

16 Aspectos energéticos y cinéticos de las reacciones químicas

EJERCICIOS PROPUESTOS

16.1 Pon un ejemplo de un dispositivo que transforme:

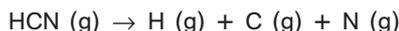
- Energía química en energía eléctrica.
 - Energía química en energía luminosa.
- Una pila voltaica.
 - Las barras de "Cyalume" que suelen utilizarse para ser visto en la montaña, y como animación en las verbenas nocturnas. Estas barras contienen unos reactivos separados por una membrana. Al agitar la barra, se rompe la membrana de separación de modo que los reactivos entran en contacto, produciéndose una reacción química acompañada de la emisión de luz.

16.2 Las luciérnagas transforman la energía química en luz.

¿Conoces algún proceso en el que se transforme luz en energía química? Indica alguna forma de aprovechamiento industrial de esta transformación.

El proceso de la fotosíntesis que llevan a cabo las plantas con clorofila. Los biocombustibles, por ejemplo, aprovechan la energía química acumulada en los compuestos orgánicos sintetizados por las plantas a costa de la energía absorbida de la luz solar.

16.3 El venenoso gas cianuro de hidrógeno se descompone en sus elementos en estado atómico según la reacción:



Razona si en dicho proceso se absorbe o se libera energía.

En el transcurso de esta reacción se rompen enlaces químicos, lo que requiere un aporte de energía, y no se forma ningún enlace químico nuevo. Por tanto, el proceso correspondiente a esta reacción viene acompañado de la absorción de energía.

16.4 Dada la reacción del nitrato de amonio:



emite una hipótesis sobre si absorbe o desprende energía, sabiendo que los enlaces de los productos son mucho más fuertes que los enlaces de los reactivos.

La energía que se desprende al formarse los enlaces nuevos de los productos es mayor que la energía que hay que aportar para romper los enlaces viejos entre los átomos de los reactivos, ya que aquellos son más fuertes que estos. En consecuencia, la reacción dada, correspondiente a la descomposición del nitrato de amonio, viene acompañada de un desprendimiento neto de energía.

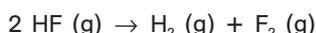
16.5 Indica si el proceso de fusión de un cubito de hielo es endotérmico o exotérmico.

El proceso de fusión de un sólido requiere siempre el aporte de la energía requerida para vencer las atracciones que mantienen la red cristalina. Por tanto, la fusión del hielo es un proceso endotérmico.

16.6 ¿Puede una reacción química realizarse en un recipiente cerrado pero con trabajo de expansión?

Si la reacción se realiza en un recipiente cerrado, de paredes rígidas, el volumen permanece constante sin desplazamientos macroscópicos, de modo que el trabajo de expansión, en estas condiciones, es idénticamente nulo.

16.7 El calor de reacción del proceso:



es $Q_p = +542 \text{ kJ}$ por cada mol de H_2 . Califica la reacción de endotérmica o exotérmica.

De acuerdo con el convenio termodinámico moderno de signos, un valor positivo del calor de reacción significa que el calor es absorbido en el transcurso de la reacción. Por tanto, la reacción dada es endotérmica.

- 16.8 El SrCO₃ es el compuesto más utilizado en pirotecnia para conseguir el color rojo. Como todos los carbonatos del grupo II, se descompone al calentarlo:

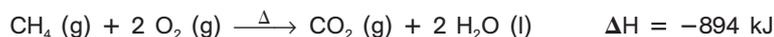


Halla ΔH para la reacción: $\text{SrO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{SrCO}_3 (\text{s})$

El valor de ΔH de una reacción es igual y de signo opuesto al valor de ΔH para la reacción inversa. En consecuencia,



- 16.9 Interpreta la siguiente ecuación termoquímica:



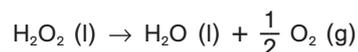
- a) Indica si es exotérmica o endotérmica.
b) ¿Qué calor se intercambia si se producen 4 mol de agua?

a) Dado que $\Delta H = Q_p$, un valor negativo de ΔH indica que la reacción es exotérmica.

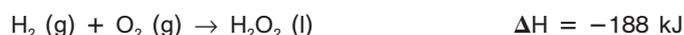
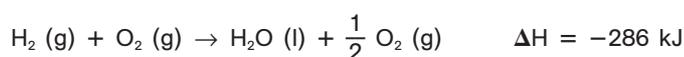
b) El valor de ΔH indica que cuando se forman 2 moles de H₂O (a presión constante) se desprenden (signo negativo de ΔH) 894 kJ en forma de calor. Utilizando el valor de ΔH como factor de conversión, el calor desprendido cuando se producen 4 moles de agua resulta

$$Q = 4 (\text{mol H}_2\text{O}) \cdot \frac{-894 (\text{kJ})}{2 (\text{mol H}_2\text{O})} = -1788 \text{ kJ}$$

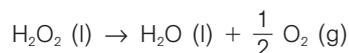
- 16.10 Determina la entalpía de la reacción de descomposición del agua oxigenada:



a partir de las siguientes reacciones:

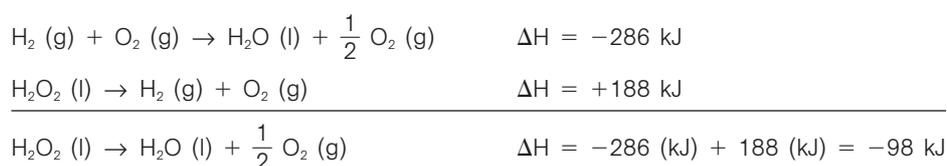


Se trata de trabajar con la información dada hasta llegar a dos ecuaciones que, sumadas, den la ecuación que se desea:

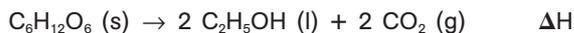


Para ello nos centraremos en el H₂O. Se necesita 1 mol en el lado derecho. Para conseguirlo, nos basta con la primera ecuación termoquímica dada, dejándola tal cual.

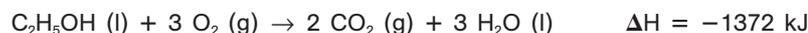
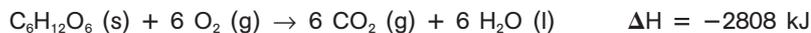
Además, necesitamos 1 mol de H₂O₂ en el lado izquierdo, lo cual se consigue invirtiendo la segunda ecuación termoquímica dada, lo que supone cambiar de signo el valor de su ΔH (regla 2 de la termoquímica). Sumando las dos ecuaciones y aplicando la ley de Hess:



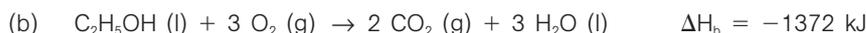
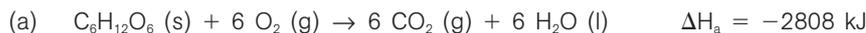
16.11 Calcula la entalpía de la reacción de fermentación alcohólica:



a partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



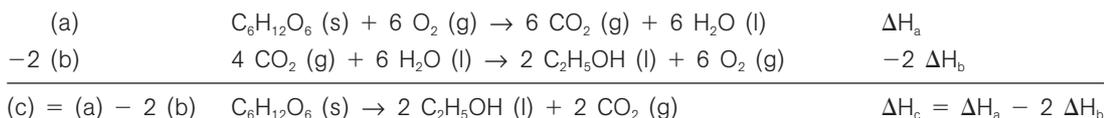
Designaremos las dos ecuaciones termoquímicas dadas como ecuaciones (a) y (b):



A partir de estas dos ecuaciones, podemos obtener la ecuación de la reacción deseada, que designaremos como ecuación (c):



En efecto, (c) = (a) - 2 (b):



Aplicando la ley de Hess:

$$\Delta H_c = \Delta H_a - 2 \Delta H_b = -2808 \text{ (kJ)} - 2 \cdot (-1372) \text{ (kJ)} = -64 \text{ kJ}$$

16.12 Escribe la ecuación de combustión completa del gas acetileno, C_2H_2 .

En presencia de suficiente oxígeno, los productos de la combustión de cualquier compuesto que contenga C y H son CO_2 y H_2O . La ecuación de la reacción de combustión completa del acetileno es, pues,



La ecuación ajustada: $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{5}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

16.13 El magnesio puede obtenerse mediante la electrólisis del MgCl_2 fundido. Escribe las ecuaciones que tienen lugar en los electrodos e indica el ánodo y el cátodo.

La ganancia de electrones se denomina reducción, y el electrodo donde se produce recibe el nombre de cátodo:
 $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$

La pérdida de electrones se denomina oxidación, y el electrodo donde se produce recibe el nombre de ánodo:
 $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

16.14 Una masa de 3,0 g de cinc reacciona con una disolución de ácido clorhídrico y se consume en 2 minutos. ¿Cuál es la velocidad media de la reacción expresada en mol de cinc por segundo?

$$\text{velocidad de reacción media} = \frac{\text{moles Zn consumidos}}{\text{tiempo transcurrido}} = \frac{3,0 \text{ (g Zn)} \cdot \frac{1 \text{ (mol Zn)}}{65,38 \text{ (g Zn)}}}{2 \cdot 60 \text{ (s)}} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol (Zn)} \text{s}^{-1}$$

16.15 Califica cualitativamente como rápidas o lentas las siguientes reacciones:

- Oxidación del hierro a la intemperie.
- Combustión de la pólvora.
- Reacción del hidróxido de sodio (base) con ácido clorhídrico.

a) Lenta.

b) Rápida.

c) Rápida.

- 16.16 La reacción entre el carbono y el oxígeno es exotérmica. Sin embargo, es extremadamente lenta. Explica este hecho mediante la teoría de colisiones.

Aunque la reacción entre el carbono y el oxígeno es exotérmica, la energía de activación de dicha reacción es muy alta. De acuerdo con la teoría de colisiones, si la energía de activación es muy alta, muy pocas moléculas tienen suficiente energía, a temperatura ambiente, para superar la barrera, de modo que la reacción transcurre muy lentamente. Esto explica que la combustión del carbono sea muy lenta a temperatura ambiente.

- 16.17 Razona si toda colisión entre moléculas que tengan energía suficiente acaba formando productos de reacción. ¿Es necesaria alguna otra condición?

Una reacción química solo puede producirse si las moléculas de reactivos colisionan entre sí. Sin embargo, para que una colisión entre moléculas de los reactivos sea eficaz, no basta con que la energía disponible en el choque sea suficiente para "remontar" la barrera de energía de activación. Además, la colisión debe ocurrir con la orientación adecuada.

- 16.18 En los laboratorios se guardan ciertas muestras biológicas en nitrógeno líquido a -196°C . ¿Cuál es la razón de utilizar temperaturas tan bajas?

La velocidad de una reacción aumenta al elevar la temperatura. De igual forma, a temperaturas tan bajas como la del nitrógeno líquido, las reacciones químicas transcurren muy despacio, de modo que los procesos de descomposición de las muestras se producen muy lentamente.

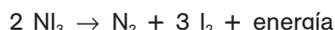
- 16.19 Algunas personas no pueden digerir la leche (intolerancia a la lactosa). ¿Cuál puede ser el motivo?

La carencia de una enzima, la lactasa, que cataliza la descomposición de la lactosa (en glucosa y galactosa).

EJERCICIOS Y PROBLEMAS

ORIGEN DE LA ENERGÍA INTERCAMBIADA EN LAS REACCIONES. REACCIONES ENDOTÉRMICAS Y EXOTÉRMICAS

- 16.20 El triyoduro de nitrógeno, NI_3 , es tan inestable que cuando está seco, basta tocarlo con una pluma para que estalle, formando nitrógeno y yodo, con gran desprendimiento de energía:



¿Cuántos enlaces se rompen y cuántos se forman? ¿Qué puede decirse sobre la fortaleza de los mismos?

Se rompen los seis enlaces (N-I) de las dos moléculas de NI_3 . Se forma el enlace (N=N) de la molécula de N_2 y los tres enlaces (I-I) de las tres moléculas de I_2 .

En el transcurso de la reacción se desprende mucha energía. Por tanto, la energía que se desprende en la formación de los nuevos enlaces es mucho mayor que la energía que hay que aportar para romper los enlaces viejos, a pesar del mayor número de estos. En consecuencia, los enlaces que se rompen (N-I) son mucho más débiles que los enlaces que se forman (N=N) y (I-I). El enlace (N=N) es especialmente fuerte, ya que se trata de un enlace covalente triple.

- 16.21 Los deportistas utilizan bolsas instantáneas de frío que contienen agua y nitrato de amonio sólido separados. Cuando estos se mezclan, tiene lugar el proceso:

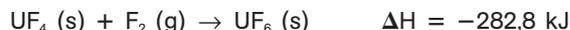


Indica si se trata de un proceso endotérmico o exotérmico, y el signo del calor de reacción.

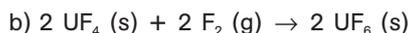
Se trata de un proceso endotérmico ya que en su transcurso se absorbe calor. De acuerdo con el convenio termodinámico de signos, el calor es positivo ya que se trata de calor absorbido.

ENTALPÍA DE REACCIÓN. DIAGRAMAS ENTÁLPICOS

16.22 Una etapa clave en la purificación del uranio para su uso como combustible en los reactores nucleares es:



Indica cuál es el valor de ΔH para las reacciones:



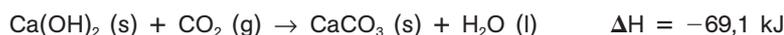
a) El valor de ΔH en una reacción es igual y de signo opuesto al valor de ΔH para la reacción inversa (2.ª regla básica de la termodinámica). Por tanto, dado que la ecuación a) es la inversa de la ecuación termoquímica dada:



b) La magnitud de ΔH es directamente proporcional a la cantidad de reactivo o producto (1.ª regla básica de la termodinámica). Por tanto, dado que la ecuación b) se obtiene multiplicando por 2 todos los coeficientes estequiométricos de la ecuación termoquímica dada:



16.23 Los romanos utilizaban cal viva, CaO , como mortero en las estructuras de piedra. El CaO se mezclaba con agua, formándose Ca(OH)_2 , el cual reaccionaba lentamente con el CO_2 del aire para dar piedra caliza:



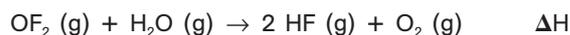
Calcula la cantidad de calor que se desprende por cada gramo de Ca(OH)_2 que se “carbonata”.

El valor de ΔH indica que cuando reacciona 1 mol de Ca(OH)_2 (a presión constante) se desprenden (signo negativo de ΔH) 69,1 kJ en forma de calor. Por tanto, si reacciona 1,00 g de Ca(OH)_2 con la cantidad correspondiente de CO_2 , el calor desprendido es:

$$Q = 1,00 (\text{g Ca(OH)}_2) \cdot \frac{1 (\text{mol Ca(OH)}_2)}{74,096 (\text{g Ca(OH)}_2)} \cdot \frac{69,1 (\text{kJ})}{1 (\text{mol Ca(OH)}_2)} = 0,933 \text{ kJ}$$

Hemos calculado el calor desprendido por cada gramo exacto de Ca(OH)_2 . Por tanto, el valor de 1 g de Ca(OH)_2 no limita el número de cifras significativas.

16.24 El difluoruro de oxígeno, OF_2 , es un compuesto exótico, ya que aquí el oxígeno tiene un número de oxidación positivo, algo realmente insólito. Se trata de un gas incoloro y tóxico que reacciona rápidamente con el vapor de agua del aire, produciendo O_2 y HF :

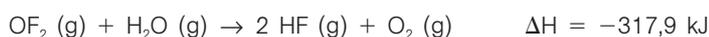


Calcula la entalpía, ΔH , de la ecuación anterior, sabiendo que se desprenden 5890 J mediante calor por cada gramo de OF_2 que reacciona.

En un proceso a presión constante, la entalpía de reacción es igual al calor intercambiado con el entorno: $\Delta H = Q_p$. Por tanto, debemos calcular el calor que se desprende en la reacción por cada mol de OF_2 consumido:

$$Q = \frac{5890 (\text{kJ})}{1 (\text{g OF}_2)} \cdot \frac{1 (\text{kJ})}{10^3 (\text{J})} \cdot \frac{53,98 (\text{g OF}_2)}{1 (\text{mol OF}_2)} = 317,9 \text{ kJmol}^{-1} (\text{OF}_2)$$

Según el convenio termodinámico, el calor tiene signo negativo, ya que se desprende en el transcurso de la reacción. Obtenemos, pues, $\Delta H = Q_p = -317,9 \text{ kJmol}^{-1}$ de OF_2 , resultado que podemos expresar por medio de la siguiente ecuación termoquímica:



- 16.25 Las mezclas de perclorato de potasio y polvo fino de aluminio (o magnesio) producen una intensa llamada o flash de luz blanca y se utilizan en la producción de efectos especiales en los conciertos de rock. La ecuación de la reacción, fuertemente exotérmica, que da lugar al flash es:



a) ¿Cuánto vale la entalpía de dicha reacción?

b) Calcula qué cantidad de calor se desprende por cada gramo de aluminio que se quema.

a) En un proceso a presión constante, la entalpía de reacción es igual al calor intercambiado con el entorno:

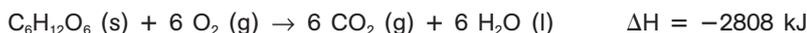
$$\Delta H = Q_p = -6715 \text{ kJ}$$

El signo es negativo, ya que el calor se desprende en el transcurso de la reacción.

b) Utilizando la entalpía de reacción como factor de conversión de masa consumida de un reactivo a cantidad de calor desprendido en la reacción, obtenemos:

$$Q = 1,000 (\text{g Al}) \cdot \frac{1 (\text{mol Al})}{26,98 (\text{g Al})} \cdot \frac{6715 (\text{kJ})}{8 (\text{mol Al})} = 31,11 \text{ kJ}$$

- 16.26 El cerebro humano es un órgano energéticamente muy exigente que utiliza como combustible únicamente glucosa. Aunque su masa es solo un 2% de la masa corporal total, consume el 20% de su energía. Calcula la masa de glucosa que necesita quemar diariamente una persona cuyo gasto metabólico total es de 2100 kcal día⁻¹, para satisfacer la demanda de su cerebro.



Primero calculamos el gasto metabólico diario, expresado en kJ, del cerebro humano:

$$Q = \frac{2100 (\text{kcal})}{1 (\text{día})} \cdot \frac{4,18 (\text{kJ})}{1 (\text{kcal})} \cdot \frac{20}{100} = 1755,6 \text{ kJ}$$

Ahora, utilizamos el valor de ΔH como factor de conversión de energía desprendida en la reacción a masa consumida de glucosa:

$$1755,6 (\text{kJ}) \cdot \frac{1 (\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{2808 (\text{kJ})} \cdot \frac{180,156 (\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{1 (\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = 112,6 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

- 16.27 Los montañeros llevan bolsas que generan calor, para casos de emergencia. El proceso que tiene lugar es:



Se mezclan 40,0 g de CaCl_2 con 100 mL de agua a 20,0°C. Calcula la temperatura final suponiendo que todo el calor desprendido lo absorbe el agua. Datos: Calor específico del agua: 4,18 Jg⁻¹ °C⁻¹. Densidad del agua: 1 g mL⁻¹.

Primero calculamos el calor desprendido utilizando el valor de la entalpía de reacción como factor de conversión de masa (de reactivo consumido) a calor (desprendido en el transcurso de la reacción):

$$Q = 40,0 (\text{g CaCl}_2) \cdot \frac{1 (\text{mol CaCl}_2)}{110,98 (\text{g CaCl}_2)} \cdot \frac{82,8 (\text{kJ})}{1 (\text{mol CaCl}_2)} = 29,8 \text{ kJ}$$

La elevación de temperatura (ΔT) se calcula mediante la ecuación:

$$Q = mc_e \Delta T = mc_e (T_f - T_0)$$

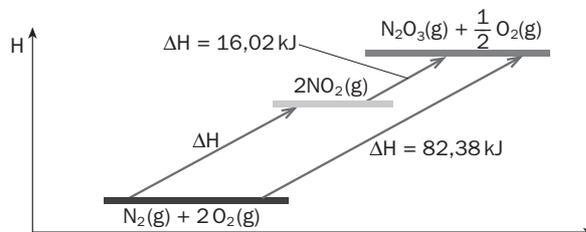
Suponiendo que todo el calor desprendido lo absorbe el agua, sustituimos los valores conocidos en esta ecuación y despejamos el valor de la temperatura final, T_f :

$$29800 (\text{J}) = 100 (\text{g}) \cdot 4,18 (\text{Jg}^{-1}) \cdot (T_f - 20) (\text{°C}) \Rightarrow 29800 = 418 T_f - 8360$$

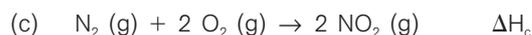
$$T_f = \frac{29800 + 8360}{418} = 91,3^\circ \text{C}$$

LEY DE HESS

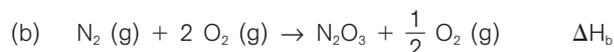
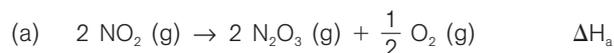
16.28 Utiliza la ley de Hess para completar el diagrama que se da a continuación:



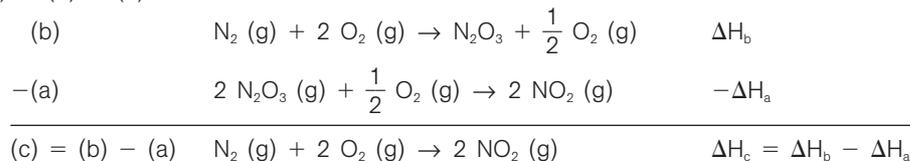
La ecuación de la reacción cuya ΔH se desconoce es:



Esta ecuación se obtiene a partir de las dos ecuaciones cuyas entalpías de reacción son conocidas:



En efecto, (c) = (b) - (a):



Aplicando la ley de Hess:

$$(c) = (b) - (a) \Rightarrow \Delta H_c = \Delta H_b - \Delta H_a = 82,38 \text{ (kJ)} - 16,02 \text{ (kJ)} = 66,36 \text{ kJ}$$

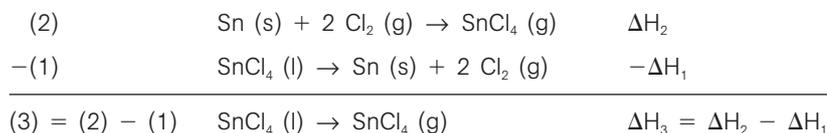
16.29 Calcula la entalpía correspondiente a la vaporización del tetracloruro de estaño líquido, en J por gramo, a partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



La ecuación de la reacción de vaporización del SnCl_4 es:



Esta ecuación puede obtenerse a partir de las dos ecuaciones dadas como: (3) = (2) - (1)



Aplicando la ley de Hess:

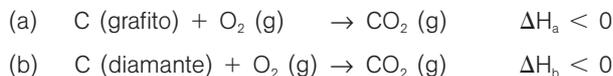
$$(3) = (2) - (1) \Rightarrow \Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -83,6 - (-130,3) = 46,4 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Dado el signo de ΔH_3 , la vaporización viene acompañada de absorción de calor. El valor en J g^{-1} :

$$\frac{46,4 \text{ (kcal)}}{1 \text{ (mol SnCl}_4)} \cdot \frac{1000 \text{ (cal)}}{1 \text{ (kcal)}} \cdot \frac{4,18 \text{ (J)}}{1 \text{ (cal)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol SnCl}_4)}{260,51 \text{ (g SnCl}_4)} = 744,5 \text{ J g}^{-1} (\text{SnCl}_4)$$

16.30 La entalpía de la reacción en la que se obtiene diamante a partir de grafito es $+1,88 \text{ kJ mol}^{-1}$. Razona qué desprende mayor cantidad de calor al arder, 100 g de diamante o 100 g de grafito.

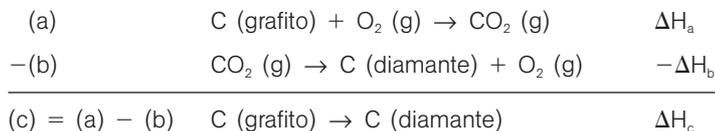
Las ecuaciones de las reacciones de combustión del grafito y del diamante son:



Podemos obtener la ecuación de la reacción en la que se obtiene diamante a partir del grafito:



A partir de las dos ecuaciones anteriores, como $(c) = (a) - (b)$:



Aplicando la ley de Hess:

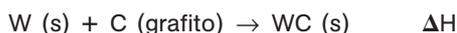
$$\Delta H_c = \Delta H_a - \Delta H_b = 1,88 \text{ kJ} \Rightarrow \Delta H_a = 1,88 \text{ (kJ)} + \Delta H_b \Rightarrow \Delta H_a > \Delta H_b$$

Dado que ΔH_a y ΔH_b son negativas, ya que las reacciones de combustión son exotérmicas,

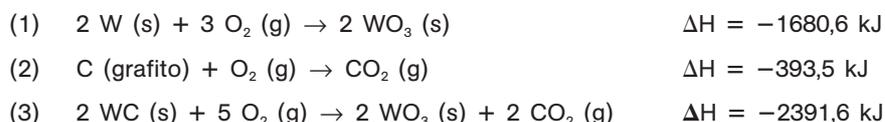
$$\Delta H_a > \Delta H_b \Rightarrow |\Delta H_a| < |\Delta H_b|$$

Como $Q_p = \Delta H$, se desprende mayor cantidad de calor en la combustión de un mol de diamante que en la de un mol de grafito. Por lo mismo, el calor desprendido al arder 100 g de diamante es mayor que el calor liberado al quemarse 100 g de grafito.

16.31 El carburo de tungsteno, WC, es muy duro y se emplea para hacer herramientas cortantes y, por ejemplo, las puntas de los bolígrafos. Calcula la entalpía de la reacción:



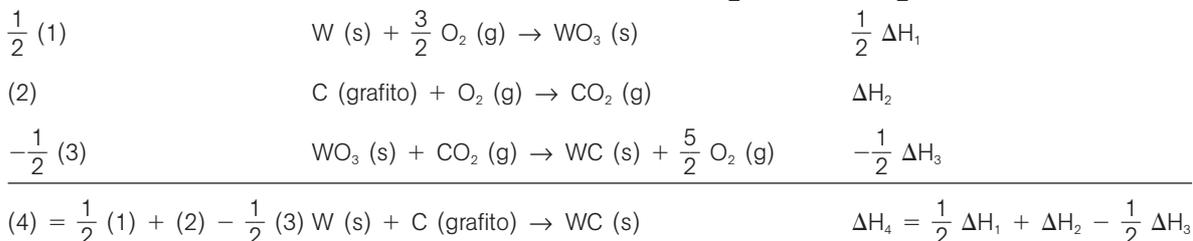
a partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Podemos obtener la ecuación de la reacción deseada:



A partir de las tres ecuaciones termoquímicas dadas como: $(4) = \frac{1}{2} (1) + (2) - \frac{1}{2} (3)$:



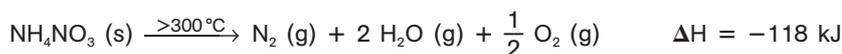
Aplicando la ley de Hess:

$$\Delta H_4 = \frac{1}{2} \Delta H_1 + \Delta H_2 - \frac{1}{2} \Delta H_3 = \frac{1}{2}(-1680,6) + (-393,5) - \frac{1}{2}(-2391,6) = -38,0 \text{ kJ}$$

16.32 El nitrato de amonio, un fertilizante, se descompone de forma no explosiva si se calienta a unos 200 °C:

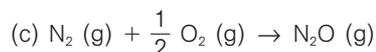


Sin embargo, si el calentamiento es fuerte, se descompone explosivamente:

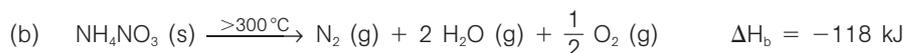
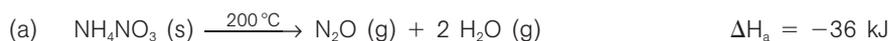


Halla la entalpía de la reacción en la que se forma un mol de N₂O (gas de la risa) a partir de N₂ (g) y O₂ (g).

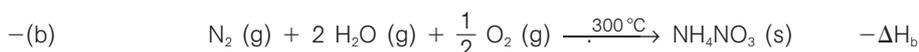
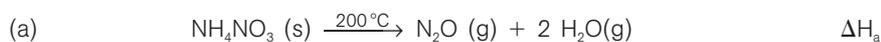
Podemos obtener la ecuación de la reacción de formación de N₂O a partir de N₂ y O₂:



A partir de las dos ecuaciones termoquímicas dadas:



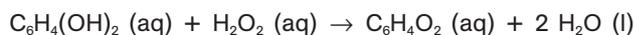
En efecto: (c) = (a) - (b)



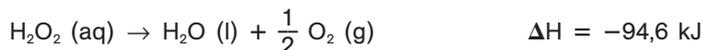
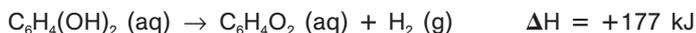
Aplicando la ley de Hess:

$$\text{(c) = (a) - (b) } \Rightarrow \Delta H_c = \Delta H_a - \Delta H_b = -36 \text{ (kJ)} - (-118) \text{ (kJ)} = 82 \text{ kJ}$$

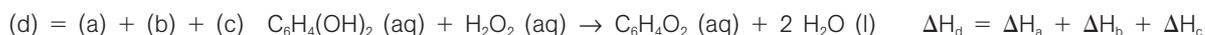
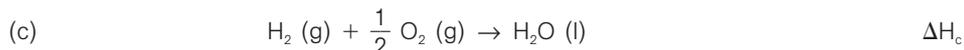
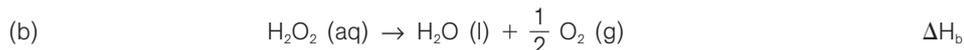
16.33 El escarabajo bombardero, cuando se ve amenazado, arroja un “espray químico” formado por una mezcla de hidroquinona y peróxido de hidrógeno. Estos reaccionan según la ecuación:



Halla la entalpía de esta reacción a partir de la siguiente información:



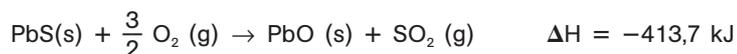
Podemos obtener la ecuación de la reacción deseada sumando las tres ecuaciones dadas:



Aplicando la ley de Hess:

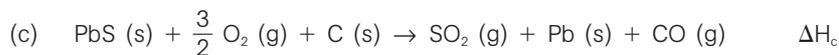
$$\text{(d) = (a) + (b) + (c) } \Rightarrow \Delta H_d = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c = 177 + (-94,6) + (-286) = -204 \text{ kJ}$$

- 16.34 El plomo es uno de los nueve elementos conocidos desde la Antigüedad. Para obtener el metal, la mena, PbS (galena), se calienta en el aire para formar óxido de plomo (II), el cual se reduce luego con carbono:

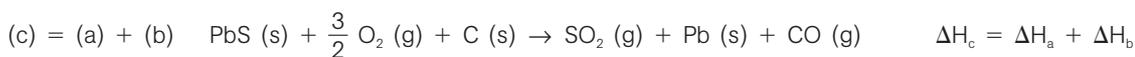
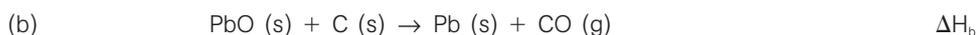


¿Qué cantidad de energía se libera o se absorbe en la formación de plomo a partir de 1,00 kg de PbS puro?

La ecuación de la reacción de formación de plomo a partir de PbS:



podemos obtenerla sumando las dos ecuaciones termoquímicas dadas:



Aplicando la ley de Hess:

$$(c) = (a) + (b) \Rightarrow \Delta H_c = \Delta H_a + \Delta H_b = -413,7 \text{ (kJ)} + 106,8 \text{ (kJ)} = -306,9 \text{ kJ}$$

El valor de ΔH indica que cuando se forma 1 mol de plomo (a presión constante) a partir de 1 mol de PbS, se desprenden (signo negativo de ΔH) 306,9 kJ en forma de calor. Por tanto, a partir de 1,00 kg de PbS, el calor que interviene en el proceso es:

$$Q = 1,00 \cdot 10^3 \text{ (g PbS)} \cdot \frac{1 \text{ (mol PbS)}}{239,26 \text{ (g PbS)}} \cdot \frac{-306,9 \text{ (kJ)}}{1 \text{ (mol PbS)}} = -1,28 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

REACCIONES DE COMBUSTIÓN

- 16.35 El etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, se mezcla con la gasolina y se vende como gasohol. Escribe la ecuación de la reacción de combustión completa del etanol y calcula los gramos de dióxido de carbono que se desprenden por cada gramo de combustible.

En la combustión completa de un compuesto de C, H y O, los productos son siempre CO_2 y H_2O . La ecuación ajustada de la reacción de combustión del etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, es:



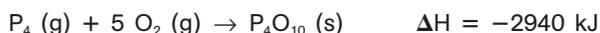
Se trata de calcular la masa de un producto (B) que se forma a partir de una masa dada de un reactivo (A). La cantidad de reactivo solicitada se calcula siguiendo el esquema:

$$\text{gramos A} \xrightarrow{\text{masa molar A}} \text{moles A} \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles B} \xrightarrow{\text{masa molar B}} \text{gramos B}$$

Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada y las masas molares correspondientes, se obtiene:

$$1,00 \text{ (g C}_2\text{H}_5\text{O)} \cdot \frac{1 \text{ (mol C}_2\text{H}_5\text{O)}}{46,07 \text{ (g C}_2\text{H}_5\text{O)}} \cdot \frac{2 \text{ (mol CO}_2\text{)}}{1 \text{ (mol C}_2\text{H}_5\text{O)}} \cdot \frac{44,01 \text{ (g CO}_2\text{)}}{1 \text{ (mol CO}_2\text{)}} = 1,91 \text{ g CO}_2$$

- 16.36 El fósforo blanco se guarda sumergido en agua, ya que expuesto al aire se oxida rápidamente, lo que motiva su luminiscencia (fósforo en griego significa 'portador de luz') y acaba ardiendo según la ecuación:



Si arden 10,0 g de fósforo blanco,

a) ¿Qué cantidad de calor se desprende?

b) ¿Cuántos litros de O_2 , medidos en condiciones normales, se consumen?

a) El valor de ΔH indica que cuando se quema 1 mol de P_4 (a presión constante) se desprenden (signo negativo de ΔH) 2940 kJ en forma de calor. Por tanto, si arden 10,0 g de P_4 , el calor desprendido es:

$$Q = 10,0 (\text{g P}_4) \cdot \frac{1 (\text{mol P}_4)}{123,88 (\text{g P}_4)} \cdot \frac{2940 (\text{kJ})}{1 (\text{mol P}_4)} = 237 \text{ kJ}$$

b) Se trata de calcular el volumen de un reactivo (B) que reacciona con una masa dada de otro reactivo (A) siguiendo la ruta:



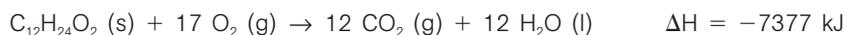
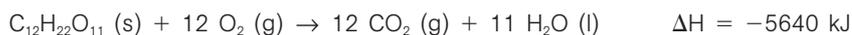
De acuerdo con la ecuación de los gases ideales, el volumen molar, en las condiciones dadas, es:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 (\text{mol}) \cdot 0,082 (\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \cdot 273 (\text{K})}{1 (\text{atm})} = 22,4 \text{ L}$$

$$10,0 (\text{g P}_4) \cdot \frac{1 (\text{mol P}_4)}{123,88 (\text{g P}_4)} \cdot \frac{5 (\text{mol O}_2)}{1 (\text{mol P}_4)} \cdot \frac{22,4 (\text{L de O}_2)}{1 (\text{mol O}_2)} = 9,04 \text{ L de O}_2$$

- 16.37 Las entalpías de combustión de la sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) y del ácido láurico ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$) son -5640 kJ y -7377 kJ , respectivamente, por mol de compuesto. Escribe las correspondientes ecuaciones de combustión y compara el calor desprendido por gramo de sacarosa (un hidrato de carbono típico) con el que se obtiene por gramo de ácido láurico (una grasa típica).

Las ecuaciones ajustadas de las reacciones de combustión de la sacarosa y del ácido láurico son, respectivamente,



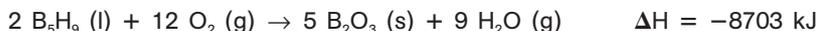
Los valores de ΔH dados en las ecuaciones anteriores indican el calor que se desprende en la combustión de 1 mol de sacarosa y en la de 1 mol de ácido láurico, respectivamente. El calor de combustión por gramo resulta:

$$\frac{1 (\text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{342,296 (\text{g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} \cdot \frac{5640 (\text{kJ})}{1 (\text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = 16,48 \text{ kJg}^{-1} (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$$

$$\frac{1 (\text{mol C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2)}{200,312 (\text{g C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2)} \cdot \frac{7377 (\text{kJ})}{1 (\text{mol C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2)} = 36,83 \text{ kJg}^{-1} (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2)$$

16.38 La nave espacial Enterprise de la serie Star Trek no utiliza realmente cristales de “dilitio” como combustible, sino una mezcla de pentaborano (B_5H_9) y oxígeno.

Estas sustancias reaccionan según la ecuación:



Si se queman 168 kg de B_5H_9 ,

- ¿Qué cantidad de calor se desprende?
- ¿Cuántos gramos de oxígeno se consumen?

a) El valor de ΔH indica que cuando se queman 2 moles de B_5H_9 (a presión constante) se desprenden (signo negativo de ΔH) 8703 kJ en forma de calor. Por tanto, si se queman 168 kg de B_5H_9 , el calor desprendido es:

$$Q = 1,68 \cdot 10^5 \text{ (g } B_5H_9) \cdot \frac{1 \text{ (mol } B_5H_9)}{63,14 \text{ (g } B_5H_9)} \cdot \frac{8703 \text{ (kJ)}}{2 \text{ (mol } B_5H_9)} = 1,16 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$

b) Se trata de calcular la masa de un reactivo (B) que reacciona con una masa dada de otro reactivo (A). La cantidad de reactivo solicitada se calcula siguiendo el esquema:



Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada y las masas molares correspondientes, se obtiene:

$$1,68 \cdot 10^5 \text{ (g } B_5H_9) \cdot \frac{1 \text{ (mol } B_5H_9)}{63,14 \text{ (g } B_5H_9)} \cdot \frac{12 \text{ (mol } O_2)}{2 \text{ (mol } B_5H_9)} \cdot \frac{32,00 \text{ (g } O_2)}{1 \text{ (mol } O_2)} = 5,11 \cdot 10^5 \text{ g } O_2$$

16.39 La reacción que ocurre cuando el cuerpo metaboliza una grasa típica como el trioleato de glicerilo, principal componente del aceite de oliva, es:



- Calcula la energía que se desprende mediante calor cuando se metaboliza 1,00 g de esta grasa.
- Determina cuántas kilocalorías debería gastar el cuerpo para deshacerse de 1,5 kg de dicha grasa por combustión de la misma.

a) El valor de ΔH indica que cuando se quema 1 mol de $C_{57}H_{104}O_6$ (a presión constante) se desprenden (signo negativo de ΔH) 33 468 kJ en forma de calor. Por tanto, si se quema 1 g de $C_{57}H_{104}O_6$, el calor desprendido es:

$$1,00 \text{ (g } C_{57}H_{104}O_6) \cdot \frac{1 \text{ (mol } C_{57}H_{104}O_6)}{885,61 \text{ (g } C_{57}H_{104}O_6)} \cdot \frac{33468 \text{ (kJ)}}{1 \text{ (mol } C_{57}H_{104}O_6)} = 37,8 \text{ kJ}$$

b) El calor que se desprende cuando reacciona 1,5 kg de reactivo es:

$$1,5 \cdot 10^3 \text{ (g } C_{57}H_{104}O_6) \cdot \frac{37,8 \text{ (kJ)}}{1,00 \text{ (g } C_{57}H_{104}O_6)} \cdot \frac{1 \text{ (kcal)}}{4,18 \text{ (kJ)}} = 1,36 \cdot 10^4 \text{ kcal}$$

ELECTRÓLISIS

16.40 El cloro está en la lista de los diez productos químicos más importantes desde el punto de vista industrial. Con fines comerciales, se produce por electrólisis de cloruro de sodio acuoso. Calcula cuánto tiempo se tarda en producir 1,78 kg de cloro si la corriente es de $5,00 \cdot 10^2$ A.

La ecuación de la semirreacción que da lugar a la formación de cloro es: $2 \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$

Primero, utilizamos factores de conversión para calcular la carga en culombios siguiendo estos pasos:

Masa Cl_2 $\xrightarrow{\text{masa molar}}$ moles Cl_2 $\xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}}$ moles e^- $\xrightarrow{\text{Faraday}}$ carga (C)

$$1,78 \cdot 10^3 (\text{g Cl}_2) \cdot \frac{1 (\text{mol Cl}_2)}{70,90 (\text{g Cl}_2)} \cdot \frac{2 (\text{mol e}^-)}{1 (\text{mol Cl}_2)} \cdot \frac{9,648 \cdot 10^3 (\text{C})}{1 (\text{mol e}^-)} = 4,84 \cdot 10^6 \text{ C}$$

Utilizando la definición de intensidad de corriente, calculamos el tiempo:

$$I = \frac{Q}{t} \Rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{4,84 \cdot 10^6 (\text{C})}{5,00 \cdot 10^2 (\text{Cs}^{-1})} \cdot \frac{1 (\text{h})}{3600 (\text{s})} = 2,69 \text{ h}$$

16.41 El berilio se obtiene por electrólisis de cloruro de berilio fundido. Si 0,348 mol de electrones atraviesan la célula electrolítica,

a) ¿Cuántos electrones representan esta cantidad?

b) ¿Cuántos culombios suponen?

c) ¿Qué masas de berilio y de cloro se obtienen?

a) Utilizando N_A como factor de conversión:

$$0,348 (\text{mol e}^-) \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} (\text{e}^-)}{1 (\text{mol e}^-)} = 2,10 \cdot 10^{23} \text{ e}^-$$

b) Utilizando el Faraday como factor de conversión:

$$0,348 (\text{mol e}^-) \cdot \frac{9,648 \cdot 10^4 (\text{C})}{1 (\text{mol e}^-)} = 3,36 \cdot 10^4 \text{ C}$$

c) Las ecuaciones de las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



Utilizando los coeficientes estequiométricos de estas ecuaciones como factores de conversión de moles de electrones a moles de Be y Cl_2 , respectivamente, se obtiene:

$$0,348 (\text{mol e}^-) \cdot \frac{1 (\text{mol Be})}{2 (\text{mol e}^-)} \cdot \frac{9,01 (\text{g Be})}{1 (\text{mol Be})} = 1,57 \text{ g Be}$$

$$0,348 (\text{mol e}^-) \cdot \frac{1 (\text{mol Cl}_2)}{2 (\text{mol e}^-)} \cdot \frac{70,90 (\text{g Cl}_2)}{1 (\text{mol Cl}_2)} = 12,3 \text{ g Cl}_2$$

- 16.42 El perclorato de potasio, KClO_4 , es el oxidante preferido en pirotecnia. Se produce por electrólisis del KClO_3 . Si circula una corriente de $1,40 \cdot 10^3 \text{ A}$ por la célula electrolítica, calcula qué masa de KClO_4 se formará en 12 horas. La ecuación de la semirreacción en el ánodo es:



Calculamos la carga que circula:

$$I = \frac{Q}{t} \Rightarrow Q = It = 1,40 \cdot 10^3 \text{ (A)} \cdot 12 \cdot 3600 \text{ (s)} = 6,05 \cdot 10^7 \text{ C}$$

La masa de KClO_4 la calculamos mediante los siguientes factores de conversión:

$$\begin{aligned} &\text{Carga (C)} \xrightarrow{\text{Faraday}} \text{moles e}^- \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles KClO}_4 \xrightarrow{\text{masa molar}} \text{gramos KClO}_4 \\ &6,05 \cdot 10^7 \text{ (C)} \cdot \frac{1 \text{ (mol e}^-)}{9,648 \cdot 10^4 \text{ (C)}} \cdot \frac{1 \text{ (mol KClO}_4)}{2 \text{ (mol e}^-)} \cdot \frac{138,55 \text{ (g KClO}_4)}{1 \text{ (mol KClO}_4)} = 4,34 \cdot 10^4 \text{ g KClO}_4 \end{aligned}$$

- 16.43 En la electrólisis del agua se produce gas hidrógeno:



Se quiere llenar un globo con hidrógeno. Si se utiliza una corriente de 12,0 A y el rendimiento de la electrólisis es solo del 96%, ¿durante cuánto tiempo se debe realizar la electrólisis para llenar el globo hasta un volumen de 15,0 L a una presión de 0,904 atm y 25°C?

Utilizamos la ecuación de los gases ideales para calcular los moles de H_2 :

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{0,904 \text{ (atm)} \cdot 15,0 \text{ (L)}}{0,082 \text{ (atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 298 \text{ (K)}} = 0,555 \text{ mol}$$

La ecuación de la semirreacción de formación de hidrógeno es:



Utilizamos factores de conversión para calcular la carga en culombios siguiendo la ruta:

$$\begin{aligned} &\text{Moles H}_2 \xrightarrow{\text{coeficientes ecuación}} \text{moles e}^- \xrightarrow{\text{Faraday}} \text{carga (C)} \\ &0,555 \text{ (mol H}_2) \cdot \frac{2 \text{ (mol e}^-)}{1 \text{ (mol H}_2)} \cdot \frac{9,648 \cdot 10^4 \text{ (C)}}{1 \text{ (mol e}^-)} = 1,071 \cdot 10^5 \text{ C} \end{aligned}$$

Utilizando la definición de intensidad de corriente, calculamos el tiempo:

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{1,07 \cdot 10^5 \text{ (C)}}{12,0 \text{ (Cs}^{-1})} \cdot \frac{1 \text{ (h)}}{3600 \text{ (s)}} = 2,48 \text{ h}$$

Como el rendimiento es solo del 96%, el tiempo que debe estar circulando la corriente es:

$$t = 2,48 \text{ (h)} \cdot \frac{100}{96} = 2,58 \text{ h}$$

VELOCIDAD DE REACCIÓN.
FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

16.44 En la reacción $A \rightarrow \text{Productos}$, inicialmente $t = 0$, $[A] = 0,1565 \text{ mol L}^{-1}$.

Después de 1,00 minutos, $[A] = 0,1498 \text{ mol L}^{-1}$ y después de 2,00 minutos, $[A] = 0,1433 \text{ mol L}^{-1}$.

- a) Calcula la velocidad media de la reacción durante el primer minuto y durante el segundo minuto.
b) ¿Por qué no son iguales esas velocidades?

a) La velocidad media durante el primer minuto es:

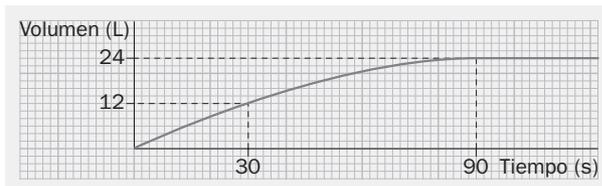
$$\text{velocidad de reacción media} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{(0,1565 - 0,1498) \text{ (mol L}^{-1}\text{)}}{60 \text{ (s)}} = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Durante el segundo minuto, entre $t = 1$ minuto y $t = 2$ minutos, la velocidad media resulta:

$$\text{velocidad de reacción media} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{(0,1498 - 0,1433) \text{ (mol L}^{-1}\text{)}}{60 \text{ (s)}} = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

- b) La velocidad de reacción depende de la concentración de los reactivos. Al disminuir la concentración de los reactivos, según avanza la reacción, la velocidad se va haciendo más pequeña.

16.45 La gráfica representa el volumen total de CO_2 liberado en la reacción entre el carbonato de calcio y un exceso de ácido clorhídrico:



- a) ¿Cuánto tiempo tarda en reaccionar la mitad del CaCO_3 ?
b) Calcula la velocidad media de la reacción en ese tiempo expresada en litros $\text{CO}_2 \text{ s}^{-1}$.

a) En la gráfica vemos que la reacción se completa cuando se han liberado 24 L de CO_2 , ya que a partir de entonces el volumen de dicho gas permanece constante. Por tanto, ha reaccionado la mitad de CaCO_3 cuando se han desprendido $\frac{1}{2} 24 \text{ (L)} = 12 \text{ L de CO}_2$, esto es, al cabo de 30 s.

b) La velocidad media de la reacción durante los primeros 30 s, expresada en litros $\text{CO}_2 \text{ s}^{-1}$, es:

$$\text{velocidad de reacción media} = \frac{\text{L de CO}_2 \text{ formados}}{\text{tiempo transcurrido}} = \frac{(12 - 0) \text{ (L)}}{30 \text{ (s)}} = 0,4 \text{ L s}^{-1}$$

16.46 Durante el revelado fotográfico, el bromuro de plata que queda en la película se disuelve en un baño que contiene tiosulfato de sodio:



Si el baño está a 25°C , se recomienda 1 minuto para el revelado; a 20°C , 4 minutos; y a 15°C , 10 minutos. Explica esta diferencia de tiempos.

La velocidad de una reacción química aumenta al elevar la temperatura. En consecuencia, la reacción química que tiene lugar durante el revelado fotográfico ocurre más rápidamente cuando la temperatura es 20°C que cuando es solo 15°C , por lo que se completa en menos tiempo.

16.47 Explica cada uno de los siguientes hechos:

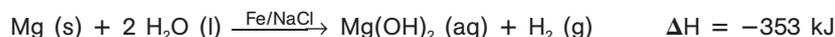
- Una barra de hierro sólido puede calentarse a la llama sin que arda. Sin embargo, el polvo de hierro finamente dividido se inflama en el aire.
 - El berilio metálico no arde en el aire pero sí en oxígeno puro.
 - El magnesio es estable en agua fría pero reacciona con agua caliente formando hidrógeno.
-
- La combustión del hierro es muy lenta cuando se encuentra en forma de bloque, de modo que una barra de hierro no se quema. Sin embargo, cuando se pulveriza el metal, aumenta mucho la superficie de contacto, de modo que la combustión ocurre rápidamente.
 - La velocidad de reacción aumenta con la concentración de los reactivos. Por ello, la velocidad de la combustión del berilio es mayor en oxígeno puro que en el aire, el cual solo contiene un 21% en volumen de oxígeno.
 - La velocidad de las reacciones químicas aumenta con la temperatura. Por lo mismo, la reacción de magnesio con el agua es muy lenta a la temperatura del agua fría. Sin embargo, al elevar la temperatura, la reacción ocurre mucho más rápidamente.

16.48 La razón del efecto que ejerce un catalizador sobre la velocidad de una reacción química se debe a que:

- Aumenta la energía cinética de las moléculas de los reactivos.
- Aumenta el número de choques entre las moléculas de los reactivos.
- Hace más negativo el cambio de entalpía, ΔH .
- Disminuye la energía de activación de la reacción.

Los catalizadores aumentan la velocidad de una reacción debido a que disminuyen la energía de activación, pero no tienen ningún efecto sobre las magnitudes termoquímicas de los reactivos ni de los productos. La única afirmación correcta, de las cuatro dadas, es la d).

16.49 Los “calentadores sin llama” que utiliza el ejército para calentar la comida contienen magnesio, hierro y sal común. Cuando se añade agua, se produce la reacción:



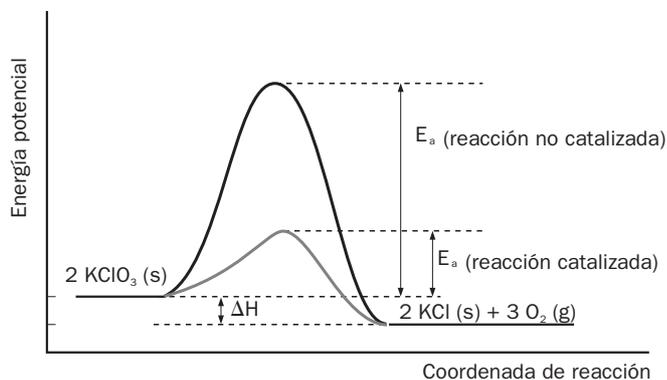
- ¿Qué papel desempeñan el hierro y la sal?
- ¿Afectan el hierro y la sal al valor de ΔH ?

- Las fórmulas que aparecen sobre la flecha que separa reactivos y productos, representan los catalizadores que actúan en la reacción correspondiente a la ecuación dada.
- Un catalizador no tiene ningún efecto sobre el valor de la entalpía de reacción, ΔH .

16.50 La forma habitual de obtener oxígeno en el laboratorio es calentar clorato de potasio en presencia de dióxido de manganeso, que actúa como catalizador:



Representa gráficamente el diagrama de energía del proceso con y sin catalizador.



16.51 La energía de activación de una reacción en el sentido de izquierda a derecha es de 164 kJ mol^{-1} , y en el sentido inverso es de 248 kJ mol^{-1} .

- a) ¿Cuál será la energía de activación de la reacción en el sentido inverso en presencia de un catalizador que disminuye la energía de activación de la reacción de izquierda a derecha hasta un valor de 122 kJ mol^{-1} ?
- b) Halla el valor de la entalpía de la reacción de izquierda a derecha.

- a) Según la figura del ejercicio anterior, consideramos ΔH como la entalpía de reacción, en el sentido de izquierda a derecha. Por tanto:

$$\Delta H = E_{a(\text{directa})} - E_{a(\text{inversa})} \quad (1)$$

Sustituyendo los valores dados para esta reacción, obtenemos:

$$\Delta H = E_{a(\text{directa})} - E_{a(\text{inversa})} = 164 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} - 248 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = -84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- b) De acuerdo con la expresión (1), la energía de activación de la reacción inversa, $E_{a(\text{inversa})}$, puede obtenerse a partir de la energía de activación para la reacción directa (de izquierda a derecha), $E_{a(\text{directa})}$, según:

$$\Delta H = E_{a(\text{dir.})} - E_{a(\text{inv.})} \Rightarrow E_{a(\text{inv.})} = E_{a(\text{dir.})} - \Delta H = 122 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} - (-84) \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$$