

# **Guía de Problemas**

## **Módulo III**

### Coloquio N° 1: Propiedades de los Gases Ideales

1) Suponga que la altura de una columna de Hg de un barómetro es de 760 mm, a 15 °C. ¿Cuál es la presión atmosférica en pascales? A 15 °C la densidad del Hg es 13,595 g/cm<sup>3</sup> y la aceleración de la gravedad es  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ .

2) Exprese el resultado anterior en Torr (mmHg (milímetros de mercurio)), bares, atm (atmósferas) y en psi (libras por pulgada cuadrada), según la siguiente tabla:

TABLE 4.1 Pressure Units\*

SI unit: pascal (Pa)  
 $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$

Conventional units

1 bar =  $10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$

1 atm =  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$   
= 101.325 kPa

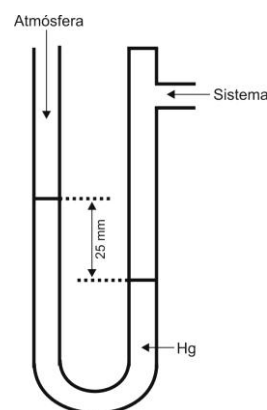
1 atm = 760 Torr

1 Torr (1 mmHg) = 133.322 Pa

1 atm = 14.7 lb·inch<sup>-2</sup> (psi)

3) De acuerdo al siguiente sistema:

¿Cuál es la presión en un sistema cuando, en un manómetro, el nivel de Hg en la columna lateral que da al sistema es 25 mm menor que el nivel de la columna que da a la atmósfera?



4) La condición llamada **temperatura y presión estándar** (TPE) para un gas se define como una temperatura de 0 °C (273 K) y una presión de 1 atm. Si quiere mantener un mol de un gas ideal en un recipiente a TPE, ¿qué tamaño debe tener el recipiente?

5) A un volumen de 10 L de gas Neón que se encuentra a una presión de 300 Torr (mmHg), se le permite expandirse a temperatura constante hasta llegar a los 20 L. ¿Cuál es la presión final del Neón en el tubo?

6) Una mezcla gaseosa formada por 0,56 mol de H<sub>2(g)</sub> y 0,84 mol de Cl<sub>2(g)</sub> se coloca en un recipiente de 790 mL a la temperatura de 84 °C. ¿Cuál es la presión del sistema?

- 7) Las latas “vacías” de aerosol quedan llenas con gas a presión atmosférica.
- Si se arroja una lata vacía de aerosol a una fogata cuya temperatura es de  $475\text{ }^{\circ}\text{C}$  ¿a cuánto puede subir la presión –en atm- en el interior de la lata? Considere la presión atmosférica igual a 1 atm y la temperatura igual a 298 K.
  - ¿Por qué en las etiquetas de las latas de aerosol se indica que no se incineren?
- 8) El gas en una celda de descarga de láser se prepara mezclando 2 moles de  $\text{CO}_2$ , 1 mol de  $\text{N}_2$  y 16 moles de He. La presión total es de 3atm.
- Determinar la fracción molar de cada gas.
  - Calcular la presión parcial de cada gas en la mezcla. Expresar el resultado en kPa y en bar.
- 9) Un gas ideal tiene una presión de 1,5 bar a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Si el peso molecular del gas es de 70 g/mol, estime el valor de la densidad del gas.
- 10) El geraniol es un compuesto volátil contenido en el aceite de rosas, muy comúnmente usado en perfumería. La densidad de su vapor a  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a 103 Torr es 0,480 g/L. ¿Cuál es el peso molecular (en g/mol) del geraniol?
- 11) En un motor de automóvil, una mezcla de aire y gasolina se comprime en los cilindros antes de encenderse. Un motor representativo tiene una razón de compresión de 9 a 1: esto implica que el gas en los cilindros se comprime a  $1/9$  de su volumen original. La presión inicial es de 1 atm y la temperatura inicial es de  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La presión después de la compresión es de 21,7 atm; calcule la temperatura del gas comprimido.
- 12) Un tanque de buceo común tiene un volumen de 11 L y una presión manométrica, cuando está lleno, de  $2,10 \times 10^7$  Pa. El tanque “vacío” contiene 11 L de aire a  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 1atm. Cuando el tanque se llena con aire caliente de una compresora, la temperatura es de  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ¿Qué masa de aire se agregó? (El aire es una mezcla de gases: aproximadamente 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno y 1% de otros gases; su masa molar media es de 28,8 g/mol)
- 13) En un proceso industrial, se calienta nitrógeno a volumen constante en un reactor a 500 K. Si el gas se ha introducido en el reactor a una presión de 100 atm y a una temperatura de 300 K, ¿cuál será la presión ejercida por el gas a la nueva temperatura de trabajo si éste se comporta como un gas ideal?
- 14) La composición en tanto por ciento en masa de un aire seco a nivel del mar es, aproximadamente  $\text{N}_2$ : 75,5;  $\text{O}_2$ : 23,2; Ar: 1,3. ¿Cuál es la presión parcial de cada componente si la presión total es 1 atm?

15) Supongamos que cuando se acciona el pistón de un inflador de bicicleta, el volumen disminuye de  $100 \text{ cm}^3$  a  $20 \text{ cm}^3$ , antes de transferir el aire por la manguera. Supongamos también que esta compresión es a temperatura constante. Si la presión inicial es de 1 atm, estimar la presión final del aire dentro del inflador, antes de la descarga hacia la rueda.

16) Conteste V o F:

a) las fuerzas inter-moleculares/atómicas son las que determinan que un sistema se presente como sólido o líquido

b) En un gas real las fuerzas intermoleculares son cero

c) La ecuación  $PV = nRT$  es una ecuación de estado para un gas real que tiene en cuenta las fuerzas intermoleculares entre moléculas.

## Coloquio N° 2: Primer Principio de la Termodinámica

1) Definir que es un sistema desde el punto de vista termodinámico clasificando los distintos tipos de sistemas: aislado, cerrado, abierto. Ídem con el concepto de pared.

2) Conteste V o F: a) La energía interna es una función de estado; b) el calor y el trabajo son funciones de estado del sistema; c) la temperatura es una función de estado extensiva; d) el número de moles es una función de estado extensiva; e) un sistema intercambia calor con otro cuando existe una diferencia de temperaturas entre ellos; f) un gas realiza un trabajo de expansión contra el medio ambiente cuando la diferencia de presión entre gas y medioambiente es cero; g) dos sistemas gaseosos con presión y temperatura diferentes alcanzan el equilibrio térmico y mecánico cuando las paredes que los vinculan son rígidas y adiabáticas; h) dos sistemas pueden alcanzar el equilibrio térmico cuando se los vincula mediante una pared diatérmica.

3) Explique que es el primer principio de la termodinámica y aplíquelo al siguiente ejemplo.

Ejemplo: Un motor eléctrico produce 20 kJ/s de energía como trabajo mecánico y pierde 4 kJ/s como calor. Calcular el cambio de energía interna por segundo del motor. Si este motor es usado para subir agua a un tanque, cual es el cambio de energía interna del sistema agua/tanque asumiendo que no hay pérdidas por rozamiento en la subida del agua y que la energía cinética final del agua se puede despreciar. Cuál es el rendimiento energético de subir agua a tanque.

4) Una cantidad de calor igual a 2500 J se añade a determinado sistema, y sobre él se realiza un trabajo de 1800 J. ¿Cuál es el cambio de energía interna en el sistema?

5) Una resistencia eléctrica de 100 ohm que se usa para calentar el agua contenida en un termo se conecta a la red de tensión domiciliaria durante 4 minutos. Calcule la variación de energía interna del sistema agua/termo asumiendo que el 100% de la energía eléctrica es transferida al agua como calor.

6) Un estudiante se propone comer un helado de 900 calorías (con crema batida) y luego subir corriendo varios tramos de escaleras para quemar la energía que ingirió. ¿A qué altura debe ascender? Suponga que la masa del estudiante es de 60 kg. Dato: 1 kcal de valor alimentario es 4190 J.

7) Un gramo de agua ( $1 \text{ cm}^3$ ) se convierte en  $1671 \text{ cm}^3$  de vapor cuando se hierve a presión constante de 1 atm ( $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ). El calor de vaporización a esta presión es  $2,256 \times 10^6 \text{ J/kg}$ . Calcule:

- el trabajo efectuado por el agua al vaporizarse y
- su aumento de energía interna.

8) Un mol de un gas ideal sufre una *expansión isotérmica* (a temperatura constante) a una temperatura  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante la cual su volumen cambia de 200 mL a 1000 mL.

- ¿Cuánto trabajo efectúa el gas?
- realice una grafica P-V e indique sobre la grafica a que es igual el trabajo de expansión.

9) a) Calcule el trabajo reversible realizado por 0,5 moles de un gas que se expande a  $T = 25\text{ °C}$  de un  $V_i = 0,1\text{ dm}^3$  a un  $V_f = 1\text{ dm}^3$ .  
b) Realice un gráfico de P-V mostrando el trabajo realizado en esta expansión.

10) a) Calcule el trabajo irreversible, contra una presión exterior igual a la correspondiente a  $V_f$ , realizado por 0,5 moles de un gas que se expande a  $T = 25\text{ °C}$  de un  $V_i = 0,1\text{ dm}^3$  a un  $V_f = 1\text{ dm}^3$ .  
b) En un gráfico de P-V muestre el trabajo realizado en este caso y compare el resultado con el del problema anterior, ¿realiza más o menos trabajo en este caso?

11) Calcule el trabajo realizado contra 5 moles de un gas ideal que se comprime a  $20\text{ °C}$  desde un volumen inicial de  $1000\text{ dm}^3$  hasta un volumen final del  $500\text{ dm}^3$  en las siguientes situaciones:  
a) Cambio reversible,  
b) cambio irreversible contra una presión igual a la correspondiente al volumen inicial.  
c) Realice un gráfico P-V mostrando el trabajo realizado en ambos procesos.

12) Calcule el trabajo realizado contra 2 moles de un gas ideal que se comprime a  $T = 20\text{ °C}$  desde un volumen inicial de  $500\text{ dm}^3$  hasta un volumen final del  $50\text{ dm}^3$  en las siguientes situaciones:  
a) Cambio reversible;  
b) cambio irreversible contra una presión igual a la correspondiente al volumen inicial.  
c) Realice un gráfico P-V mostrando gráficamente el trabajo realizado en ambos procesos.

13) Calcule el trabajo realizado por el gas liberado cuando 50 g de agua son electrolizados bajo presión constante a  $25\text{ °C}$  en un recipiente cerrado. Ídem si la electrólisis se produce en un recipiente abierto. Considere  $P_o = 1\text{ atm}$ .

14) Muestre como están relacionadas  $C_P$  y  $C_V$  para un gas ideal.

15) ¿Cuánta energía transforma un adulto de 65 kg en 24 hs si duerme 8 horas, realiza 1 hora de ejercicio físico moderado, 4 horas de actividades ligeras y pasa 11 horas sentado en un escritorio o descansando?

**Metabolismo del ser humano**



**TABLA 15-1**  
**Metabolismo de un ser humano de 65 kg**

Actividad	Metabolismo aproximado	
	kcal/h	watts
Dormir	60	70
Permanecer sentado	100	115
Actividad ligera (comer, vestirse, quehaceres domésticos)	200	230
Trabajo moderado (tenis, caminar)	400	460
Correr (15 km/h)	1 000	1 150
Ciclismo de carreras	1 100	1 270

### Coloquio N° 3: Calorimetría y Termoquímica

1) La energía interna por mol de un gas ideal monoatómico está dada por  $U=U_{(0)}+3/2RT$ , donde  $U_{(0)}$  es la energía interna a  $T= 0$  K.

a) Realizar un gráfico  $U=f_{(T)}$  y analizar cualitativamente a nivel molecular por qué la  $U$  aumenta con la  $T$ .

b) Calcular la capacidad calorífica molar del gas ideal ( $C_{V,m}$ ) indicando si esta depende de la  $T$ .

c)  $C_{V,m}$  es una propiedad extensiva o intensiva?

d) Calcular la capacidad calórica ( $C_V$ ) de 3 mol del gas indicando las diferencias entre  $C_{V,m}$  y  $C_V$ .

e) Calcular el calor absorbido por 1 mol de un gas (indicando signo) cuando la temperatura cambia de 273 K a 293 K en un recipiente cerrado de paredes rígidas.

f) Indicar si obtendría el mismo resultado si el proceso del inciso “e” se realiza en un recipiente de paredes no rígidas.

2) Definir entalpía ( $H$ ).

Conteste V o F y justifique en cada caso su respuesta:

a)  $H$  es una función de estado intensiva; b)  $H_m$  es una función extensiva; c)  $H$  tiene unidades de N; d)  $C_{P,m}$  es una cantidad equivalente a  $C_{V,m}$  en donde se reemplaza en la definición  $U$  por  $H$ ; e) cuando se aumenta la temperatura de un sistema a  $P$  constante el trabajo que hace el sistema es igual a  $\Delta H$  ( $\Delta H = W$ ).

Completar:  $H$  es una función de estado apropiada para estudiar sistemas termodinámicos a ....constante.

3) El cambio de energía interna cuando 1 mol de  $\text{CaCO}_3$  es convertido desde la forma de calcita a aragonita es  $\Delta U= +0,21$  kJ.

Calcular la diferencia entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$  cuando la presión es 1 bar y las densidades de la calcita y la aragonita son  $2,71 \text{ g/cm}^3$  y  $2,93 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente.

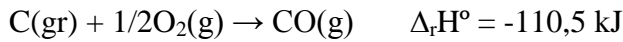
Conclusión:  $\Delta H$  y  $\Delta U$  son..... cuando los reactivos y productos de la reacción son sólidos a bajas temperaturas.  $\Delta H$  y  $\Delta U$  son iguales cuando la densidad de los reactivos y productos son....

4) Se calienta agua hasta su punto de ebullición a  $P=1$  atm utilizando una resistencia eléctrica. Cuando se hace pasar una corriente de 500 mA por la resistencia conectada a una fuente de 12 V durante 5 minutos, se encuentra que se vaporizan 0,798 g. de agua. Calcule la variación de energía interna molar ( $\Delta U_m$ ) y la variación de entalpía molar ( $\Delta H_m$ ).

5) Calcular la  $\Delta_r H^\circ$  de la reacción  $A+ 3 B \rightarrow 2 C + D$  suponiendo que conoce los  $H_m^\circ$  de cada una de las especies que intervienen en la reacción.

6) Aplique la ley de Hess para calcular el  $\Delta_r H^\circ$  de la reacción de oxidación del carbono en forma de grafito a dióxido de carbono:  $\text{C}(\text{gr}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

Datos:



7) Completar:

La ley de Hess establece que el  $\Delta_r\text{H}^\circ$  de una reacción es la ..... de los  $\Delta_r\text{H}^\circ$  en los que la reacción total puede ser dividida.

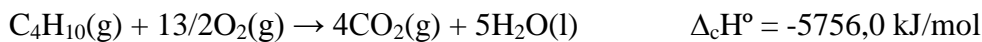
Indicar como V o F y discutir:

a) La ley de Hess es una consecuencia directa que la H es una función de estado y por lo tanto su valor depende de los estados inicial y final de la reacción y no del camino que se sigue para llegar al producto final.

b) La  $\Delta_r\text{H}^\circ$  calculada representa el Q liberado durante una transición de fase.

c) El signo negativo de las  $\Delta_r\text{H}^\circ$  indica que son reacciones endotérmicas.

8) Calcular la masa de butano que se necesita quemar a P=cte para obtener 350 kJ de calor. La combustión del butano se realiza de acuerdo con:



9) Calcular el calor que es necesario entregar a 1000 gr de cobre para aumentarle la temperatura de 25 °C a 100 °C. La presión se mantiene constante durante el proceso.

Dato:  $c_p \text{ Cu} = 0,385 \text{ J/g.K}$ .

10) Una muestra de 3,64 g de Zinc metálico calentada a 95,4 °C se introduce en 50 mL de agua que se encuentra a 20,7 °C en un calorímetro. La temperatura del agua subió a 21,2 °C alcanzándose el equilibrio térmico entre el metal y el agua.

Calcule la capacidad calorífica específica del Zinc ( $c_p$ ).

Datos:  $\delta \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 1 \text{ g/mL}$ ;

$c_p \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 4,18 \text{ J/g.K}$

11) Se colocan 25 g de clavos de hierro a 65,4 °C en un vaso adiabático que contiene 100 g de agua a 20 °C.

Calcule la temperatura final de equilibrio alcanzado por el agua y los clavos.

Datos:  $c_p \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 4,18 \text{ J/g.K}$ ;

$c_p \text{Fe} = 25,1 \text{ J/g.K}$

12) Si 200 cm<sup>3</sup> de agua a 95 °C se vierten en un vaso de vidrio de 150 g, inicialmente a 25 °C, ¿cuál será la temperatura final T de la mezcla cuando se alcance el equilibrio, suponiendo que no pasa calor a los alrededores?

Datos:  $c_p \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 4,18 \text{ J/g.K}$ ;

$c_p \text{vidrio} = 840 \text{ J/kg.}^\circ\text{C}$



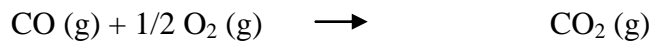
13) Dadas las siguientes reacciones:



Determinar el cambio de entalpía para la reacción



14) Calcular el calor (o entalpía) de reacción para:



a partir de los calores molares de formación del CO y del CO<sub>2</sub>



15) La entalpía de combustión ( $\Delta_c H^0$ ) del alcohol etílico es -326,68 kcal/mol.

a) Escribir y balancear la reacción de combustión del alcohol.

b) Calcular: ¿cuántos kJ se producen en la combustión de 0,4731 L de alcohol, sabiendo que su densidad es 0,789 g/cm<sup>3</sup>?

### Coloquio N° 4: 2do y 3er principio de la Termodinámica

1) Conteste V o F y discuta:

- a) La  $\Delta S$  de un sistema aislado es  $\geq 0$  cuando el sistema realiza un cambio espontáneo.
- b) Una reacción química se produce en forma espontánea cuando su  $\Delta G$  es  $\geq 0$ .
- c) La  $\Delta G$  de una reacción espontánea es equivalente al  $W_{rev}$  de tipo no expansivo que puede realizarse con la reacción a P y T constantes.

2) Analice las siguientes cuestiones:

- a) ¿Puede una reacción química no espontánea con un  $\Delta S$  negativo, volverse espontánea si se incrementa la temperatura?
- b) ¿Puede una reacción química no espontánea con un  $\Delta S$  positivo volverse espontánea si se incrementa la temperatura?
- c) ¿Puede una reacción endotérmica producirse espontáneamente?

3) Defina energía de Helmholtz y de Gibbs y exprese cuánto vale la variación de cada una de ellas en un proceso a  $T = cte$ . Cuando el proceso es espontáneo, ¿hay disminución o aumento de esas energías? Justifique.

4) a) Calcular la  $\Delta S$  de 2 mol de un gas ideal cuando este se expande isotérmicamente ( $T=298\text{ K}$ ) desde un volumen  $V_i$  a otro  $V_f$  con  $V_f/V_i = 2$ .

b) Realizar el mismo cálculo cuando la presión cambia isotérmicamente desde una  $P_i$  a otra  $P_f$ , con  $P_f/P_i = 2$ . ¿Qué ocurre en este caso, una compresión o una expansión isotérmica?

5) Calcular  $\Delta S$  del medioambiente cuando 1 mol de  $\text{NH}_3$  (g) se forma a partir de sus elementos en condiciones estándar ( $\Delta_f H^\circ = -46,11\text{ kJ/mol}$ ).

6) Dos sistemas en contacto térmico se encuentran a las temperaturas  $T_f$  y  $T_c$  (f=frío, c=caliente).

a) Indicar mediante un esquema como se producirá el proceso de intercambio de calor.  
a) Asumiendo que los dos sistemas intercambian una cantidad de calor infinitesimal, calcular la  $\Delta S$  para cada sistema particular y el total.

¿Puede sacar alguna conclusión a partir del signo de la  $\Delta S$  de cada subsistema respecto de la espontaneidad del proceso?

7) Calcular  $\Delta_{trs} S$  de la transición benceno(l)  $\rightarrow$  benceno(g) a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ .

Datos:  $\Delta_{vap} H^\circ = 30,8\text{ kJ/mol}$ ,  $T_{vap} = 80,1\text{ }^\circ\text{C}$

8) Un kilo de hielo a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  se funde y se convierte en agua a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Calcule el cambio de entropía, suponiendo que la fusión se hace de modo reversible. El calor de fusión del agua es  $3,34 \cdot 10^5\text{ J/kg}$ .

9) Un kilogramo de agua a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  se calienta a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Calcule su cambio de entropía.  $c_{p\text{H}_2\text{O}}$  es  $4190\text{ J/kg}\cdot\text{K}$

10) a) ¿Cuánta energía está disponible para sostener la actividad muscular y nerviosa a partir de la combustión de 1 mol de glucosa en condiciones estándar a  $37\text{ }^\circ\text{C}$ ?

Datos:  $\Delta_c H^\circ = -2808 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_r S^\circ = 182,4 \text{ J/Kmol}$ .

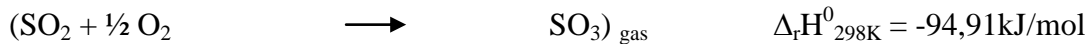
b) Si un hombre de 70 kg quiere subir verticalmente 4m una bolsa de cemento de 50 kg, ¿cuántos gramos de glucosa va a consumir?

c) Si el trabajo del inciso “b” lo realiza un extraterrestre que usa metano en lugar de glucosa, ¿cuántas moles de metano consume?

Datos:  $\Delta_c H^\circ = -890 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_r S^\circ = -243 \text{ J/mol K}$

11) Algunos fertilizantes usados en huertas liberan dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), que es contaminante.

En contacto con el  $\text{O}_2$  del aire reacciona según:



Datos:  $S^\circ \text{SO}_3 = 255,9 \text{ J/mol K}$

$S^\circ \text{O}_2 = 204,8 \text{ J/mol K}$

$S^\circ \text{SO}_2 = 248,3 \text{ J/mol K}$

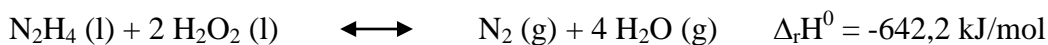
a) Calcule  $\Delta G^\circ_{298\text{K}}$ .

b) Analice si es una reacción endotérmica o exotérmica y justifique.

c) Prediga según el valor del calor de reacción ( $\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}$ ), hacia dónde se desplaza el equilibrio si aumenta la temperatura.

**12)** Una reacción utilizada para la propulsión de cohetes es la que se produce entre la hidracina y el peróxido de hidrógeno.

Utilizando las entropías molares estándar a 25 °C, calcule el cambio de energía libre a esa temperatura ( $\Delta G^\circ$ ).



Datos:  $S^\circ_{298} \text{N}_2 (\text{g}) = 191,5 \text{ J/mol K}$

$S^\circ_{298} \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = 188,7 \text{ J/mol K}$

$S^\circ_{298} \text{N}_2\text{H}_4 (\text{l}) = 121,2 \text{ J/mol K}$

$S^\circ_{298} \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) = 109,6 \text{ J/mol K}$

**13)** El polvo de hornear está formado por  $\text{NaHCO}_3$ , que al calentarse se descompone según la reacción:



A 25 °C y 1 atm la reacción tiene los siguientes valores de los parámetros

termodinámicos:  $\Delta_r H^\circ = 128 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_r S^\circ = 230 \text{ J/mol K}$ .

Calcular a 25 °C y 1 atm el valor de  $\Delta_r G^\circ$  e interpretar el resultado: ¿es espontánea la reacción a 25 °C? ¿Qué sucede al aumentar la temperatura?

14) Calcular la variación de energía libre estándar  $\Delta G^\circ$  a 25 °C, para la reacción:



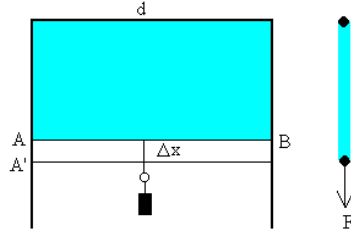
Sabiendo que las energías libres estándar de formación del NOCl y NO son respectivamente 15,86 y 20,72 Kcal/mol, expresar el resultado en J/mol.

15) Calcular el cambio de entropía cuando el gas argón contenido en un contenedor de  $500 \text{ cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$  se deja expandir a  $1000 \text{ cm}^3$  y simultáneamente se calienta a  $100^\circ\text{C}$ .

Dato:  $C_{v,m}$  standart del Ar =  $12,47 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

**Coloquio N° 5: Físicoquímica de Superficies -Tensión Superficial**

1) Si la fuerza  $F$  para mover el alambre de la figura es  $5,1 \cdot 10^{-3}$  N, calcule la tensión superficial  $\gamma$  del líquido encerrado. Suponga que  $d = 0,07$  m.



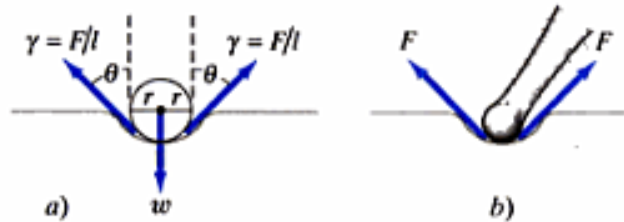
2) Calcule la fuerza necesaria para mover el alambre de la figura del problema 1, si está inmerso en una solución jabonosa de  $\gamma = 0,025$  N/m a  $20^\circ\text{C}$ .

Explique la acción de las sustancias tensoactivas.

¿Será diferente la fuerza que se debe realizar si el agua se encuentra a  $100^\circ\text{C}$ ?

¿Por qué se explicita el dato de la temperatura de trabajo?

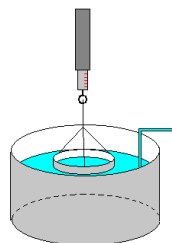
3) La base de la pata del insecto que ilustra la figura tiene una forma aproximadamente esférica, con radio de  $2 \times 10^{-5}$  m. La masa del insecto  $m = 0,003$  g se distribuye por igual en las 6 patas.



a) Calcule el ángulo  $\theta$  para el insecto sobre la superficie del agua. Suponga  $\gamma_{\text{agua}} = 0,072$  N/m a  $20^\circ\text{C}$ .

b) ¿Qué ocurriría con el insecto si el  $\cos \theta$ , despejado de la ecuación, fuera mayor que 1? Justifique.

4) La tensión superficial de un líquido puede determinarse si se mide la fuerza  $F$  necesaria para levantar apenas sobre la superficie de un líquido un anillo circular de platino de radio  $r$ .



a) Encuentre una expresión para  $\gamma$  en términos de  $F$  y del radio del anillo.

b) A  $30^\circ\text{C}$ , si  $F = 0,84$  N y  $r = 2,8$  cm, calcule el  $\gamma$  para el mismo líquido

5) Una mancha de agua que está sobre una mesa se divide en 100 gotas. ¿En qué factor cambiará la energía superficial, suponiendo que la mancha original es plana y tiene una profundidad  $h$ , y que las gotas son hemisferios de radio  $h$ ?

6) Un tubo capilar de 0,5 mm de radio se sumerge en un recipiente con acetona ( $\delta = 791 \text{ kg/m}^3$ ,  $\gamma = 0,0237 \text{ N/m}$ ,  $\theta_c$  acetona-vidrio  $\approx 5^\circ$ ). Calcule la altura que asciende el líquido dentro del tubo por sobre el nivel de la acetona del recipiente.

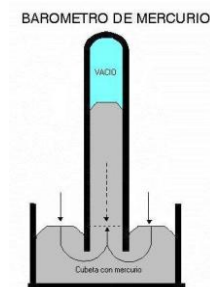
7) En un día en que la presión atmosférica es de 950 milibares:

a) ¿Cuál es la altura de la columna de Hg. en un tubo barométrico de 2 mm. de radio interior.

b) Idem, pero despreciando el fenómeno de tensión superficial.

Datos:  $\gamma = 465 \text{ dinas/cm}$ ,  $\theta_c = 140^\circ$ ,  $\rho_{\text{Hg}} = 13600 \text{ kg/m}^3$

1 bar =  $10^5 \text{ Pa}$



8) a) Calcular el coeficiente de Tensión Superficial de un líquido que asciende 5 cm. por un tubo capilar de 0,04 mm de diámetro. La densidad del líquido es  $0,8 \text{ g/cm}^3$ . El ángulo de contacto se supone de  $20^\circ$ .

b) ¿Qué altura ascendería dicho líquido si se cerrara el extremo superior del tubo haciendo vacío en su interior?

9) a) Si el agua a  $25^\circ \text{C}$  se eleva 7,36 cm en un capilar de 0,2 mm de radio, calcule su tensión superficial a esa temperatura. Suponer  $0^\circ$  el ángulo de contacto vidrio-agua.

b) ¿Sufriría el mismo ascenso si la temperatura del agua fuera de  $50^\circ \text{C}$ ? Fundamente.

10) Si el agua sube 4,96 cm por un tubo capilar de 0,3 mm de radio, ¿cuánto subirá por un tubo de 0,35 mm a la misma temperatura?

11) La tensión superficial del mercurio, a  $25^\circ \text{C}$  es  $0,52 \text{ N/m}$  y su densidad  $13,6 \text{ g/cm}^3$ . Sabiendo que este líquido no moja el vidrio (ángulo de contacto:  $140^\circ$ ), calcule el descenso del mercurio en capilares de 1 mm y 5 mm de radio.

12) Determinar la presión absoluta en el interior de una pompa de jabón de 5 cm. de diámetro, si la tensión superficial es de 25 dinas/cm. y la presión atmosférica es de 756 mmHg.

13) a) Hallar la diferencia de presión entre el interior y el exterior de una gota esférica de glicerina de 2,8 mm de diámetro. El coeficiente de tensión superficial de la glicerina vale 0,063 N/m.

b) ¿Cómo se modifica el valor de la diferencia de presión si el diámetro de la gota se reduce a  $2,8 \times 10^{-3}$  mm? Justifique.

14) Calcule la presión en el interior de una burbuja de aire en agua, a 25 °C, si la presión exterior es 1 atm y el radio de la burbuja es de  $5 \times 10^{-6}$  m. Tensión superficial del agua a la temperatura de trabajo: 71,99 mN/m.

15) Calcule el exceso de presión dentro de una gota de agua a 20 °C si el diámetro es de 2 mm, 20  $\mu\text{m}$  o 0,2  $\mu\text{m}$ .  $\gamma = 72,8$  mN/m.

### Coloquio N° 6: Equilibrio Físico-Transiciones de Fase-Equilibrio Químico

- 1) a) defina fase, transición de fase, y temperatura de transición.
- b) realice un diagrama de fases P-T mostrando las diferentes fases de una sustancia termodinámicamente estable.

#### 2) Conteste V o F y discuta,

- a) La fase de un sistema es uniforme en composición química y estado físico.
- b) La temperatura de transición entre dos fases es la temperatura a la cual se encuentran en equilibrio.
- c) Un diagrama de fases muestra las regiones de P y T en la cual las distintas fases son inestables.
- d) La línea que separa dos fases en un diagrama de fases muestra la P y T en la cual las dos fases coexisten.
- e) La presión de vapor es la presión de un vapor en equilibrio con la fase condensada en un recipiente abierto.
- f) La temperatura crítica es la temperatura en la cual coexisten las tres fases posibles de un sistema.
- g) Todo sistema sólido tiene una única fase.
- h) El punto triple es un punto del diagrama de fases donde los límites de las tres fases confluyen y las tres fases están en equilibrio.
- i) Los potenciales químicos de dos fases en equilibrio son diferentes.

#### 3) Potencial químico.

- a) Defina potencial químico. ¿Qué condición cumplen los  $\mu$  de dos fases en equilibrio?
- b) ¿Qué sucede cuando dos fases ( $\alpha$  y  $\beta$ ) de la misma sustancia puestas en contacto tienen  $\mu$  diferentes? Analice los casos  $\mu_\alpha > \mu_\beta$  y viceversa.
- c) Vincule las conclusiones obtenidas en los incisos anteriores con el segundo principio de la termodinámica.

- 4) ¿Qué son las propiedades coligativas? Describa brevemente cada una de ellas.

5) La  $\Delta_{\text{vap}}H$  de un cierto líquido es 14,4 kJ/mol a 180 K (temperatura normal de ebullición del líquido). Los volúmenes molares del líquido y el vapor a la temperatura de ebullición son 115 cm<sup>3</sup>/mol y 14.5 dm<sup>3</sup>/mol, respectivamente.

- a) Estime dP/dT a partir de la ecuación de Clapeyron.
- b) Determine el porcentaje de error en su valor si el mismo es estimado a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron.
- c) Discuta la aproximación realizada para obtener la ecuación de Clausius-Clapeyron.

6) Previo al descubrimiento que el gas freon-12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) es perjudicial para la capa de ozono de la tierra, fue utilizado como agente dispersivo en latas de aerosol de espray para cabellos. La  $\Delta_{\text{vap}}H$  del freon-12, a su temperatura de ebullición normal de -29,2 °C, es de 20,25 kJ/mol.



- a) Con la ayuda del diagrama de fases, determinar que va a suceder con la presión del gas dentro de la lata a medida que se aumenta la temperatura.  
b) Estimar la presión que la lata de aerosol tiene que soportar a 40 °C, temperatura que adquiere la lata a la luz del sol. Suponer que la  $\Delta_{\text{vap}}H$  es constante en todo el rango de temperaturas y que el gas se comporta de manera ideal.

7) Usted tiene que someter a cocción en agua un alimento a 120 °C para eliminar una bacteria patógena.

a) Seleccione dentro de los utensilios de cocina que se listan ¿cuál es el más apropiado y por qué? a<sub>1</sub>) una cacerola de hierro que coloca dentro del horno de la cocina a 300 °C como mínimo a<sub>2</sub>) una olla de aluminio colocada sobre la hornalla de mayor potencia de la cocina y a<sub>3</sub>) una olla a presión colocada en la hornalla mediana.

b) Discuta qué importancia tiene la potencia de la fuente de calor utilizada en la cocción.

c) Una autoclave es un instrumento que se utiliza a nivel de laboratorio e industrial en esterilización. ¿Hay similitud entre una autoclave y alguno de los elementos anteriores?

8) El bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), también conocido como polvo de hornear; es una sal que al calentarse se descompone según:



De acuerdo a los siguientes datos termodinámicos a 25 °C y 1 atm:

$$\Delta H^\circ = 128 \text{ KJ/mol}, \quad \Delta S^\circ = 230 \text{ J/mol K.}$$

- a) Determine el  $\Delta G^\circ$  de la reacción a 298K.  
b) Calcule la constante de equilibrio ( $K_{\text{eq}}$ ) de la reacción a 298 K.  
c) Diga ¿cuál es el valor de  $K_{\text{eq}}$  de la reacción inversa?  
d) Explique ¿cómo varia la  $K_{\text{eq}}$ , si la temperatura de trabajo es de 300 °C?

9) A 6194 m de altura, en la cima del monte Mckinley, el agua pura hierve a sólo 75 °C (note que al suceder esto el té caliente será tibio y débil). ¿Cuál será la presión atmosférica? ( $\Delta H_{\text{v,agua}} = 11,34 \text{ kcal/mol}$ )

10) La presión de vapor del etanol es de 135,3 mmHg a 40 °C y 542,5 mmHg a 70 °C. Calcular el calor molar de vaporización y la presión del etanol a 50 °C.

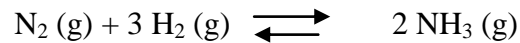
11) Se ha estudiado la presión de vapor del etanol (mmHg) en función de la temperatura (°C) obteniéndose los siguientes datos:

T (°C)	0	10	20	30	50	70	80
P(mmHg)	12,2	23,6	43,9	78,8	222,2	542,5	812,6

Calcular gráficamente el  $\Delta H_{\text{v}}$  y la temperatura de ebullición normal. Suponer  $P_0 = 1 \text{ atm}$ .

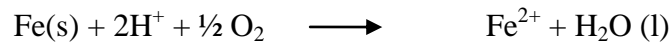
12) El amoníaco líquido tiene una temperatura de ebullición de 66 °C y un calor de vaporización de 945,19 cal/mol. Calcular la temperatura cuando la presión inicial es las dos terceras partes de la presión final.

13) Calcule la constante de equilibrio de la reacción de síntesis del NH<sub>3</sub> a 298K y muestre cómo se relaciona la constante K con las presiones parciales de las sustancias en equilibrio (considere a los gases como ideales).



Dato:  $\Delta^0 G \text{NH}_3 (\text{g}) = -16,5 \text{kJ/mol}$ .

14) Una de las reacciones químicas redox importantes en corrosión en ambientes ácidos es la oxidación del hierro:



- Calcule el potencial estándar para la reacción.
- Calcule el cambio de energía de Gibbs para esa reacción y diga si la misma ocurrirá de manera espontánea o no.
- Calcule el valor de la constante K de reacción y diga de acuerdo a su valor si se ve favorecido el proceso de corrosión o no.

Datos.  $E^0 \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$

$E^0 \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = + 1,23 \text{ V}$

15) Calcule la constante de equilibrio para la reacción de desproporción de Cu<sup>+</sup> a temperatura ambiente (25 °C) e indique si la reacción de desproporción del Cu<sup>+</sup> está desplazada hacia la derecha o hacia la izquierda:



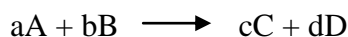
Datos.  $E^0 \text{Cu}^+/\text{Cu} = +0,52 \text{ V}$

$E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = +0,16 \text{ V}$

### Coloquio N° 7: Cinética Química

1) a) Defina velocidad de una reacción química y explique cada uno de los factores que aparecen en la ecuación.

b) escriba la expresión de la velocidad de la siguiente reacción química en función de la variación de concentración de los productos y de los reactivos:

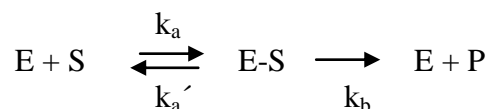


2) a) Escriba las expresiones de la variación de la concentración de un reactivo en función del tiempo para una reacción de orden 0, de 1er orden y de 2do orden.

b) En una reacción de 1er orden, ¿qué es el tiempo de vida media? ¿Cómo se relaciona con la constante de equilibrio?

3) ¿Qué variables de una reacción química relaciona la Ley de Arrhenius? ¿Cómo están relacionadas esas variables según dicha ley? Muestre un gráfico donde se vea claramente esa relación y explique qué parámetro puede determinarse a partir de esa gráfica.

4) Michaelis y Menten propusieron que la velocidad de formación de un producto P para una reacción química catalizada por una enzima E puede ser representada a través de un mecanismo del tipo:

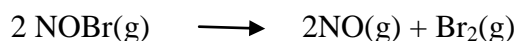


donde S representa al sustrato, E-S es el complejo enzima-sustrato,  $k_b$  y  $k_a'$  son las constantes de disociación del complejo E-S y  $k_a$  la de su formación.

a) Escriba la ecuación correspondiente a la velocidad de formación del producto en función de la concentración de S indicando los parámetros de esa ecuación y su significado.

b) Muestre que esa velocidad es independiente de la concentración de S a altas concentraciones del mismo.

5) En la siguiente reacción:



La variación de la concentración del NO en el tiempo,  $d[\text{NO}]/dt$  es  $1,6 \cdot 10^{-4}$  mol/L.s.

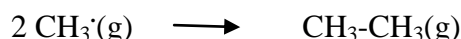
a) Expresar la velocidad de reacción en función de la velocidad de descomposición del NOBr y de la velocidad de formación del NO.

b) ¿Cuánto vale la velocidad de reacción?

c) ¿Cómo varía la  $[\text{NOBr}]$  en el tiempo?

d) ¿Cómo varía la  $[\text{Br}_2]$  en el tiempo?

6) La variación en el tiempo de la concentración molar del radical  $\text{CH}_3\cdot$ ,  $d[\text{CH}_3\cdot]/dt$ , es -1,2 mol/L.s en la siguiente reacción:



- a) ¿Cuál es la velocidad de la reacción?  
b) ¿Cuál es la velocidad de formación del  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ?

7) La descomposición de  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  sigue una cinética de 1er orden, con  $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ , donde  $k = 5,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a  $65^\circ\text{C}$



¿Qué concentración de  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  permanece luego de 10 min de comenzada la descomposición a  $65^\circ\text{C}$ , si su concentración inicial era de 0,040 M?

8) En 1989 un estudiante de Ohio se intoxicó al respirar vapor de mercurio que accidentalmente se había derramado en el piso. Se encontró una concentración de  $\text{Hg}(\text{II})$  en la orina del estudiante de 1,54 mg/L, que es proporcional a su nivel en el cuerpo. El  $\text{Hg}(\text{II})$  se elimina del cuerpo mediante un proceso de 1er orden que tiene una vida media de 6 días. ¿Cuál hubiera sido la concentración de  $\text{Hg}(\text{II})$  en la orina del paciente después de 30 días si la terapia desintoxicante hubiera fracasado?

9) En 1972 se produjo en Irak una gran intoxicación con granos de trigo contaminados con metilmercurio (usado como desinfectante) en la que murieron 459 personas. La vida media del metilmercurio en el cuerpo humano es de 70 días. ¿Cuántos días se hubieran requerido para que la cantidad de metilmercurio caiga a un 10% del valor inmediato a la ingestión?

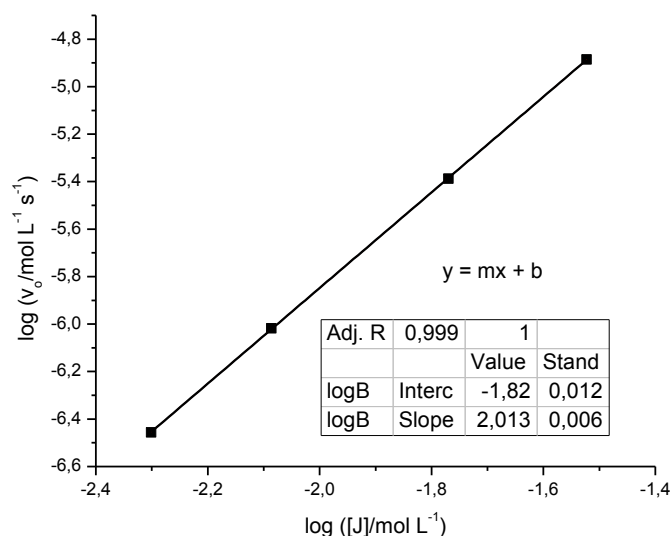
10) La velocidad inicial de una reacción depende de la concentración de un reactivo J de acuerdo a la siguiente tabla:

[J] mol/L	$v_0$ [mol/L.s]
$5 \cdot 10^{-3}$	3,6
$8,2 \cdot 10^{-3}$	9,6
$17 \cdot 10^{-3}$	41
$30 \cdot 10^{-3}$	130

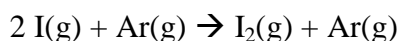
La grafica muestra la variación del  $\log v_0$  versus  $\log [J]$ . Del ajuste por cuadrados mínimos con una función lineal:  $(y = m \cdot x + b)$  se obtiene  $m = 2,013$  y  $b = -1,82$ .

- a) Determine el orden de la reacción para J.

b) Calcule la constante de reacción k.



11) La recombinación de átomos de I en fase gaseosa en presencia de Ar fue investigada para determinar el orden de la reacción para el I y para el Ar:

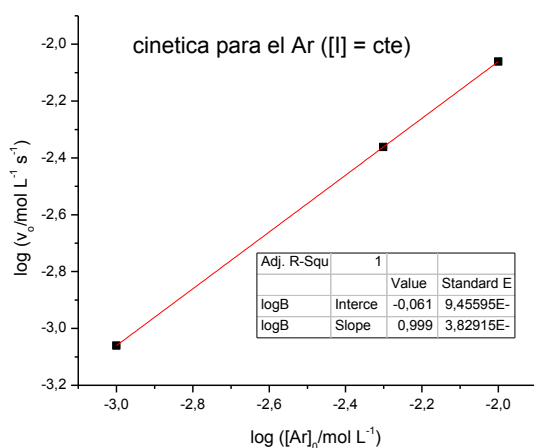
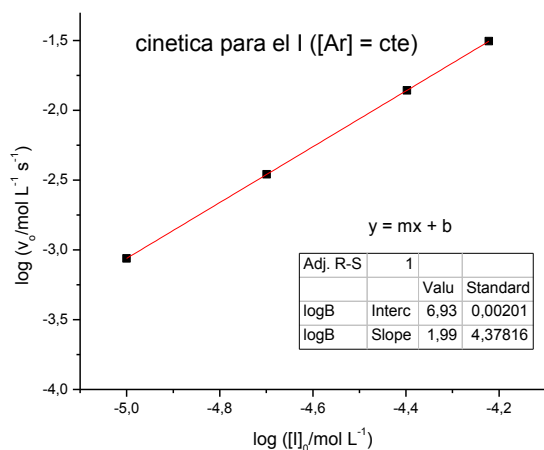


Las tablas muestran la variación de la velocidad inicial de reacción en función de la concentración inicial de I (para [Ar] = constante) y en función de la concentración inicial de Ar (para [I] = constante)

$v_0$ [ mol/L.s]	$[\text{I}]_0$ [mol/L]	$[\text{Ar}]_0$ [mol/L]
$8,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$3,48 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$1,39 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$3,13 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$

$v_0$ [ mol/L.s]	$[\text{Ar}]_0$ [mol/L]	$[\text{I}]_0$ [mol/L]
$8,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$4,35 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$8,69 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Las graficas muestran las cinéticas obtenidas para el I y para el Ar.



- Determine le orden de reacción con respecto al I y al Ar.
- Expresa una ecuación matemática que relacione  $v$  con  $[I]$  y  $[Ar]$ .
- ¿Cuánto vale  $k$ ?

12) La velocidad de una reacción aumenta desde  $3,00 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $4,35 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  cuando la temperatura aumenta desde  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es la energía de activación de la reacción?

13) La hidrolisis de la sacarosa para dar fructosa más glucosa es una parte importante del proceso digestivo. La reacción tiene una energía de activación de  $108 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Para determinar cuan fuerte depende esa hidrolisis de la temperatura corporal, calcule la constante de reacción a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  sabiendo que a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura normal del cuerpo humano) la constante vale  $1,0 \text{ mL mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

14) La leche cruda se torna agria luego de 4 horas cuando está a una temperatura de  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ , pero en un refrigerador a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  demora 48 horas en tornarse agria. ¿Cuál es la energía de activación para el proceso de acidificación de la leche?

15) La descomposición del acetaldehído fue medida en un rango de temperatura entre 700 K y 1000 K. Las constantes de reacción  $k$  en función de la temperatura son:

$k$ [L/mol s]	T [K]
0,011	700
0,035	730
0,105	760
0,343	790
0,789	810
2,17	840
20,0	910
145,0	1000

La grafica muestra la variación del  $\ln k$  en función de la inversa de la temperatura. Determine la energía de activación por mol y por molécula utilizando la ecuación de Arrhenius.

