

10 LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

Conceptos importantes

- Propiedades de los líquidos. Viscosidad y tensión superficial.
- Sólidos amorfos y cristalinos. Clasificación de los sólidos cristalinos de acuerdo a la naturaleza de sus enlaces: metálicos, iónicos, de redes covalentes y moleculares. Propiedades y ejemplos. Aleaciones.

Preguntas

1. Enuncie las características generales de los gases, líquidos y sólidos y destaque las principales diferencias.
2. ¿Cómo cambia la viscosidad y la tensión superficial de los líquidos cuando aumenta la intensidad de las fuerzas intermoleculares?
3. Prediga cuál sustancia tendrá en estado líquido a 0°C la mayor viscosidad: a) etanol (CH₃CH₂OH) ó dimetil éter (CH₃-O-CH₃); b) butano (C₄H₁₀) ó propanona (CH₃COCH₃).
4. Explique por qué la tensión superficial del CHBr₃ es superior a la del CHCl₃.
5. ¿Cuáles son las diferencias microscópicas y macroscópicas entre los sólidos cristalinos y los amorfos?
6. ¿Todos los sólidos cristalinos tienen una estructura de empaquetamiento compacto?
7. Clasifique a los siguientes sólidos cristalinos de acuerdo a la naturaleza de las uniones que mantienen unidas a las partículas que los constituyen: cloruro de sodio (NaCl), nitrógeno sólido, azúcar (sacarosa), cobre, cuarzo.
8. En la tabla a continuación se muestran los resultados del análisis de tres sustancias desconocidas. Con base en dichas propiedades clasifique a estas sustancias como sólidos metálico, iónico, de redes o molecular:

Sustancia	Aspecto	Punto de fusión (°C)	Conductividad eléctrica	Solubilidad en agua
A	Incolora, dura	800	Sólo fundido o disuelta en agua	Soluble
B	Con lustre, maleable	1500	Alta	Insoluble
C	Amarilla, blanda	113	No	Insoluble

9. El grafito y el diamante, dos alótropos del carbono, son sólidos por redes covalentes, sin embargo sus propiedades físicas y químicas son diferentes. Explique en términos de las interacciones presentes el origen de estas diferencias.
10. Describa las diferencias entre un sólido metálico y uno iónico a nivel atómico y macroscópico.

11. Identifique el tipo de interacciones intermoleculares que son responsables de la existencia de cada uno de los siguientes sólidos moleculares: a) argón sólido; b) Hielo; c) cloruro de hidrógeno sólido.
12. Calcule el radio atómico del oro sabiendo que cristaliza en un empaquetamiento cúbico compacto y tiene una densidad de $19,3 \text{ g/cm}^3$.

11 TRANSFORMACIONES FÍSICAS

Conceptos importantes

- Modificaciones de un sistema durante una transformación física.
- Sistemas de un componente. Presión de vapor. Puntos de ebullición y de fusión. Cambios de fase. Diagrama de fases.
- Soluciones. Propiedades coligativas.
- Técnicas de separación.

Preguntas

- 1) ¿En qué se diferencian una transformación física de una transformación química? Dé ejemplos.
- 2) Defina presión de vapor de un líquido o de un sólido. Indique cómo depende de la temperatura y de la presión sobre el líquido o sólido.
- 3) Explique las diferencias entre evaporación y ebullición.
- 4) Defina punto de fusión y punto de fusión normal. Para el agua el punto de fusión normal es de 0°C. ¿Cuál es la presión de vapor del agua a esta temperatura? ¿Cuál es la presión sobre la superficie del agua?
- 5) ¿Qué es un diagrama de fases? ¿Qué representan P y T en este diagrama?
- 6) ¿Por qué las ollas de presión reducen el tiempo de cocción de los alimentos? ¿Qué inconveniente se presenta si uno quiere tomarse un mate calentito en la ciudad de La Paz, Bolivia?
- 7) En un recipiente previamente evacuado se coloca agua líquida pura a 25°C. Luego se inyecta en el recipiente un gas insoluble en agua hasta que la presión total es de 10 atm.
 - a) Indique la composición de las fases líquida y gaseosa resultantes.
 - b) Indique si la presión de vapor de agua en estas condiciones será menor, igual o mayor a la presión que habría en ausencia del gas inerte.
- 8) ¿A iguales condiciones de presión y temperatura la presión de vapor de agua sobre una solución acuosa será igual, mayor o menor que la presión de vapor sobre agua pura?
- 9) Explique cómo puede utilizar una medición de presión osmótica para determinar si un cierto soluto se dimeriza en solución.

Problemas

- 1) Se evacúa una ampolla de 20 l y luego se le inyecta agua líquida. El sistema se termostatiza a 25°C. Indique el número de fases y la presión de la ampolla si:
 - a) Se inyectan 100mg de agua.
 - b) Se inyecta 1g de agua.
 - c) Se inyectan 461mg de agua.Dato: la presión de vapor de agua a 25°C es de 23.8mmHg.
- 2) Utilice el diagrama de fases del agua (figura 1a) para explicar qué se observa cuando la presión sobre un bloque de hielo mantenido a 0°C aumenta por encima de una atmósfera. ¿Cuál es la relación entre esta observación y la posibilidad de patinar sobre hielo?
- 3) Utilice el diagrama de fases de CO₂ (figura 1b) y describa los cambios que se observan cuando
 - a) El CO₂ se calienta de -80°C a -20°C a una presión constante de 3 atm.
 - b) El mismo calentamiento ocurre a 6 atm.
- 4) Los puntos de fusión y ebullición normales del xenón son -112°C y -108°C respectivamente. Su punto triple es a -121°C y 282 mm de Hg. Haga un esquema para el diagrama de fases del xenón.
- 5) Explique porqué se producen las mesetas en las curvas de enfriamiento como la de la figura 2.
- 6) Hacia que lado fluiría el agua si una solución 0.05M de sacarosa se pone en contacto a través de una membrana semipermeable con una solución 0.02M de urea. ¿Qué condición debe cumplirse para que cese el flujo de agua de una solución a otra?
- 7) Ordene las siguientes soluciones acuosas siguiendo un orden de punto de congelación creciente. (a) 0.075m de glucosa; (b) 0.075 m de LiBr; (c) 0.030m de (NO₃)₂Zn.
- 8) La adrenalina es la hormona que dispara la liberación de moléculas de glucosa adicionales en momentos de tensión o emergencia. Una solución de 0.64g de adrenalina en 36.0g de CCl₄ causa una elevación del punto de ebullición de 0.49°C. Determine el peso molecular de la adrenalina. Datos para CCl₄: K_e=5.02 °C/m
- 9) Calcule la presión de vapor sobre una solución acuosa que se preparó agregando: (a) 16.2g de lactosa, C₁₂H₂₂O₁₁, a 105.7g de agua a 338K, (b) 5.0g de Mg(NO₃)₂ a 92.0g de agua. La presión de vapor del agua pura a 338K es de 187.5 mmHg.

Figura 1

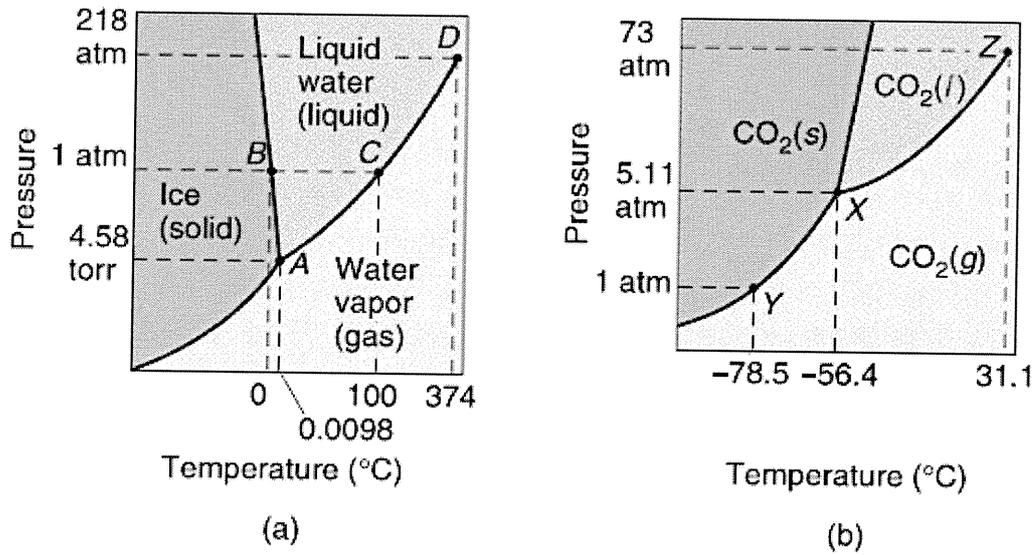
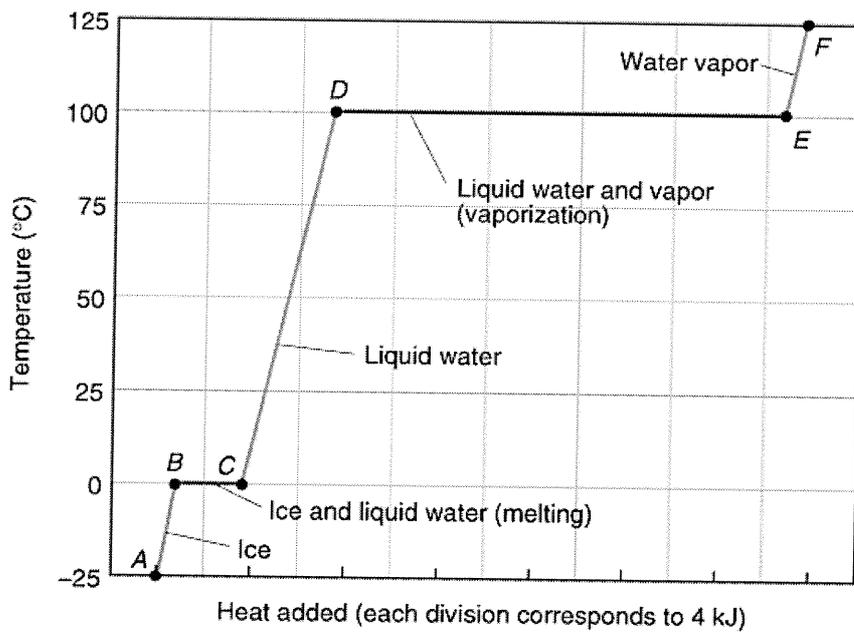


Figura 2



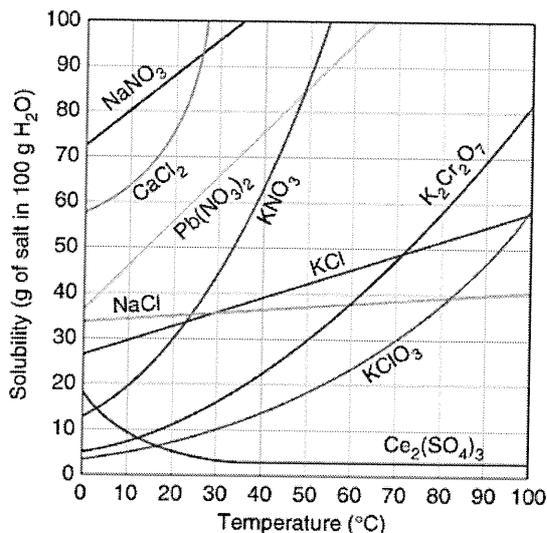
12 SOLUCIONES

Conceptos importantes

- Relación entre solubilidad y fuerzas intermoleculares.
- Efecto de la temperatura y la presión sobre la solubilidad de solutos sólidos y gaseosos.
- Coloides. Definición. Ejemplos.
- Concentración de las soluciones. unidades químicas y unidades físicas.

Preguntas

- 1) Represente a nivel molecular la imagen que resulta de:
 - a) Agregar una cucharadita de NaCl (s) (cloruro de sodio sólido) a un litro de agua a 25°C y 1 atm.
 - b) Agregar dos gotas de CH₃OH (l) (metanol líquido) a un litro de agua a 25 °C y 1 atm.
- 2) Los grupos mostrados a continuación están presentes en algunas moléculas orgánicas y macromoléculas. ¿Cuáles son hidrofílicos y cuáles hidrofóbicos?
 - a) -NH₂; b) -CH₃; c) -CONH₂.
- 3) ¿Cómo cambia la solubilidad en agua de la mayoría de los compuestos iónicos al aumentar la temperatura? ¿Y la de los gases?
- 4) ¿Cómo cambian las solubilidades en agua de sólidos, líquidos y gases con el aumento de presión? Mencione ejemplos.
- 5) A continuación se presenta un gráfico de solubilidad como una función de la temperatura para varios compuestos iónicos. Indique qué sucede cuando se disminuye la temperatura de 50°C a 10°C de una solución saturada de:
 - a) KCl (cloruro de potasio).
 - b) Ce₂(SO₄)₃ (sulfato de cerio (III))



Problemas

- Determine el % p/p de NaCl(s) para c/u de las siguientes soluciones:
 - 4 gramos de NaCl (s) se disuelven en la cantidad necesaria de agua para dar 100 gramos de solución acuosa.
 - 4 gramos de NaCl (s) se disuelven en 100 gramos de agua.
 - 0.10 moles de NaCl (s) se disuelven en 100 gramos de agua.
- ¿Cuántos gramos de una solución 5% p/p de NaCl son necesarios para disponer de 3,2 gramos de NaCl?
- Una solución de ácido sulfúrico que contiene 571,6 g de H₂SO₄ por litro de solución tiene una densidad de 1,329 g/ml. Calcular la concentración de H₂SO₄ en la solución expresada como:
 - % p/p.
 - % p/v.
 - molaridad (M)
 - molalidad (m)
 - fracción molar.
- Calcular la cantidad de moles de sal en cada una de las siguientes soluciones:
 - 356 ml de una solución acuosa de Ca(NO₃)₂ 0,358 M.
 - 60,0 gramos de una solución acuosa de KI 1,25 % p/p.
- Describa cómo preparar cada una de las siguientes soluciones:
 - 500 ml de solución 0,200 M de Na₂CO₃ (carbonato de sodio), a partir de Na₂CO₃ sólido.
 - 1,50 l de una solución que tenga 20% en peso de Pb(NO₃)₂ (nitrato de plomo), la densidad de la solución es de 1,20g/ml.
- Se disuelven 125 g de sacarosa sólida (C₁₂H₂₂O₁₁) en 450 ml de agua. Calcular la molalidad de la solución y la fracción molar de cada componente.
- Calcular la molaridad de la solución resultante cuando a cada una de las siguientes soluciones acuosas se les añade agua hasta un volumen final de 2l:
 - 125 ml de HCl 0,15 M.
 - 50 ml de HNO₃ 40 %p/v.
 - 300 ml de KOH 32% p/p con $\delta = 1,31$ g/ml.
- Calcular el peso de Al₂(SO₄)₃·18H₂O necesario para preparar 100 ml de una solución que contenga 40 mg de Al⁺³ por mililitro.
- Se mezclan 50 ml de una solución de CoCl₂ 0,25 M con 250 ml de una solución de NiCl₂ 0,35 M. ¿Cuál es la concentración molar de cada uno de los iones presentes en la solución final si el volumen final es 300,12 ml?
- ¿Cuál de las siguientes soluciones contendrá el mayor número de iones Na⁺:
 - 500 ml de una solución 1,5 M de Na₂CO₃
 - 1l de una solución 0,75 M de NaCl?
- Calcular el volumen de una solución concentrada de H₂SO₄ 98% p/p y densidad $\delta = 1,85$ g/ml necesario para preparar 200 ml de una solución de H₂SO₄ 0,5 M.
- El consumo de marihuana puede ser detectado midiendo en la orina ciertos componentes activos de la marihuana como los tetrahidrocanabitoles (THC). Actualmente se emplea una técnica de detección que tiene una sensibilidad de 20 nanogramos de THC por mililitro de orina (20 ng/ml). Calcular la molaridad de la solución en el límite de detección si el peso molecular del THC es 315 g/mol.
- Un jarabe antialérgico contiene como droga activa difenhidramina. Se lo comercializa con una concentración de 2,5 g/l. Para un adulto se recomienda no

- superar un consumo diario de 100 mg de la difenhidramina. ¿Qué volumen máximo de jarabe puede consumir diariamente un adulto?
- 14) En varios países, el límite de alcohol en sangre (alcoholemia) permitido para manejar corresponde a una concentración de 1 mg/ml. El alcohol no se metaboliza rápidamente, permaneciendo en sangre durante un lapso prolongado. ¿Con qué volumen de tequila (40% v/v) un individuo de 70 k alcanza el límite aceptado para conducir? Un individuo de 70 k tiene en promedio 5 litros de sangre. La densidad del alcohol es de 0,79 g/ml a 25°C. (Suponga que todo el alcohol contenido en la bebida pasa a la sangre).

13 Transformaciones Químicas.

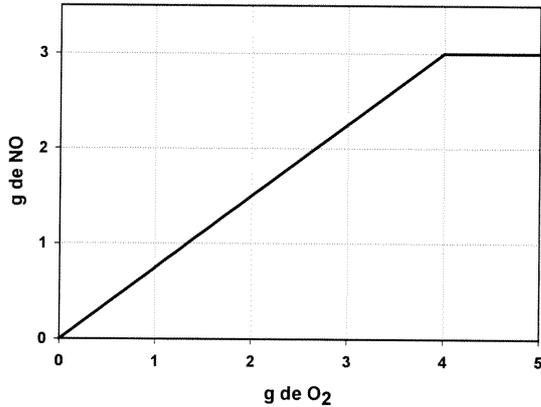
Primera parte: Estequiometría

Conceptos importantes

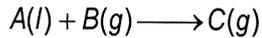
- Ley de conservación de la masa en reacciones químicas.
- Representación de las reacciones químicas mediante ecuaciones.
- Rendimiento de reacción, rendimiento teórico, rendimiento porcentual.
- Reactivo limitante

Preguntas

- 1) a) Exprese mediante una ecuación química la siguiente observación: la molécula de N_2O_5 es inestable y a una temperatura próxima a la temperatura ambiente se descompone lentamente dando NO_2 y O_2 .
b) Identifique los reactivos y productos de la reacción.
c) ¿Esperaba que la descomposición del N_2O_5 diera compuestos que contienen nitrógeno y oxígeno?
d) Balancee la ecuación aplicando el principio de conservación de la masa. ¿Puede usar los mismos coeficientes estequiométricos para expresar la relación entre moles de reactivos y moles de productos?
e) ¿Puede a partir de la información proporcionada conocer cómo tiene lugar detalladamente la descomposición del N_2O_5 ?
- 2) ¿Qué información sobre una dada reacción química no puede obtenerse de su ecuación química balanceada?
- 3) Indique qué información extra requeriría para resolver el siguiente ejercicio: "Calcular el número de moles y la masa de amoníaco necesaria para preparar 3,00 gramos de monóxido de nitrógeno".
- 4) Para la reacción
$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$
se parte de una cantidad fija de amoníaco y se van incorporando al sistema reactivo cantidades cada vez mayores de oxígeno (O_2). Asumiendo que los reactivos se transforman completamente en productos y que las condiciones de temperatura y presión se mantienen invariantes discuta el siguiente gráfico.



5) Para la reacción hipotética:

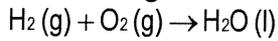


se verifica que se obtiene una cantidad de C menor que la esperada a partir de cálculos estequiométricos.

Discuta posibles razones para explicar este hecho e indique cómo verificaría estas posibles razones.

Problemas

1) Dada la siguiente reacción,



a) Balancee la ecuación.

b) Complete el siguiente cuadro:

H ₂	+O ₂	→	...H ₂ O
Relación molecular:	2 moléculas	Reaccionan con		Para formar	
Relación entre número de partículas:		Reaccionan con	6,023 10 ²³ moléculas	Para formar	
	1 10 ²³ moléculas	Reaccionan con		Para formar	
Relación de número de moles:		Reaccionan con		Para formar	2 moles
		Reaccionan con	0,4 moles	Para formar	
Relación de masas:	4 gramos	Reaccionan con		Para formar	

		Reaccionan con		Para formar	2 gramos
--	--	----------------	--	-------------	----------

- c) Plantee 3 relaciones estequiométricas equivalentes para describir la formación de 2 moles de agua.
- d) ¿Qué cantidad de agua se produciría por reacción de 2 moles de H₂ y 0,5 moles de O₂?
- 2) Dada la reacción:

$$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$$
 Calcule la mínima cantidad de agua necesaria para reaccionar con 175 gramos de hierro.
- 3) a) Determine la masa y el número de moles de CaCO₃ (s) que se necesitan para producir 2,87 gramos de CO₂ de acuerdo con la reacción

$$\text{CaCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\text{calor}} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$$
 b) ¿Qué consideraciones hizo para hacer este cálculo?
 c) Cuando experimentalmente se realizó esta reacción se encontró que por cada 20 g de carbonato de calcio se producen 6 g de dióxido de carbono. Explique qué factores tendría que analizar para poder explicar estos resultados.
- 4) ¿Cuántos moles de ácido sulfúrico se necesitarían para producir 4,80 moles de yodo molecular de acuerdo con la siguiente ecuación balanceada y en presencia de cantidad suficiente de los otros reactivos?

$$10\text{HI} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{I}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$$
- 5) El monóxido de nitrógeno (NO) reacciona instantáneamente con el oxígeno gaseoso para producir dióxido de nitrógeno (NO₂).
 a) Escriba la ecuación balanceada.
 b) En un experimento 0,886 moles de NO se mezclan con 0,503 moles de O₂. Calcule el máximo número de moles de NO₂ que se podrán producir.
- 6) El H₃PO₄ se obtiene por reacción entre el P₄O₁₀ y el agua:
 a) Escriba la ecuación balanceada.
 b) ¿Cuántos moles de P₄O₁₀ reaccionan con 3,2 · 10²¹ moléculas de agua?
 c) ¿Cuántos gramos de P₄O₁₀ deben reaccionar para obtener 0,35 moles de ácido?
 d) ¿Cuántos gramos de H₃PO₄ se obtendrían a partir de 6 gramos de P₄O₁₀ y 0,2 moles de agua?
- 7) Calcular cuántos gramos de BaSO₄ se podrían obtener al mezclar 3,5 moles de H₂SO₄ y 2,5 moles de BaCl₂.
- 8) Se hacen reaccionar 2,0 kg de Al con 300g de Fe₂O₃ según:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$$
 a) Balancee la ecuación.
 b) ¿Cuántos gramos de hierro esperaría obtener como máximo?
 c) Suponiendo que se obtiene la cantidad de hierro del inciso anterior, ¿cuántos gramos quedarán sin reaccionar del reactivo en exceso?
- 9) Dada la reacción:

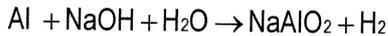
$$\text{TiCl}_4 + \text{Ti} \rightarrow \text{TiCl}_3$$
 Si se hacen reaccionar 3,513 g del TiCl₄ con 0,425 g de Ti se obtienen 3,00 g de TiCl₃. Calcule el rendimiento porcentual de la reacción.
- 10) La nitroglicerina es un poderoso explosivo. Su descomposición se puede representar por:

$$4\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9 \rightarrow 6\text{N}_2 + 12\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$

En esta reacción se genera una gran cantidad de calor.

- ¿Cuál es la máxima cantidad de O_2 en gramos que se podrían obtener a partir $2,00 \cdot 10^2$ g de nitroglicerina?
- Calcule el rendimiento teórico en O_2 de la reacción.
- Calcule el rendimiento porcentual de esta reacción si se encuentra que la cantidad de O_2 generada es de 6,55 g.

- 11) A partir de una muestra de 75 g de aluminio se obtuvieron 5,0 g de H_2 de acuerdo a la reacción:



Calcule la riqueza del aluminio suponiendo que los demás reactivos están en exceso.

- 12) El fósforo se obtiene de acuerdo a la siguiente reacción:



- Calcule la máxima cantidad de P_4 producida por reacción de 3kg de fosfato de calcio en presencia de cantidad suficiente de los demás reactivos.
- ¿Qué cantidad de fosfato de calcio habría que usar para obtener la misma cantidad de P_4 que en el inciso anterior si se sabe que la riqueza del fosfato de calcio empleado es de 75%? (Suponga que el fosfato de calcio puro se transforma totalmente en P_4 y que los demás reactivos están en cantidad suficiente)
- Si se sabe que el rendimiento de la reacción es de 70% calcular la cantidad de fosfato de calcio de la misma calidad que la del inciso anterior necesaria para producir la misma cantidad de P_4 del primer inciso.

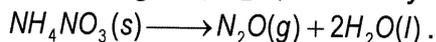
- 13) ¿Cuántos gramos de $Al_2(SO_4)_3$ se producirían como máximo por reacción de 281,25 g de $Al(OH)_3$ de 80% de riqueza con 784 g de H_2SO_4 puro?

- 14) ¿Qué volumen de solución de ácido clorhídrico 0,500 M se requiere para que reaccionen completamente con 0,100 moles de $Pb(NO_3)_2$ (aq) y formar un precipitado de $PbCl_2$ (s)?

- 15) Calcule el volumen de solución de HCl 1,50 M necesario para reaccionar con 25 gramos de $CaCO_3$ de acuerdo a la siguiente ecuación balanceada:



- 16) Calcule la masa de nitrato de amonio que debe reaccionar para obtener 100 ml de óxido de dinitrógeno, N_2O , a 1 atm y 298K en la reacción:



- 17) Pequeñas cantidades de hidrógeno gaseoso pueden generarse en el laboratorio por la acción de una solución diluida de ácido clorhídrico sobre cinc metálico. Cuando 0,40 g de cinc impuro reaccionaron con un exceso de ácido clorhídrico, se obtuvieron 127 ml de hidrógeno a $17^\circ C$ y 737,7 torr.

- ¿Cuántos gramos de hidrógeno se obtuvieron?
- ¿Cuál es el porcentaje de pureza del cinc?

Segunda parte: Reacciones ácido base y redox

Conceptos importantes

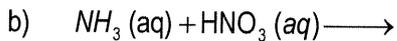
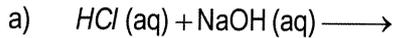
- Electrolitos fuertes, débiles y no electrolitos.
- Ácidos y bases, según criterio de Arrhenius.
- Reacciones de neutralización. Equivalente ácido base. Normalidad.
- Reacciones redox. Agentes reductores y oxidantes. Equivalente redox. Normalidad.

Preguntas

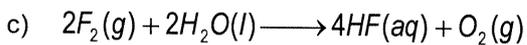
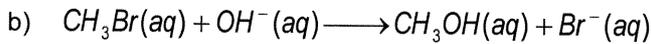
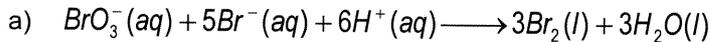
- 1) Plantee la ecuación que representa la disolución de cloruro de hidrógeno gaseoso en agua. Clasifique al cloruro de hidrógeno como ácido o base según la definición de Arrhenius.
- 2) Tomando como ejemplo la reacción:
$$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$$
 - a) ¿Por qué se habla de oxidación del magnesio? ¿Cuál es el número de oxidación del Mg antes y después de la reacción?
 - b) Esta es una reacción de óxido reducción o redox. ¿Cómo lo determina?
 - c) ¿Cuál es el agente oxidante? ¿Qué reactivo se oxida?
 - d) Determine los criterios que tiene que tener en cuenta para balancear una ecuación de óxido reducción. ¿Se cumple la ley de conservación de la masa?
- 3) Para la reacción redox de ecuación molecular:
$$Zn(s) + HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$
 - a) Plantee la ecuación iónica total.
 - b) Plantee la ecuación iónica neta.
 - c) Balancee la ecuación aplicando el principio de conservación de la masa.
 - d) Balancee la ecuación mediante el método de las hemi-reacciones, identifique agente reductor y oxidante.
- 4) Escriba y balancee cada una de las siguientes reacciones. Identifique el tipo de reacción.
 - a) Formación de cloruro de potasio sólido y oxígeno gaseoso por calentamiento del clorato de potasio sólido.
 - b) Formación de cloruro de magnesio por reacción del ácido clorhídrico con hidróxido de magnesio sólido.
- 5) Tomando en cuenta las reacciones presentadas en los problemas de estequiometría, identifique las reacciones redox.

Problemas

- 1) Identifique cada una de las siguientes sustancias como ácidos o bases y calcule la masa de un equivalente:
 - a) $NH_3(aq)$; b) $HCl(aq)$; c) $Ba(OH)_2(aq)$; d) $H_2SO_4(aq)$.
- 2) Complete y escriba la reacción global, la ecuación iónica global y la ecuación iónica neta para cada una de las siguientes reacciones de neutralización. Identifique al ácido y a la base.

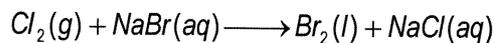


3) Indique cuál de las siguientes reacciones son rédox:



d) Para cada una de las reacciones rédox determine agente reductor, agente oxidante, la sustancia que se oxida, la que se reduce y el cambio en el número de oxidación. Calcule el peso equivalente del agente oxidante.

4) Dada la reacción:



- Balancee la ecuación por el método de las hemirreacciones.
- Calcule el número de moles de $Cl_2(g)$ que desaparecerán por reacción de un mol de Br^- .
- Determine el peso equivalente del Cl_2 y del bromuro y el número de equivalentes por mol para cada uno de los reactivos.
- Calcule el número de equivalentes de Cl_2 que desaparecen por reacción de un equivalente de bromuro.
- Determine la masa de Br_2 producida por reacción de 10 equivalentes de Cl_2 en presencia de exceso de bromuro de sodio.

5) ¿Cuántos gramos de $KMnO_4$ se necesitan para preparar 250 ml de solución 0,5 N si el $KMnO_4$ actúa como agente oxidante reduciéndose a Mn^{+2} ?

6) ¿Cuántos mililitros de solución de KOH 5N se necesitan para neutralizar 50 ml de solución 2N de HCl ?

14 Termoquímica

Conceptos importantes

- Estado de equilibrio de un sistema, procesos y funciones de estado.
- Energía interna, calor y trabajo. Primer principio de la termodinámica.
- Entalpía. Calorimetría. Transformaciones endotérmicas y exotérmicas.
- Termoquímica de las transformaciones físicas
- Termoquímica de las transformaciones químicas.
- Ley de Hess: fundamento y utilidad.
- Propiedades intensivas y extensivas.

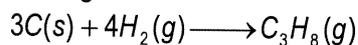
Preguntas

- 1) Identifique los siguientes sistemas como abiertos, cerrados o aislados:
 - a) Café en un termo tapado. (Considere que los límites del sistema son las paredes del termo).
 - b) Mercurio en un termómetro (Considere que los límites del sistema son las paredes del bulbo del termómetro).
 - c) Café en una taza. (Considere que los límites del sistema son las paredes de la taza la superficie de líquido expuesta a la atmósfera)
 - d) Gas en un cilindro con un pistón móvil y paredes aislantes. (Considere que los límites del sistema son las paredes del cilindro y el pistón).
- 2) Indique si las siguientes propiedades son intensivas o extensivas: masa, temperatura, volumen, presión, densidad.
- 3) Enuncie la primera ley de la termodinámica.
- 4) ¿Puede un sistema tener calor? ¿Y trabajo? ¿Y energía interna?.
- 5) Indique cuál de los siguientes cambios es independiente proceso que lo produce:
 - a) Cambio de la energía potencial de un libro al ser elevado desde el suelo hasta una mesa.
 - b) Trabajo realizado para llevar el libro desde el suelo hasta la mesa.
 - c) Cambio de energía interna de un gas durante una expansión isobárica hasta llegar al doble de su volumen inicial.
 - d) Calor entregado para expandir un gas isobáricamente hasta llegar al doble de su volumen inicial.
- 6) Un sistema realiza trabajo sobre su entorno durante un proceso adiabático. Indique si su energía interna aumenta o disminuye.
- 7) ¿Qué relación existe entre el cambio de energía interna y el calor puesto en juego para un proceso que ocurre a volumen constante? Asuma que no se producen trabajos independientes del cambio de volumen.
- 8) Defina entalpía. ¿Qué relación existe entre el cambio de entalpía y el calor puesto en juego para un proceso que ocurre a presión constante? Asuma que no se producen trabajos independientes del cambio de volumen.
- 9) Considere la siguiente reacción:
$$\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$$
 - a) La reacción planteada es exotérmica. ¿Quién tiene mayor entalpía los reactivos o los productos?
 - b) Para la reacción tal como está escrita se encuentra que $\Delta H = -802 \text{ kJ/mol}$ de metano gaseoso. ¿Cuál será el cambio de entalpía cuando forman 2 moles de metano gaseoso de acuerdo a dicha reacción?.
 - c) ¿Sería diferente el ΔH si los productos de reacción fueran $\text{CO}_2(g)$ y $\text{H}_2\text{O}(l)$?

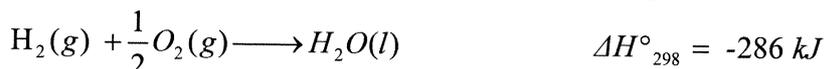
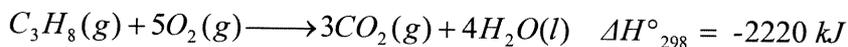
- 10) a) Defina cambio de entalpía estándar de reacción.
 b) Compare el cambio de entalpía asociado a la combustión del metano tal como fue planteada en la pregunta 9 con el cambio de entalpía estándar para esta reacción $\Delta H^\circ = -890 \text{ kJ/mol}$ de metano gaseoso y discuta las diferencias.

Problemas

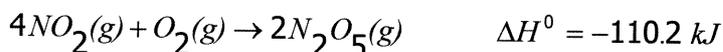
- 1) Para una reacción a presión constante $\Delta U = -65 \text{ kJ}$ y el sistema realiza un trabajo de 28 kJ . ¿Cuál es el ΔH para este proceso?
- 2) Clasifique los siguientes procesos como exotérmicos o endotérmicos
- a) Formación del acetileno según:
- $$2C(s) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g) \quad \Delta H^\circ_{298} = 227 \text{ kJ}$$
- b) Congelación del agua
- $$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s) \quad \Delta H^\circ_{273} = -6 \text{ kJ}$$
- 3) Determine si la temperatura aumentará o disminuirá cuando las siguientes transformaciones se lleven a cabo en un calorímetro aislado a presión constante:
- a) $2N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2N_2O(g) \quad \Delta H = 163,2 \text{ kJ}$
- b) $NaCl(s) \longrightarrow NaCl(aq) \quad \Delta H = 3,9 \text{ kJ}$
- 4) ¿Cómo calcularía el cambio de entalpía que acompaña al enfriamiento de $20,0$ gramos de agua líquida desde 60°C a 25°C a 1 atm de presión constante? ¿El proceso es endotérmico o exotérmico?
- 5) Si $20,0$ gramos de cobre sólido se enfrían desde 60°C a 25°C a 1 atm de presión constante, ¿Espera el mismo cambio de entalpía que para el caso del agua?
- 6) Experimentalmente se determinó que, a 1 atm de presión constante, se requieren 79 kJ en forma de calor para vaporizar una muestra de 35 gramos de agua líquida a 100° . Calcular el cambio de entalpía molar de vaporización del agua a 100°C y 1 atm .
- 7) El metanol está siendo investigado como un combustible alternativo a la nafta dada la menor contaminación que produce su combustión.
- a) Plantee la ecuación termoquímica para la combustión del metanol líquido a presión constante (considere que se produce agua líquida)
- b) Prediga y justifique el signo del cambio de entalpía en condiciones estándar y a 25°C para esta reacción.
- 8) Los cambios de entalpía estándar de combustión han sido tabulados para una gran cantidad de compuestos, y son datos frecuentemente usados para obtener las entalpías de otras reacciones. A partir de la información presentada a continuación calcule el cambio de entalpía estándar para la síntesis de propano gaseoso a 25°C según:



Datos (25°C):



- 9) Calcule la entalpía estándar de formación de N_2O_5 a partir de los siguientes datos a 298K



y de la entalpía estándar de formación de NO dada en la tabla 1.

10) Utilice los datos de la tabla 1 para determinar cual de los siguientes compuestos es un mejor combustible (entrega más calor por gramo de compuesto oxidado). Asuma que en todos los casos la combustión es completa y que el agua se obtiene en estado líquido.

a) CH₄, b) CH₃OH, c) C₂H₂.

Tabla 1. Propiedades termodinámicas de compuestos seleccionados a 1 atm y 25°C.

Nombre	ΔH_f (kJ/mol)	ΔG_f (kJ/mol)	S(J/mol-K)
CO ₂ (g)	-393.5	-394.4	213.7
CH ₃ OH(l)	-238.6	-166.2	127
CO(g)	-110.5	-137.2	197.5
C ₂ H ₂ (g)	227	209	200.9
HCN(l)	105	121	112.8
H ₂ O(g)	-241.8	-228.6	188.7
H ₂ O(l)	-285.8	-237.2	69.9
N ₂ (g)	0	0	191.5
NO ₂ (g)	33.2	51	239.9
NO(g)	90.3	86.6	210.7
O ₂ (g)	0	0	205
H ₂	0	0	130.6
CH ₄	-74.8	-50.8	186.3

15 Cinética química

Conceptos importantes

- Velocidad de reacción. Ley de velocidad y orden de reacción.
- Reacciones elementales y complejas. Mecanismos.
- Efecto de la temperatura en la velocidad de las reacciones.
- Catalizadores.

Preguntas

- 1) Explique la diferencia entre velocidad de reacción, ley de velocidad y constante de velocidad.
- 2) Explique cómo determina la velocidad media de una reacción y cómo determina la velocidad instantánea.
- 3) ¿Qué es la velocidad inicial? ¿Cuál es la ventaja de trabajar con ella?
- 4) ¿Qué es el orden global de una reacción? ¿Puede ser el orden de reacción un número fraccionario? ¿Y negativo?
- 5) ¿Qué relación existe entre los coeficientes estequiométricos de los reactivos y sus órdenes de reacción? ¿Qué es un mecanismo de reacción? ¿Qué criterios debe cumplir un mecanismo de reacción para ser aceptable?
- 6) ¿Cuál es el efecto de un aumento de temperatura en la velocidad de una reacción elemental? ¿Y en la de una compleja?
- 7) ¿Qué es la energía de activación y cómo se determina experimentalmente?
- 8) ¿Qué es un catalizador? ¿Cómo afecta la velocidad de una reacción?
- 9) La reacción $R(g) \rightarrow P(g)$ es de primer orden con respecto a R y de primer orden global. La expresión $[R] = [R]_0 e^{-kt}$ indica la concentración remanente de R al tiempo t. $[R]_0$ indica la concentración de R inicial ($t=0$)
 - a) Represente gráficamente la función exponencial para $[R]_0 = 0,1 \text{ M}$ y $[R]_0 = 1 \text{ M}$ si $k = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. ¿Qué efecto tiene un aumento de la concentración inicial de R sobre la concentración remanente de R a un determinado tiempo?
 - b) Represente gráficamente la función exponencial si la constante cinética k vale $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. (Utilice las mismas concentraciones de R del inciso anterior). ¿Qué efecto tiene un aumento de k sobre la concentración remanente de R a un determinado tiempo?

Problemas

- 1) Para la descomposición del pentóxido de dinitrógeno de acuerdo con la reacción
$$2\text{N}_2\text{O}_5(g) \longrightarrow 4\text{NO}_2(g) + \text{O}_2(g)$$
 - a) Grafique la concentración de N_2O_5 como una función del tiempo.
 - b) Estime la velocidad de descomposición del N_2O_5 a 1,11 y 3,33 horas y compare los valores obtenidos. Para ello utilice los datos de la siguiente tabla.

Tiempo (en horas)	$[\text{N}_2\text{O}_5]$ (en milimoles /litro)
0	2,15
1,11	1,88
2,22	1,64
3,33	1,43
4,44	1,25

- 2) Escriba la ley de velocidad para cada una de las siguientes reacciones e indique cuál es el orden global.
 - a) La reacción $X + 2Y \rightarrow Z$ es de segundo orden en X y de orden $\frac{1}{2}$ en Y.
 - b) La reacción $2A + B \rightarrow C$ es de primer orden en A, primer orden en B y de orden $-3/2$ en C.
- 3) El etano se descompone a 700°C con cinética de primer orden.

- a) Una muestra de etano de 100 mg se coloca en un recipiente de 200 ml y se calienta hasta 700°C, ¿Cuál será la velocidad inicial de descomposición del etano en esas condiciones? ($k = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$ a 700°C)
- b) ¿Cuánto tiempo tarda en consumirse la mitad del etano agregado inicialmente? (Este es el tiempo de vida media del etano)
- c) ¿Esperaría obtener el mismo valor de velocidad inicial si se parte de 200 mg de etano, en el mismo recipiente? ¿Esperaría la misma vida media?
- d) ¿Esperaría obtener el mismo valor de velocidad inicial si la reacción transcurre a 750°C? ¿Esperaría la misma vida media?
- 4) Considere la reacción:

$$2\text{NO}(g) + 2\text{H}_2(g) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$$
 La ley de velocidad para esta reacción es de primer orden con respecto a H_2 y de segundo orden respecto del NO . Escriba la ley de velocidad.
- a) Si la constante de velocidad para esta reacción a 1000K es de $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, ¿cuál es la velocidad de reacción cuando $[\text{NO}] = 0,050 \text{ M}$ y $[\text{H}_2] = 0,100 \text{ M}$?
- 5) En la reacción elemental $2\text{N}_2\text{O}_5(g) \rightarrow 4\text{NO}_2(g) + \text{O}_2(g)$, la energía de activación, E_a , y el cambio de energía interna de la reacción ΔE son 100 kJ/mol y $-98,1 \text{ kJ/mol}$ respectivamente.
- a) Haga un esquema del perfil de energía para esta reacción.
- b) ¿Cuál es la energía de activación para la reacción inversa?
- 6) Se ha propuesto el mecanismo siguiente para la reacción del NO con H_2 para formar N_2O y H_2O :
- $$\text{NO}(g) + \text{NO}(g) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_2(g)$$
- $$\text{N}_2\text{O}_2(g) + \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$$
- a) Demuestre que al sumar las etapas elementales se obtiene la ecuación balanceada de la reacción.
- b) Escriba una ecuación de velocidad para cada etapa elemental en el mecanismo.
- c) Identifique el intermediario.

16 Equilibrio químico

Conceptos importantes

Constantes de equilibrio: K_c , K_p y K .

Relación entre equilibrio y cinética.

Equilibrios heterogéneos.

Influencia del agregado o remoción de reactivos o productos sobre un sistema en equilibrio.

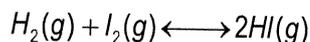
Efecto de la temperatura.

Preguntas

- 1) ¿Cuáles son los motivos por los que una reacción puede detenerse sin que los reactivos se hayan consumido totalmente?
- 2) Explique por qué son incorrectas las siguientes afirmaciones:
 - a) Una vez alcanzado el equilibrio, la reacción se detiene.
 - b) Si se logra aumentar la velocidad de una reacción, entonces habrá una mayor cantidad de producto de reacción en el equilibrio.
 - c) La reacción inversa no empieza hasta que todos los reactivos se hayan transformado en productos.
- 3) Escriba la expresión de la constante de equilibrio definida en términos de concentraciones molares (K_c) para la reacción:
 $2A \leftrightarrow C + D$
¿Cómo se verá afectada K_c si se multiplican los coeficientes estequiométricos por 2?
¿Qué relación existe entre K_c y las velocidades de la reacción directa e inversa, si estas son reacciones elementales?
- 4) Una muestra de 0,1 mol de ozono puro se coloca en un recipiente de 1 litro (volumen constante) y ocurre la siguiente reacción hasta llegar al equilibrio:
 $2O_3(g) \leftrightarrow 3O_2(g)$
Otra muestra de 0,5 moles de ozono puro se coloca en un segundo recipiente de 1 litro (volumen constante) a la misma temperatura que la anterior y el sistema evoluciona hasta la posición de equilibrio.
Sin hacer ningún cálculo determine cuáles de los siguientes valores serán iguales en ambos casos:
 - a) Masa de O_2 .
 - b) Concentración de O_2 .
 - c) $[O_2]/[O_3]$
 - d) $[O_2]^3/[O_3]^2$
 - e) El tiempo transcurrido hasta que el sistema alcance el equilibrio.
- 5) ¿A qué se llama equilibrio heterogéneo? ¿Cómo depende en estos casos la constante de equilibrio de la concentración de los líquidos o sólidos puros?
- 6) Para la reacción
 $CaCO_3(s) \leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
escriba la expresión de K_c y K_p
- 7) Enuncie el principio de Le Chatelier.

Problemas

- 1) Los siguientes datos fueron obtenidos a 460°C y corresponden a concentraciones molares en el equilibrio para la reacción:



[H ₂]	[I ₂]	[HI]
6,47 10 ⁻³	0,594 10 ⁻³	0,0137
3,84 10 ⁻³	1,52 10 ⁻³	0,0169
1,43 10 ⁻³	1,43 10 ⁻³	0,0100

Calcule K_c y K_p

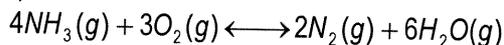
- 2) Cuando un mol de NO₂ a 25°C se coloca en un recipiente de 1l, se transforma en N₂O₄ y la reacción alcanza el equilibrio cuando el 95 % de las moléculas de NO₂ iniciales se han transformado en N₂O₄.

- ¿Qué especies químicas están presentes en el equilibrio?
- ¿En qué cantidad?
- Calcule K_c y K_p.

- 3) Si se colocan 0,150 moles de PCl₅ (g) en un recipiente cerrado de 500 ml a 250°C, éste se descompone según:
- $$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Si se deja que el sistema alcance el equilibrio y K_c = 1,80 a esta temperatura, calcular la concentración de todas las especies en el equilibrio a 250°C.

- 4) Considere la reacción

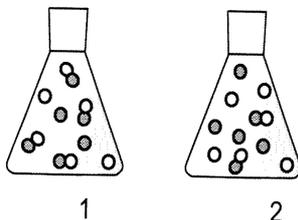


Si se parte del sistema en equilibrio prediga el efecto sobre las concentraciones de

- agregar N₂(g) a temperatura constante
- sacar H₂O(g) a temperatura constante.

- 5) Para la reacción N₂(g) + 3H₂(g) ↔ 2NH₃(g) a 500K, K_c=0,061. En una cierta mezcla de reacción se determinaron las siguientes concentraciones N₂ = 3,00 mol/l, H₂ = 2,00 mol/l y NH₃ = 0,50 mol/litro. ¿Está el sistema en equilibrio? Si no está en equilibrio, indique cómo va a evolucionar.

- 6) La disociación endotérmica de una molécula diatómica XY (g) ↔ X(g) + Y(g) ocurre a 500 K. La representación 1 muestra la situación del sistema en equilibrio antes de introducir un cambio y la representación 2 muestra la nueva situación de equilibrio después de haber introducido un cambio. ¿Cuál de los siguientes cambios llevará al sistema del estado de equilibrio 1 al estado de equilibrio 2?



- Aumento de temperatura.
- Agregado de X al sistema previamente en equilibrio.
- Agregado de un catalizador.

7) Bajo ciertas condiciones, nitrógeno y oxígeno reaccionan para dar N_2O (monóxido de dinitrógeno) según:
 $2N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2N_2O(g)$.

a) Calcular las concentraciones de todas las especies si una mezcla de 0,482 moles de N_2 y 0,933 moles de O_2 se colocan en un recipiente de reacción de 10 l y se deja a la mezcla alcanzar el equilibrio. Dato: K_c es $2,0 \cdot 10^{-37}$.

Nota: Cuando uno realiza el cálculo anterior el planteo de la situación de equilibrio lleva a que:

$$K_c = \frac{[N_2O]^2}{[N_2]^2 [O_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,482 - 2x)^2 (0,933 - x)}$$

Resolver esta ecuación requiere resolver una ecuación cúbica (x^3). Sin embargo, como el valor de K_c es muy pequeño comparado con 0,482 y 0,933, se pueden desprestigiar los términos en x en el denominador.

b) Plantear la expresión para K_c teniendo en cuenta estas aproximaciones y calcular las concentraciones de las especies en el equilibrio.

c) Verificar si la aproximación fue válida recalculando K_c a partir de los valores obtenidos.