iniciales de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  para ambos reactivos, señala cómo afectará a la velocidad inicial de reacción cada uno de los siguientes cambios:

- (a) Se hace la reacción a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$
- (b) Se agrega un gas noble en el recipiente de reacción.
- (c) Se duplica la concentración inicial de  $\text{Cl}_2$
- (d) Se duplica la concentración inicial de  $\text{PCl}_3$
- (e) Se duplican ambas concentraciones iniciales.

**R:** (a)  $v$  aumenta; (b)  $v$  no varía; (c)  $v$  se duplica; (d)  $v$  se duplica; (e)  $v$  se cuadruplica.

**Ejercicio 48.**

**(I)** La energía interna,  $U$ , de un gas ideal sólo depende de su temperatura. Analiza el siguiente proceso de acuerdo con el primer principio de la termodinámica.

Se deja que una muestra de un gas ideal se expanda a temperatura constante contra la presión atmosférica.

- (a) ¿Realiza el gas trabajo sobre los alrededores?
- (b) ¿Se produce intercambio de calor entre el sistema y los alrededores? De producirse, ¿en qué dirección?
- (c) ¿Cuál es el valor de  $\Delta U$  del gas para este proceso?

**(II)** ¿Se realiza trabajo en cada uno de los siguientes procesos si la reacción se lleva a cabo a presión constante en un recipiente abierto a la atmósfera? En caso afirmativo, ¿en qué dirección se realiza?

- (a) Neutralización de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 (\text{ac})$  y  $\text{HCl} (\text{ac})$
- (b) Conversión de dióxido de nitrógeno gaseoso en tetróxido de dinitrógeno gaseoso
- (c) Descomposición de carbonato de calcio sólido en óxido de calcio sólido y dióxido de carbono gaseoso.

**(III)** Calcula el trabajo realizado cuando se evapora en un recipiente abierto a la atmósfera  $1,00 \text{ mol}$  de agua líquida a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Supón que el vapor de agua se comporta idealmente y que la presión atmosférica se mantiene constante e igual a  $1,00 \text{ atm}$  durante la evaporación.

**R:** (I) (a) Sí; (b) Sí, hacia el sistema; (c)  $\Delta U = 0$ . (II) (a)  $\Delta n_{\text{gas}} = 0 \Rightarrow$  no hay trabajo  $p$ - $V$ ; (b)  $\Delta n_{\text{gas}} = -1 \Rightarrow$  hay trabajo  $p$ - $V$  sobre el sistema; (c)  $\Delta n_{\text{gas}} = +1 \Rightarrow$  hay trabajo  $p$ - $V$  sobre los alrededores; (III)  $-3,1 \text{ kJ}$ .

**Ejercicio 49.** En el metabolismo de la glucosa,  $C_6H_{12}O_6$ , se obtienen  $CO_2(g)$  y  $H_2O(l)$  como productos. El calor liberado en el proceso se transforma en trabajo útil con un rendimiento del 70 %. Calcula la masa de glucosa metabolizada por una persona de 58,0 kg que sube a una montaña de 1450 m de altura. Supón que el trabajo realizado al subir es aproximadamente cuatro veces el necesario para simplemente elevar 58,0 kg desde 0 hasta 1450 m de altura.

Datos:  $\Delta_f H^\circ$  (298,15 K) de  $C_6H_{12}O_6(s)$ ,  $CO_2(g)$  y  $H_2O(l)$ , valen (expresadas en  $kJ\ mol^{-1}$ ): -1273,3, -393,5 y -285,8, respectivamente.

R: 303 g de glucosa.

**Ejercicio 50.** La determinación del tiempo necesario para cocinar alimentos en un horno de microondas depende de varios factores, siendo uno de ellos el calor específico. Calcula el tiempo aproximado que se necesita para calentar una taza (250 mL) de caldo de gallina desde 4 °C (una temperatura habitual ni bien lo sacas de la heladera) hasta 50 °C en un horno de microondas de 700 W. Supón que la densidad del caldo es aproximadamente  $1\ g\ mL^{-1}$  y su calor específico es aproximadamente  $4,2\ J\ g^{-1}\ ^\circ C^{-1}$ . ( $1\ W = 1\ Joule\ s^{-1}$ ).

R: 69 s.

**Ejercicio 51.** Considera la reacción siguiente:



Dados los datos siguientes a 298,15 K:

	$H_2$	$CO_2$	$H_2O$	$CO$
$\Delta_f H^\circ / kJ\ mol^{-1}$	0	-393,5	-241,8	-110,5
$S^\circ / J\ K^{-1}\ mol^{-1}$	130,5	213,8	188,7	197,9

- (a) Calcula  $\Delta_r G^\circ$  a 298,15 K;  
 (b) Suponiendo que  $\Delta_r H^\circ$  y  $\Delta_r S^\circ$  son independientes de  $T$ , estima a partir de qué temperatura la reacción tal como fue representada en la ecuación química anterior será espontánea;  
 (c) Bajo la misma suposición que en (ii), estima el valor de  $\Delta_r G^\circ$  a 1200 K;  
 (d) Sabiendo que  $\Delta_r H^\circ$  y  $\Delta_r S^\circ$  a 1200 K valen, respectivamente:  $32,93\ kJ\ mol^{-1}$  y  $29,6\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ , calcula  $\Delta_r G^\circ$  a 1200 K y analiza la diferencia de este valor con tu estimación del ítem (c).  
 (e) A partir de los datos a 1200 K, vuelve a estimar la temperatura mínima a la que la reacción será espontánea. ¿Difiere tu resultado del obtenido en (b)? En caso afirmativo, ¿cuál de los dos consideras que es el más adecuado?

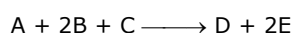
R: (a)  $28,6\ kJ\ mol^{-1}$ ; (b) será espontánea por encima de 974 K; (c)  $-9,56\ kJ\ mol^{-1}$ ; (d) el valor preciso a 1200 K es sólo un 27% del estimado en (c), lo cual muestra que la suposición realizada en (b) es razonable sólo para intervalos de temperatura pequeños; (e) 1112 K, el cual es un valor más adecuado que el estimado en (b) porque la aproximación efectuada sobre  $\Delta_r H^\circ$  y  $\Delta_r S^\circ$  se aplica sobre un intervalo de  $T$  menor.

**Ejercicio 52.** Utilizando los datos tabulados a continuación, discute la posibilidad termodinámica de sintetizar eteno a 298,15 K,

- (a) Por reacción de etino con hidrógeno.  
 (b) Por disociación de etano en eteno e hidrógeno.  
 (c) Discute también, en cada caso, si algún cambio en la temperatura puede resultar ventajoso.  
 (d) ¿Qué signo esperas para  $\Delta_r S^\circ$  (298,15 K) en cada caso?

$T = 298,15\ K$	$\Delta_r G^\circ / kJ\ mol^{-1}$	$\Delta_r H^\circ / kJ\ mol^{-1}$
$C_2H_6\ (g)$	-32,9	-84,7
$C_2H_2\ (g)$	209,2	226,7
$C_2H_4\ (g)$	68,1	52,3

**Ejercicio 53.** Para una reacción que representaremos como:



se obtuvieron los siguientes datos experimentales, a una temperatura de 25 °C:

Experimento N°	Concentraciones molares iniciales			Velocidad inicial de formación de D / mol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
	A	B	C	
I	0,020	0,020	0,020	0,020
II	0,020	0,010	0,020	0,020
III	0,040	0,050	0,020	0,080
IV	0,020	0,040	0,010	0,010

- (a) Determina la ley de velocidad experimental para la reacción.  
 (b) Calcula la velocidad de formación de E (en mol L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) en el experimento II.  
 (c) Calcula la velocidad de desaparición de B (en mol L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) en el experimento III.

R: (a)  $v = 250 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1} [\text{A}]^2[\text{C}]$ ; (b)  $0,040 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ; (c)  $0,160 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

**Ejercicio 54.** El <sup>64</sup>Cu emite radiaciones beta con un tiempo de semidesintegración de 12,8 h (es un proceso de primer orden). Se recibe en un laboratorio una muestra de dicho isótopo con una actividad dada, al efecto de realizar un experimento. Si para llevar a cabo la experiencia la actividad no puede ser menor al 2% de la inicial, ¿en cuánto tiempo se debe completar dicha experiencia?

R: Se debe completar antes de transcurridas 72,24 h

**Ejercicio 55.**

- (a) Una reacción tiene a 400 °C una constante de velocidad  $k = 0,0232 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y a 508 °C dicha constante vale  $k = 0,95 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Estima el valor de la energía de activación de la reacción en el ámbito de temperaturas indicado y el factor preexponencial de Arrhenius.  
 (b) Una reacción tiene a 80 °C una energía de activación de  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  y una velocidad de  $1,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . ¿Cuál sería su velocidad si por acción de un catalizador su energía de activación se redujera a 1/3 de su valor original?

R: (a)  $E_a = 150 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $A = 1,01 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; (b)  $1,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**Ejercicio 56.** Se disolvió una muestra de 0,25 mol de nitrato de amonio cristalino en 500 mL de agua pura a 21,0 °C. A medida que el soluto se disolvía, la temperatura de la solución disminuyó hasta un valor mínimo de 18,0 °C. Si la solución tenía una densidad de 1,00 g/mL y una capacidad calorífica específica de  $4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , estima el valor de la entalpía de disolución del nitrato de amonio.

R: 25,1 kJ/mol.

**Ejercicio 57.** La determinación de la constante de una bomba calorimétrica adiabática se realiza habitualmente a partir de medidas del trabajo eléctrico necesario para producir un incremento de temperatura dado de la bomba (una forma alternativa se indica, por ejemplo, en el Ej. 12 de la guía principal de ejercitación de la Serie 3-Nivel 2). Si se hizo circular una corriente de 1,00 A durante 5,00 min a través de una resistencia de 100 Ω, registrándose un aumento de temperatura de 5,00 °C, ¿cuál es el valor de la constante del calorímetro?

R: 6,00 kJ/K.

**Ejercicio 58.** Como parte del proceso de producción de yogur en una industria láctea, se bombean 3000 kg/h de yogur líquido a 30 °C a un intercambiador de calor, donde su temperatura se eleva hasta 70 °C. El agua caliente usada para el calentamiento entra en el intercambiador a 95 °C y sale a 85 °C, estando separadas las corrientes de agua y yogur por tubos a través de los cuales se transfiere el calor. Determina el flujo de agua (en kg/h) necesario para mantener este proceso, suponiendo constantes las capacidades caloríficas del yogur y del agua, cuyos valores respectivos son  $4,060 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y  $4,184 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

R: 11644 kg/h.

**Ejercicio 59.** Una sustancia Q se isomeriza produciendo la sustancia P, es decir  $Q \rightarrow P$ . Esta reacción es endotérmica y tiene lugar espontáneamente a una dada temperatura constante. Esta información implica que (elige la opción que consideres correcta):

- (a)  $\Delta G > 0$ ; (b) P tiene una estructura menos ordenada que Q; (c) la reacción es bastante rápida a esta temperatura; (d)  $\Delta H < 0$ ; (e)  $\Delta S_{\text{sist}} < 0$ .

**Ejercicio 60.**

(I) Predice los signos de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$  para los sistemas donde ocurren los siguientes procesos a 1 atm:

- (a) Fusión del amoníaco a  $-60\text{ }^\circ\text{C}$
- (b) Fusión del amoníaco a  $-77,7\text{ }^\circ\text{C}$
- (c) Fusión del amoníaco a  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ . (El punto de fusión normal del amoníaco es  $-77,7\text{ }^\circ\text{C}$ ).

(II) Considera los siguientes hechos: el agua se congela espontáneamente a  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm, y el hielo tiene una estructura más ordenada que el agua líquida. Explica cómo un proceso espontáneo puede llevar a una disminución de entropía.

**Ejercicio 61.** Se tienen los datos siguientes para la reacción entre hidrógeno y óxido nítrico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ :



Experimento N°	Concentraciones molares iniciales		Velocidad inicial / $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
	H <sub>2</sub>	NO	
1	0,010	0,025	$2,4 \times 10^{-6}$
2	0,0050	0,025	$1,2 \times 10^{-6}$
3	0,010	0,0125	$0,60 \times 10^{-6}$

- (a) Determina la ley de velocidad experimental para la reacción.
- (b) Calcula la constante de velocidad de la reacción.

R: (a) y (b)  $v = 0,38\text{ L}^2\text{ mol}^{-2}\text{ s}^{-1} [\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ .

**Ejercicio 62.** La descomposición del  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  es una reacción de primer orden. A  $730\text{ }^\circ\text{C}$ , la vida media de la reacción es de  $3,58 \times 10^3\text{ min}$ . Si la presión inicial del  $\text{N}_2\text{O}$  es  $2,10\text{ atm}$  a  $730\text{ }^\circ\text{C}$ , calcula la presión total del sistema gaseoso después de una vida media. Supón que el volumen permanece constante.

R:  $2,63\text{ atm}$ .

**Ejercicio 63.** Un compuesto X experimenta dos reacciones *simultáneas* de primer orden, como sigue:  $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ , cuya constante de velocidad es  $k_1$  y  $\text{X} \rightarrow \text{Z}$ , cuya constante de velocidad es  $k_2$ . La relación  $k_1/k_2$  a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  vale  $8,0$ . ¿Cuánto valdrá la relación a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ? Supón que el factor preexponencial de Arrhenius de ambas reacciones tiene el mismo valor.

R:  $3,11$ .

**Ejercicio 64.** La reacción  $\text{A} \rightarrow \text{productos}$  es de primer orden en A. Inicialmente,  $[\text{A}] = 0,800\text{ mol/L}$  y transcurridos  $54\text{ min}$ ,  $[\text{A}] = 0,100\text{ mol/L}$ .

- (a) ¿Para qué tiempo es  $[\text{A}] = 0,025\text{ mol/L}$ ?
- (b) ¿Cuál es la velocidad de la reacción cuando  $[\text{A}] = 0,025\text{ mol/L}$ ?

R: (a)  $90\text{ min}$ ; (b)  $9,63 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}\text{ min}^{-1}$ .

**Ejercicio 65.** Para la reacción  $\text{A} \rightarrow 2\text{B} + \text{C}$  se obtuvieron los datos siguientes de  $[\text{A}]$  en función del tiempo:  $t = 0\text{ min}$ ,  $[\text{A}] = 0,80\text{ mol/L}$ ;  $t = 8\text{ min}$ ,  $[\text{A}] = 0,60\text{ mol/L}$ ;  $t = 24\text{ min}$ ,  $[\text{A}] = 0,35\text{ mol/L}$ ;  $t = 40\text{ min}$ ,  $[\text{A}] = 0,20\text{ mol/L}$ .

- (a) ¿Cuál es el orden de reacción?
- (b) ¿Cuál es el valor de  $k$ ?
- (c) ¿Cuál es la velocidad de formación de B a los  $30\text{ min}$ ?

R: (a)  $1$ ; (b)  $0,035\text{ min}^{-1}$ ; (c)  $0,02\text{ mol L}^{-1}\text{ min}^{-1}$ .

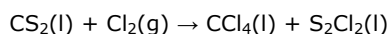
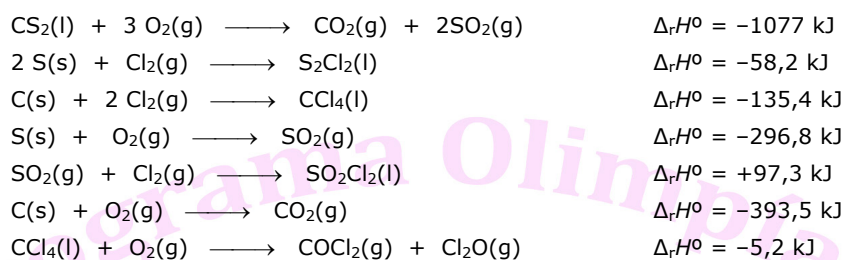
**Ejercicio 66.** Cuando se preparan soluciones de solutos que liberan calor al disolverse hay que tomar precauciones. El calor de disolución del NaOH es  $-44,5\text{ kJ/mol}$  de NaOH. ¿Qué temperatura se alcanzaría como máximo al preparar  $500\text{ mL}$  de  $\text{NaOH}(\text{aq})\ 7,00\text{ mol/L}$  utilizando agua a  $21\text{ }^\circ\text{C}$ ? (para la solución así preparada,  $\rho = 1,08\text{ g/mL}$ ,  $C_p = 4,00\text{ J g}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).

R: 93,1 °C.

**Ejercicio 67.** El calor de neutralización de HCl(aq) y NaOH(aq) es -55,84 kJ/mol de H<sub>2</sub>O formada. Si se añaden 50,00 mL de NaOH 1,05 mol/L a 25,00 mL de HCl 1,86 mol/L, estando ambas soluciones inicialmente a 24,72 °C, ¿cuál será la temperatura final? (para la solución final,  $\rho = 1,02 \text{ g/mL}$ ,  $C_p = 3,98 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$ ; considera despreciables los calores de dilución).

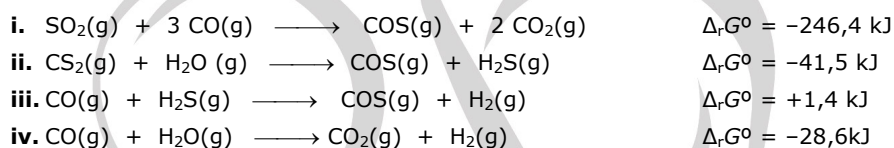
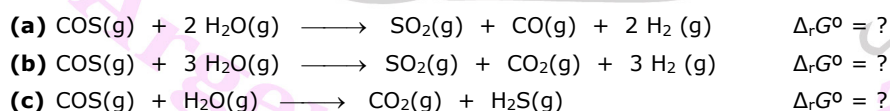
R: 33,25 °C.

**Ejercicio 68.** El CCl<sub>4</sub> es un disolvente industrial importante que se prepara mediante la reacción que se representa por la ecuación no balanceada siguiente:

Calcula  $\Delta_r H^\circ$  a partir de los datos siguientes:

R: -283,5 kJ.

**Ejercicio 69.** Las siguientes variaciones de energía de Gibbs estándar se dan a 25 °C:

Combina las ecuaciones anteriores para obtener  $\Delta_r G^\circ$  de las reacciones siguientes:

¿Cuál de las reacciones (a), (b) y (c) es espontánea en sentido directo cuando reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar?

R: (c).

**Ejercicio 70.** La tabla siguiente muestra la entalpía y energía de Gibbs de formación estándar de tres óxidos metálicos diferentes a 25 °C:

	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
<b>PbO (rojo)</b>	-219,0	-188,9
<b>Ag<sub>2</sub>O</b>	-31,05	-11,20
<b>ZnO</b>	-348,3	-318,3

- (a) ¿Cuál de estos óxidos puede descomponerse más fácilmente en el metal libre y O<sub>2</sub>(g)?  
 (b) ¿A qué temperatura debe calentarse el óxido que se descompone más fácilmente para producir oxígeno a 1,00 bar de presión?

R: (a) Ag<sub>2</sub>O; (b) 193,1 °C.

**Ejercicio 71.** Considerar la tabla siguiente con información referida a los signos de funciones termodinámicas de cuatro procesos hipotéticos:

Proceso	$\Delta H$	$\Delta S$
I	+	+
II	+	-
III	-	-
IV	-	+

- (a) ¿Cuáles procesos son definitivamente espontáneos y cuáles son posiblemente espontáneos (dependiendo de las magnitudes) a presión y temperatura constantes?
- (b) ¿Cuál proceso se vuelve improbable a temperatura baja, pero llega a ser más probable a temperatura mayor (suponiendo que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son independientes de  $T$ )?
- (c) ¿Cuál proceso debe ser no espontáneo para cualquier valor de temperatura (suponiendo que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son independientes de  $T$ )?

**Ejercicio 72.** Un calorímetro determinado tiene una constante de 1610,8 J/°C. Cuando se lo emplea para estudiar la combustión cuantitativa de una muestra de 1,000 g de tantalio en polvo en exceso de oxígeno (que produce Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), se observa un aumento de temperatura de 3,577 °C. Calcular  $\Delta_f H^\circ_m$  del óxido de tantalio(V).

R: -2091 kJ/mol.

**Ejercicio 73.** Durante un experimento se disolvieron 5,30 g de cloruro de litio en 100 mL de agua, produciendo 105 g de una solución con una capacidad calorífica específica de 3,975 J g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>. La disolución ocasionó que la temperatura del sistema cambiara de 24,0 °C a una máxima de 35,0 °C. ¿Cuál es la entalpía molar estándar de solución del cloruro de litio?

R: -36,7 kJ/mol.

**Ejercicio 74.** ¿En cuál de los sistemas en proceso/reacción siguientes sería  $\Delta S_{\text{sist}} < 0$ ?

- (a)  $2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- (b)  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- (c)  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- (d)  $2 \text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
- (e) Ninguno de los procesos/reacciones anteriores.

**Ejercicio 75.** En la industria nuclear, los trabajadores utilizan como regla de oro que la radioactividad de cualquier muestra es inofensiva después de diez vidas medias (la desintegración radiactiva sigue una cinética de primer orden). Calcular la fracción de una muestra radiactiva que permanece después de este período.

R:  $9,8 \times 10^{-4}$

**Ejercicio 76.** El estroncio-90, un isótopo radiactivo, es uno de los productos principales de la explosión de una bomba atómica. Tiene una vida media de 28,1 años.

- (a) Calcula la constante de velocidad de primer orden para su desintegración nuclear.
- (b) Calcula el número de años que se requieren para que desaparezca el 99 % del <sup>90</sup>Sr.

R: (a) 0,0247 años<sup>-1</sup>; (b) 186 años.

**Ejercicio 77.** La energía de activación para la reacción  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$ , vale  $2,4 \times 10^2$  kJ/mol a 600 K. Calcula el porcentaje de incremento en la velocidad de 600 K a 606 K.

R: 60 %.

**Ejercicio 77.**

- (a) En un calorímetro de constante 20,90 JK<sup>-1</sup> se tienen 8,00 grs de agua a 20,00°C y se añaden 0,05 cm<sup>3</sup> de una solución de un ácido monoprótico X que contiene 8,00 moles de X por litro de la misma, a 20,00°C. Una vez hecha la dilución la temperatura final es de 20,14°C. Calcula el calor intercambiado en el proceso de dilución por mol de X a 20,00°C. Considera que la solución final es infinitamente diluida en X.
- (b) A continuación se agrega al calorímetro (conteniendo la solución diluida de X a 20,14°C) la cantidad necesaria (10,00 grs) de una solución diluida de NaOH termostatizada a 20,14°C para neutralizar el ácido X.

La reacción de neutralización incrementa la temperatura del sistema hasta 20,56°C. Calcula el calor de neutralización a 20,14°C por mol de X. Considera que la solución de NaOH es infinitamente diluida.

En todos los casos, considera que la capacidad calorífica de las soluciones diluidas es la del agua 4,18 J/gK.

**R:** (a) -19,01 kJ.mol<sup>-1</sup> ; (b) -100,95 kJ.mol<sup>-1</sup>

**Ejercicio 78.** El polvo de hornear contiene bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>), un sólido que al calentarse descompone según:



- (a) Predice el signo de  $\Delta S^\circ$ .  
 (b) A partir de las entropías absolutas de reactivos y productos calcula el valor de  $\Delta S^\circ$ .  
 (c) A partir de su percepción cotidiana sobre la estabilidad del NaHCO<sub>3</sub>, ¿qué signo esperas para  $\Delta H^\circ$ ?  
 (d) Calcula  $\Delta H^\circ$  a partir de los datos de formación de los compuestos intervinientes en la reacción.  
 (e) Calcula el  $\Delta G^\circ$  y decide si el bicarbonato de sodio es estable o no frente a la descomposición a 25°C y 1 atm.  
 (f) Predice a partir de qué temperatura será espontánea la descomposición del NaHCO<sub>3</sub>. ¿Qué suposición debes realizar para responder este ítem?

Datos:  $\Delta H_f^\circ(\text{NaHCO}_3, \text{s}) = -947,7 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{s}) = -1131 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,8 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $S^\circ(\text{NaHCO}_3, \text{s}) = 102,1 \text{ J/(mol.K)}$ ;  $S^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{s}) = 136,0 \text{ J/(mol.K)}$ ;  $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 188,7 \text{ J/(mol.K)}$ ;  $S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = 213,64 \text{ J/(mol.K)}$

**R:** (b) 334,1 J/(mol.K) ; (d) 129,1 kJ/mol ; (e) 29,5 kJ/mol ; (f) 386 K.

**Ejercicio 79.** Mediante tres experiencias, se obtuvieron los datos de velocidad a 298 K para la reacción de descomposición del ozono, según  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ .

	Experiencia 1	Experiencia 2	Experiencia 3
Presión parcial inicial de O <sub>3</sub> (Pa)	53,30	26,65	26,65
Presión parcial inicial de O <sub>2</sub> (Pa)	133,32	66,66	133,32
Velocidad Inicial (Pa.s <sup>-1</sup> )	1600,0	800,0	400,0

- (a) Determina la ley de velocidad de la reacción.  
 (b) Calcula el valor de k.  
 (c) Explica qué experiencia deberías realizar para poder calcular la energía de activación asociada a esta reacción.

**R:** (a)  $v = k(p_{\text{O}_3})^2(p_{\text{O}_2})^{-1}$ ; (b)  $k=75 \text{ s}^{-1}$ .

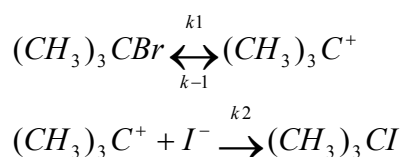
**Ejercicio 80.** Para la reacción:



Se midió la velocidad en las condiciones que se indican en la tabla:

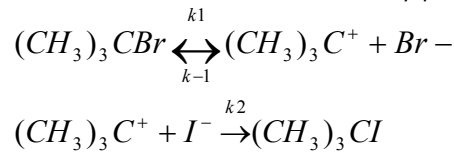
$[(\text{CH}_3)_3\text{Br}] / \text{M}$	$[\text{I}^-] / \text{M}$	$v / \text{M.s}^{-1}$
0,1	0,1	0,12
0,2	0,05	0,24
0,4	0,1	0,48

Interpreta los resultados anteriores en base al siguiente mecanismo:



**R:** En vista de los datos del problema, queda claro que la reacción es de orden 1 en el halogenuro de alquilo y de orden cero en el halogenuro entrante.

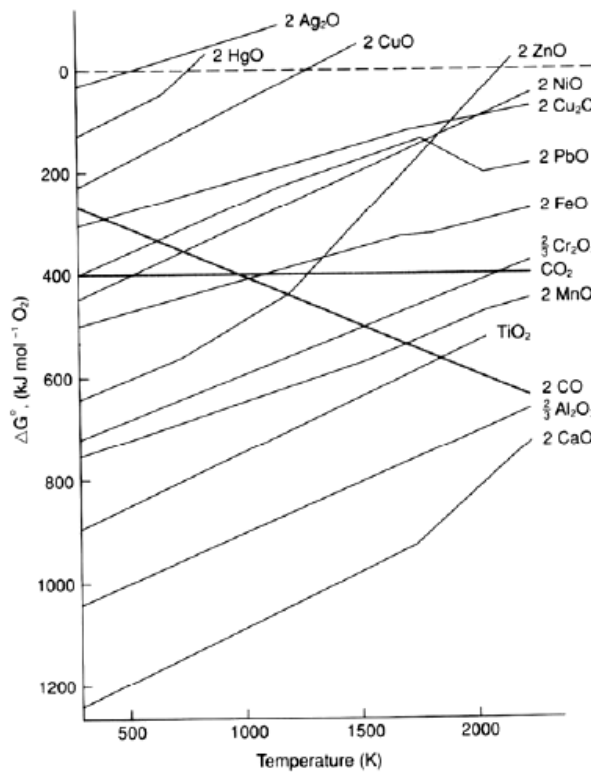
De ese modo, la velocidad de la reacción se puede escribir según  $v = k[(CH_3)_3CBr]$ . El mecanismo propuesto, es un típico mecanismo de reacción  $S_N1$ , con formación inicial de carbocatión y posterior entrada del ioduro, según:



Para analizar si el mecanismo es o no consistente con lo encontrado experimentalmente, es importante tener presente el concepto de que en los pasos elementales de un mecanismo dado, la velocidad de cada paso es descrita como producto de concentraciones de los reactivos, y el orden reacción para cada uno coincide con la molecularidad de los mismos.

De ese modo, si bien el mecanismo propuesto tiene varios pasos, si se realiza la suposición de que el *paso controlante* (es formalmente incorrecto llamarlo "paso lento") de la velocidad es el primero (esto es, que  $v_2 \gg v_1$ ), entonces la velocidad esencialmente está descrita por  $v_1$ , la cual se puede escribir como  $v_1 = k_1[(CH_3)_3CBr]$ , llegando a un resultado como el experimental.

**Ejercicio 81.** El siguiente diagrama contiene información sobre la dependencia con la temperatura de las energías libres de formación de algunos óxidos, expresadas por mol de oxígeno.



- ¿Por qué la dependencia funcional de la energía libre con la temperatura es una recta? ¿Qué información del sistema se obtiene a partir de la pendiente de cada recta y de la ordenada al origen de las mismas?
- ¿Por qué casi todas las curvas graficadas presentan pendiente positiva? ¿A qué se deben los quiebres que presentan algunas curvas? ¿Qué sucede con el CO y el CO<sub>2</sub>?
- En base a estos diagramas, indica qué óxidos y a qué temperaturas se descomponen espontáneamente con liberación de O<sub>2</sub>. ¿En qué rangos de temperaturas son estables las piezas metálicas expuestas a una atmósfera de O<sub>2</sub>?
- A partir de qué temperatura es espontánea la reducción de óxidos metálicos a metales empleando carbón (suponiendo que se oxida a CO).

**R:** (a) La pendiente de las rectas representa  $-\Delta S$  y la ordenada al origen  $\Delta H$ , debido a que  $G=H-TS$ . El hecho de que la dependencia funcional sea una recta implica que efectivamente es una buena aproximación suponer que tanto la entropía como la entalpía no dependen de la temperatura. (b)  $\Delta S < 0$  para la mayoría de los procesos (se consumen gases)



**Ejercicio 82.** El ión cromato ácido ( $\text{HCrO}_4^-$ ) se reduce en presencia de bisulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ) en medio ácido mediante la reacción:

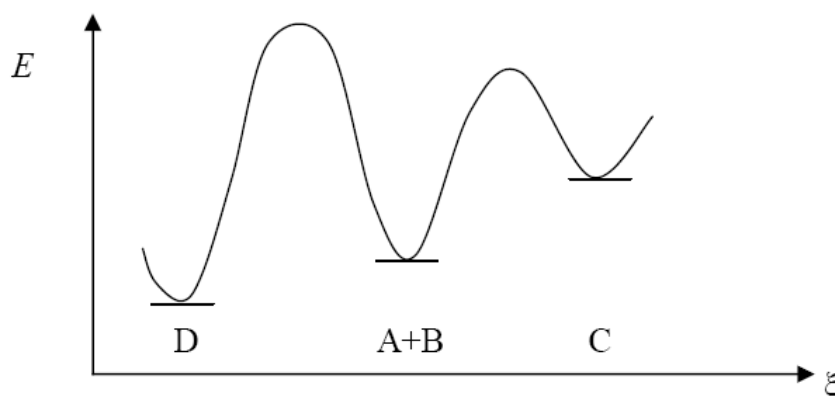


Esta reacción se lleva a cabo en exceso de bisulfito y a pH constante partiendo de  $\text{HCrO}_4^- 1 \times 10^{-4} \text{M}$  y  $\text{HSO}_3^- 0,1 \text{M}$ , observándose la descomposición del 50% del  $\text{HCrO}_4^-$  en 15 segundos a pH 5 y en 1500 segundos a pH 3.

- (a) Balancea la ecuación anterior.  
 (b) Sabiendo que la reacción es de orden 1 en  $\text{HCrO}_4^-$  y orden 2 en  $\text{HSO}_3^-$ , calcula el orden respecto a  $\text{H}^+$ .  
 (c) ¿Cuál es el orden total de la reacción y cuánto vale su constante de velocidad? ¿Depende esta constante del pH?  
 (d) ¿A qué tiempos se obtendrá una concentración de  $\text{HCrO}_4^- 1,25 \times 10^{-5} \text{M}$  a pH 5 y a pH 3 en las condiciones dadas más arriba?

**R:** (b) orden -1; (c)  $k = 2,31 \times 10^{-5} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ; (d)  $t = 45 \text{seg}$  a pH 5 y  $t = 4500 \text{seg}$  a pH 3.

**Ejercicio 83.** La reacción entre A y B puede dar dos productos alternativos: C o D. Un gráfico posible de Energía Potencial (E) en función de coordenada de reacción ( $\xi$ ) podría tener el siguiente aspecto:



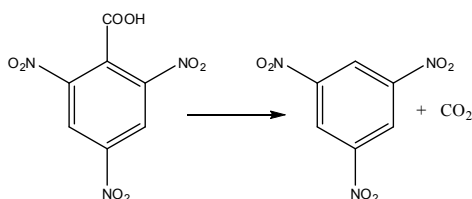
- (a) ¿Qué producto se forma preferencialmente a corto plazo?  
 (b) ¿Qué se forma mayoritariamente a tiempo infinito?  
 (c) ¿Cómo varía la relación de productos en los puntos anteriores con el aumento de la temperatura?

**Ejercicio 84.** Discute el efecto de la temperatura sobre la espontaneidad de las siguientes reacciones:

Reacción	$\Delta H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Al}(\text{s}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	851,5	38,5
$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})^* \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	-50,6	331,5
$\text{SO}_3(\text{g})^* \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})^* + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	98,9	93,9
$2\text{PbO}(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{PbS}(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g})$	830,8	168,0
$\text{CO}(\text{g})^* \rightarrow \text{C}(\text{gr}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	110,5	89,4

Para las moléculas marcadas con \*, determina a su vez su distribución electrónica en base a la Lewis y EV.

**Ejercicio 85.** El ácido trinitrobenzoico se descarboxila en solvente orgánico a  $80^\circ\text{C}$  según la siguiente reacción:



La reacción es de primer orden y la constante de velocidad vale  $2,77 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ .

- (a) ¿Cuánto tiempo será necesario para que se descomponga el 10, 20 y 50% del ácido?  
 (b) Si la reacción fuese de orden 2, ¿podría resolver el problema con los datos presentados (sólo el valor de la constante de velocidad)?

Dato:  $[A] = [A]_0 e^{-k.t}$

R: (a) 10 hrs 34 min; 22 hrs 23 min; 69 hrs 31 min respectivamente.

**Ejercicio 86.** Para la reacción de formación de HI a partir de H<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> la constante de velocidad a distintas temperaturas vale:

T / °C	360	394	437	465
k / seg <sup>-1</sup>	$1,31 \times 10^{-3}$	$6,68 \times 10^{-3}$	$4,69 \times 10^{-2}$	$1,39 \times 10^{-1}$

- (a) ¿Cuánto vale la energía de activación para la formación de HI?  
 (b) La energía de formación de HI vale  $12,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Calcule la energía de activación de la reacción opuesta.  
 (c) Grafique esquemáticamente la energía potencial en función de la coordenada de reacción e identifique la entalpía de los reactivos y de los productos y la energía de activación de las reacciones directa e inversa. Si se cataliza la reacción, ¿cómo se altera cualitativamente la curva de energía potencial?

R: (a)  $173,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; (b)  $160,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Ejercicio 87.**

- (a) ¿Qué cantidad de calor hay que entregar a 15 g de hielo a 0°C para fundirlos a presión constante? Utiliza los datos de tabla que consideres necesarios.  
 (b) ¿Cuánto calor será necesario entregar para llevar un mol de hielo desde -5°C hasta vapor a 105 °C? (Sugerencia: considera los cambios de fase). ¿El error cometido por no considerar los cambios de fase será por exceso o por defecto? Justifica.  
 (c) En un recipiente adiabático ideal se tienen 15 g de hielo a -10 °C. Si se agregan 30 g de agua líquida y la temperatura final del sistema es de 3°C, ¿qué temperatura tenía el agua agregada? ¿Es necesario indicar que el proceso se realiza a presión constante? Justifica.

R: (a) 5,01 kJ; (b) 54,56 kJ; (c) 46,9°C

**Ejercicio 88.**

- (a) En un recipiente adiabático conteniendo 100 g de agua a 23,2 °C se agregan 51,5 g de un metal a 99,8 °C. La temperatura final del sistema fue de 26,7 °C. Identifica el metal en cuestión sabiendo que  $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ J/(g K)}$  (Sugerencia: utiliza la ley de Dulong y Petit que dice que la capacidad calorífica de todos los metales es del orden de  $24,7 \text{ J/K mol}$ ).  
 (b) Explica cómo utilizarías la ley de Dulong y Petit para estimar el calor específico de una aleación de estaño y cinc que contiene 80% en peso de estaño.

R: (a) Cu ( $M_r = 63,5 \text{ gr.mol}^{-1}$ ); (b)  $C_p(\text{aleación}) = 0,24 \text{ J/(K.g)}$

**Ejercicio 89.** Una muestra de naftaleno sólido, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, que pesa 0,6037 g se quemó con O<sub>2</sub>(g) estequiométrico bajo presión en un calorímetro de volumen constante para dar CO<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>O(l). La temperatura del calorímetro era próxima a 25°C, pero aumentó exactamente 2,270°C por efecto del calor liberado por la combustión. A partir del calentamiento eléctrico del calorímetro y de su contenido, se encontró que la capacidad calorífica era  $10,69 \text{ kJ.K}^{-1}$ .

- (a) ¿Cuál es, a partir de estas medidas, el valor de  $\Delta E$  para la combustión de 1 mol de naftaleno?  
 (b) ¿Cuál es el valor de  $\Delta H^0$  de combustión?

R: (a)  $\Delta E = -5151 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; (b)  $\Delta H^0_c = -5156 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Ejercicio 90.** Calcula la entropía de vaporización de los siguientes líquidos a sus temperaturas normales de ebullición:

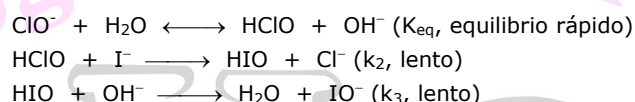
Compuesto	T <sub>eb</sub> / K	ΔH <sub>vap</sub> / kJ.mol <sup>-1</sup>
Cl <sub>2</sub>	238	20.4
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	353	30.7
CHCl <sub>3</sub>	334	29.4
PbCl <sub>2</sub>	1145	104
H <sub>2</sub> O	373	40.7
EtOH	351	38.6

Las observaciones de que para la mayoría de los líquidos  $\Delta S_{\text{vap}} = 88 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  se denomina **Regla de Trouton**. Analiza si alguno de los compuestos de la tabla anterior presenta desviaciones significativas de la **Regla de Trouton**, y justifica este hecho con argumentos moleculares cualitativos.

**R:** H<sub>2</sub>O y EtOH se desvían apreciablemente de la Regla de Trouton, debido a las interacciones puentes de hidrógeno presentes en las fases líquidas de dichas especies.

**Ejercicio 91.** La reacción  $\text{ClO}^- + \text{I}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{IO}^-$  sigue la ley de velocidad  $v = k'[\text{I}^-][\text{ClO}^-]$ , pero  $k'$  es una función de la concentración de iones hidróxido. Para concentraciones de hidróxido de 1,00M, 0,50M y 0,25M,  $k'$  es igual a 61, 120 y 230 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> respectivamente, a 25°C.

- (a) ¿Cuál es el orden de reacción respecto al ion hidróxido?  
 (b) El siguiente mecanismo, ¿concorda con la ley de velocidad encontrada anteriormente?



**R:** (a) orden -1; (b) el mecanismo es consistente.

**Ejercicio 92.** Se sintetizó Urea a partir amonio y tiocianato, según:



Se analizó la cinética de formación de la misma por el método de velocidades iniciales. A continuación se presentan algunos valores obtenidos:

Experimento	T / K	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] / M	[OCN <sup>-</sup> ] / M	v <sub>0</sub> / M.seg <sup>-1</sup>
1	298	0,1	0,2	5,0×10 <sup>-6</sup>
2	298	0,05	0,2	2,5×10 <sup>-6</sup>
3	298	0,05	0,4	5,0×10 <sup>-6</sup>
4	340	0,1	0,2	5,0×10 <sup>-4</sup>

- (a) Determina el orden de reacción en cada reactivo y el orden de reacción global.  
 (b) Calcula la constante de velocidad del proceso, a 298K.  
 (c) Calcula la Energía de Activación de la reacción.  
 (d) El ΔH de la reacción es de 60 kJ.mol<sup>-1</sup>. Esquematiza el gráfico de Energía Potencial vs Coordenada de Reacción e indica en el mismo los valores de E<sub>act</sub> y ΔH.

**R:** (a) Orden 1 en ambos reactivos.  $v = k[\text{OCN}^-]^1[\text{NH}_4^+]^1$ . (b)  $k = 2,5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$ . (c) E<sub>act</sub> = 92,3 kJ.mol<sup>-1</sup>

**Ejercicio 93.** El titanio se encuentra en la naturaleza como el mineral rutilo, TiO<sub>2</sub>. Una forma de extraer el metal consiste en reducir el óxido por calentamiento en presencia de carbono según la siguiente reacción:



- (a) Calcula ΔH° y ΔU° para esta reacción por mol de Ti(s).  
 (b) La variación de entropía para la reacción es + 322 J/K.mol. ¿Podrías haber predicho el signo?  
 (c) Calcula el ΔG° de reacción a 298 K y halla la temperatura a partir de la cual la reacción comienza a ser espontánea (considera que ΔH y ΔS no varían con la temperatura).  
 (d) Teniendo en cuenta que el TiO<sub>2</sub> funde a 2500°C, cómo esperas que cambie el valor de ΔS para temperaturas mayores a 2500°C?

**R:** (a)  $\Delta H^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{TiO}_2, \text{s}) = 722 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - (\Delta n)RT = \Delta H^\circ - 2RT = 717,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (c)  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 62,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La reacción es espontánea por encima de  $T = 2242,4 \text{ K}$ .

**Ejercicio 94.** Determina si las siguientes afirmaciones son Verdaderas o Falsas, justificando clara y brevemente tu respuesta:

- (a) El tiempo de vida media para una reacción de orden 1 depende de cómo esté definida la estequiometría de ésta, puesto que  $t_{1/2} = \ln(2) / ak$ , y de ese modo el tiempo de vida media para la reacción  $A \rightarrow b B$  vale el doble que el de la misma reacción escrita de la siguiente manera (2a)  $A \rightarrow (2b) B$ .
- (b) A la hora de realizar estructuras de Lewis para moléculas de elementos representativos, es importante tener en cuenta que la estructura de resonancia que aporta mayor peso al enlace es aquella que lleva la carga formal del átomo central a cero.
- (c) En una reacción que procede con un mecanismo elemental  $A \rightarrow B$ , el perfil de energía potencial en función de la coordenada de reacción alcanza un máximo, atribuible a un intermediario del proceso.
- (d)  $\Delta G$  es un buen criterio para determinar la espontaneidad de la descomposición del  $\text{N}_2\text{O}_4$  (según  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ ) a temperatura ambiente, si dicho proceso se realiza dentro de un recipiente cerrado de volumen fijo.
- (e) Las reacciones termoleculares raramente poseen mecanismos de reacción que involucren un sólo paso elemental.

**R:** (a) **Falso.** Si bien "a" cambia de acuerdo a cómo se escribe la estequiometría, TAMBIÉN la constante de velocidad depende de cómo se escribe la misma (lo mismo sucede con la constante de equilibrio de una reacción), de tal manera que el factor  $ak$  es constante, y el tiempo de vida media es independiente de cómo se definió la estequiometría del sistema en estudio. (b) **Falso.** Eso es cierto en estructuras de Lewis con átomos centrales que se encuentran por debajo del segundo período de la tabla periódica (azufre, fósforo, etc). Para átomos del segundo período (Nitrógeno, Carbono, Oxígeno, etc), la estructura de Lewis que mejor describe el enlace es aquella en la que se completa el octeto. (c) **Falso.** El máximo corresponde al Estado de Transición o Complejo Activado, no a un intermediario. (d) **Falso.**  $\Delta G$  es criterio de espontaneidad de un proceso químico siempre y cuando el mismo se lleve a cabo a temperatura y presión constante. En este caso, el proceso se lleva a cabo a volumen constante, por lo que el valor de  $\Delta G$  no puede emplearse como criterio de espontaneidad. (e) **Verdadero.** Es muy poco probable que una reacción termolecular posea un mecanismo de un solo paso elemental, puesto que este paso implicaría la colisión concertada de tres moléculas de reactivos al mismo momento, lo cual es altamente improbable.

**Ejercicio 95.** El  $\text{NH}_3$  se descompone por calentamiento a 1100K mediante el pasaje de electricidad a través de un alambre de tungsteno. Experimentalmente se encuentra que cuando la presión inicial es 50 hPa, después de 200 s el contenido de amoníaco decrece 3600 Pa y luego de transcurridos 400 segundos más de reacción, el contenido desciende 7200 Pa. ¿Cuál es el orden de reacción con respecto a amoníaco?

**R:** Orden Cero

**Ejercicio 96.** Elija la o las respuestas correctas que expliquen cómo la presencia de un catalizador altera el mecanismo de una reacción:

- (a) Un catalizador introduce, por lo menos, un paso elemental al mecanismo por el cual ocurre la reacción. El efecto neto a una dada temperatura es producir una disminución de la energía de activación de la reacción.
- (b) Aumenta la constante de velocidad de la reacción directa.
- (c) Hace a la reacción más espontánea.

**R:** (a) V; (b) F; (c) F.

**Ejercicio 97.** La combustión completa de la glucosa ocurre mediante la siguiente reacción:

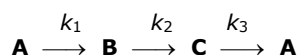


- (a) Sabiendo que a presión constante la reacción anterior tiene un cambio de entalpía estándar asociado de  $-2800 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcular  $\Delta H_f^\circ(\text{glucosa})$ .
- (b) Si el proceso se realiza a volumen constante, ¿el calor liberado será mayor, menor o igual que el producido a presión constante?

**Datos:**  $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f(\text{CO}_2, \text{g}) = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$

**R:** (a)  $\Delta H_f(\text{glucosa}) = -1274 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; (b) igual.

**Ejercicio 98.** En fase gaseosa a 70 °C, las sustancias **A**, **B** y **C** sufren reacciones de acuerdo con el esquema siguiente:



donde las constantes de velocidad tienen los siguientes valores:  $k_1 = 0,02 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,005 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_3 = 0,002 \text{ s}^{-1}$ . Inicialmente ( $t = 0$ ), las presiones parciales de **A**, **B** y **C** son  $2,00 \times 10^4 \text{ Pa}$ ,  $1,00 \times 10^4 \text{ Pa}$  y  $0,50 \times 10^4 \text{ Pa}$ , respectivamente. A partir de un cierto tiempo,  $t = \infty$ , se observa que las concentraciones de estos gases no varían más.

- (a) Calcula la concentración inicial de **A** (expresada en mol/L),  $[A]_0$ .  
 (b) Determina la presión total en el sistema (expresada en Pa),  $p_\infty$ , una vez que las concentraciones de **A**, **B** y **C** alcanzan valores constantes.  
 (c) ¿Qué valor no depende de la composición inicial de la mezcla? Indícalo escribiendo una X en el casillero que consideres adecuado:

(i)  $[A]_\infty$   (iii)  $[A]_\infty + [B]_\infty$

(ii)  $[A]_\infty/[B]_\infty$   (iv)  $[A]_\infty - [B]_\infty$

- (d) La primera reacción libera 34 kJ/mol como calor mientras que la segunda reacción absorbe energía por un valor de 22 kJ/mol. ¿Cuánta energía se absorbe o libera como calor en la tercera reacción?

A  $t = \infty$ , la velocidad de formación de cada sustancia es igual a su velocidad de consumo. Es decir:  $k_1 p_{\infty,A} = k_2 p_{\infty,B} = k_3 p_{\infty,C}$ , donde  $p_{\infty,i}$  es la presión parcial de cada gas **i** a  $t = \infty$ .

- (e) Calcula la relación  $p_{0,A}/p_{\infty,A}$ .

**Ejercicio 99.** En una solución "ideal" de dos líquidos A y B miscibles entre sí, los volúmenes son aditivos (es decir, el volumen de solución es exactamente la suma de los volúmenes de A y de B empleados para prepararla). Indica con una cruz en los lugares adecuados la/s opción/es que consideres que brinda/n una interpretación molecular para este hecho:

- Las energías de interacción intermolecular A-A, B-B y A-B son todas insignificantes y puede considerárselas iguales a cero.  
 Las energías de interacción intermolecular A-A, A-B y B-B son apreciables y similares en magnitud entre sí.  
 Las energías de interacción intermolecular A-A y B-B son apreciables y distintas entre sí, pero las A-B son insignificantes y puede considerárselas iguales a cero.  
 Las energías de interacción intermolecular A-A y B-B son apreciables y similares entre sí, pero las A-B son insignificantes y puede considerárselas iguales a cero.

En base a lo razonado anteriormente, ¿cuál o cuáles de los siguientes pares de líquidos podrían generar una solución aproximadamente "ideal"? Indica con una cruz en los lugares adecuados la/s opción/es que consideres adecuadas:

- octano y nonano;  agua y 2-propanol;  acetona y cloroformo

**Ejercicio 100.** La siguiente tabla, construida a  $T=298\text{K}$ , muestra valores de  $\Delta_f G^\circ$ ,  $\Delta_f H^\circ$  y  $S^\circ$  (ino  $\Delta S_f^\circ!$ ) para diferentes compuestos. Completa los valores faltantes en la misma empleando únicamente los valores dados como dato.

Compuesto	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ. mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ. mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
<b>SO<sub>2</sub>(g)</b>	-300,0	-297,1	247,5
<b>SO<sub>3</sub>(g)</b>	-370,3	-395,4	
<b>SO<sub>3</sub>(l)</b>		-438,1	121,3
<b>O<sub>2</sub>(g)</b>			205,0

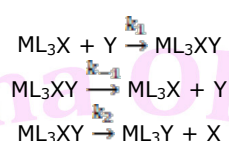
**Ejercicio 101.** Se estudió la descomposición térmica del HI (en I<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) a diferentes concentraciones iniciales de HI y diferentes temperaturas. Los resultados que se presentan a continuación muestran el valor de los tiempos de vida media para la descomposición en las diferentes condiciones:

T / °C	[HI] <sub>0</sub> / M	τ <sub>1/2</sub> / min
427	0,1	59
427	0,08	73
508	0,1	4,2
508	0,08	5,25

A partir de estos datos, calcula:

- El orden de reacción en HI.
- La constante de velocidad a 427°C y a 508°C.
- La energía de activación del proceso.
- El tiempo necesario para que se descomponga el 90% cuando la concentración inicial es 0,02M a 400°C.

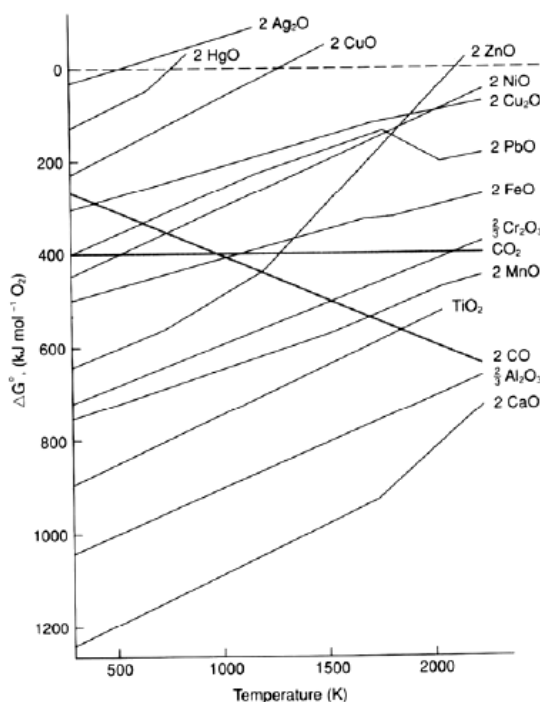
**Ejercicio 102.** La cinética de sustitución de ligandos en complejos cuadrado planos procede mediante el siguiente mecanismo de reacción (sustitución de ligandos asociativa):



En este esquema, M es un metal, y tanto L<sub>3</sub> como X e Y son moléculas unidas al metal, formando un "compuesto de coordinación" o "complejo".

- Determina la ecuación estequiométrica de la reacción.
- Indica en el mecanismo anterior qué especies son los reactivos, intermediarios, y productos.
- Encuentra la Ley de velocidad asociada a dicho mecanismo. Si realizas alguna suposición, aclárala. Determina el orden de reacción en cada uno de los reactivos.

**Ejercicio 103.** El siguiente diagrama contiene información sobre la dependencia con la temperatura de las energías libres de formación de algunos óxidos, expresadas por mol de oxígeno:



En base al análisis del mismo, analiza la veracidad de las siguientes afirmaciones:

- El óxido de plata se descompone generando plata metálica cerca de los 500K.
- Puede reducirse CaO empleando carbón a cualquier temperatura presentada en el diagrama.

- (c) La recta correspondiente al  $\text{CO}_2$  es prácticamente horizontal debido a que para el proceso estudiado  $\Delta S^\circ \approx 0$ .  
(d)  $\text{NiO}$  puede reducirse empleando carbón a partir de  $\sim 650\text{K}$ .

**Ejercicio 104.** Para la reacción exotérmica  $\text{A}(\text{g}) + 3\text{B}(\text{g}) \rightarrow 2\text{C}(\text{g})$  su orden de reacción es 1,5 respecto a A y 2 respecto de B.

- (a) Define la velocidad de reacción para este sistema.  
(b) Escribe la ley experimental de velocidad.  
(c) ¿Cómo se modificaría la velocidad de reacción en caso de que:  
i. Se duplique la concentración de A.  
ii. Se triplique la concentración de B.  
(d) Se sabe que la constante de velocidad de este sistema se duplica al pasar de 298K a 310K. Calcula la energía de activación de la reacción.

**Ejercicio 105.** La entalpía y la energía libre de formación del dióxido de carbono a 298K son  $-393,5 \text{ kJ/mol}$  y  $-394,4 \text{ kJ/mol}$  respectivamente. Escribe la reacción de formación y razona sobre la veracidad de las siguientes afirmaciones:

- (a) Esta reacción requiere calor para que se forme el compuesto, ya que si no se descompone espontáneamente en sus elementos.  
(b) En la formación de 44 g de  $\text{CO}_2$  se desprenderán 394,4 kJ.  
(c) La reacción será muy lenta, porque ambos datos numéricos son muy parecidos.

**Ejercicio 106.** Uno de los varios factores que contribuyen al deterioro del medio ambiente está dado por la contaminación del aire con monóxido de carbono. La fuente principal de dicho contaminante es la combustión de motores. La toxicidad del  $\text{CO}$  es causada por el hecho de que forma con la hemoglobina de la sangre ( $\text{Hb}$ ) un compuesto llamado carboxi-hemoglobina ( $\text{HbCO}$ )



El enlace químico entre el  $\text{CO}$  y la hemoglobina es aproximadamente 200 veces más fuerte que el enlace entre esta última y el oxígeno. La falta de oxígeno se empieza a sentir cuando el aire posee 50 ppm de  $\text{CO}$ , o sea cuando hay un 10% de  $\text{HbCO}$  en sangre.

El oxígeno del aire se disuelve en la sangre a través de los pulmones y su concentración es típicamente  $1,6 \times 10^{-6} \text{ M}$ . La concentración de hemoglobina en la sangre que circula por los capilares de los pulmones es razonablemente constante e igual a  $8 \times 10^{-6} \text{ M}$ .

- (a) Calcula la velocidad de formación de  $\text{HbO}_2$  si la constante de la reacción es  $2,1 \times 10^6 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $37^\circ\text{C}$ . Asume orden 1 en  $\text{Hb}$  y en  $\text{O}_2$ .  
(b) En algunas situaciones (como el envenenamiento por  $\text{CO}$ ) es necesario aumentar la velocidad de formación de  $\text{HbO}_2$  a  $1,1 \times 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ . Calcula la concentración de oxígeno requerida alcanzar dicha velocidad, suponiendo que la concentración de  $\text{Hb}$  en sangre es constante.