

	DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA	RECUPERACIÓN DE LA CINÉTICA Y EQUILIBRIOS QUÍMICOS
	QUÍMICA	2º BACHILLERATO

SOLUCIONES AL CONTROL DE RECUPERACIÓN DE LA 2ª EVALUACIÓN

1º La constante de solubilidad del cromato de plata, Ag_2CrO_4 , es $K_s = 1,0 \cdot 10^{-12}$. Determina su solubilidad expresada en mg/L. Si disponemos de 100 mL de una disolución 1 M de nitrato de plata, AgNO_3 , indica si aparecerá precipitado al añadir 1 mL de una disolución 0,1 M de cromato de potasio, K_2CrO_4 , comentando las aproximaciones que has hecho en la resolución de este apartado.

El equilibrio de solubilidad viene dado por: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \leftrightarrow 2 \text{Ag}^+ (\text{ac}) + \text{CrO}_4^{2-} (\text{ac})$. De manera que si s es la solubilidad del cromato de plata en unidades de $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, se debe cumplir que $K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2 \cdot s)^2 \cdot s = 4 \cdot s^3$. Con esto es inmediato calcular que:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,0 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Para encontrar el valor de la solubilidad en las unidades pedidas solo es necesario un cambio de unidades:

$$s = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{(2 \cdot 107,9 + 52 + 4 \cdot 16) \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 20,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Para resolver la segunda parte debemos comprobar si se sobrepasa o no el valor del producto de solubilidad del cromato de plata al mezclar estas dos disoluciones, una que aporta cationes plata y la otra, aniones cromato. Como añadimos una pequeña cantidad de disolución de cromato a la disolución de nitrato de plata, podemos hacer la aproximación de que la concentración final de los cationes plata sigue siendo la inicial, es decir 1 M. Sin embargo, la pequeña cantidad de cromato se diluye en un volumen mucho mayor, por lo que la concentración de estos iones disminuye. Dado que el volumen inicial de esta disolución de cromato era 1 mL y se ha repartido en un volumen final de 101 mL \approx 100 mL que es 100 veces mayor del volumen inicial, su concentración disminuirá en ese mismo factor, es decir, que la concentración del anión cromato será aproximadamente $0,1 \text{ M} / 100 = 10^{-3} \text{ M}$. Con esto, tendremos que el Q_s (la expresión equivalente al producto de solubilidad, pero con las concentraciones iniciales) será:

$$Q_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1^2 \cdot 10^{-3} = 10^{-3}$$

Valor que es *mucho* mayor que el de K_s , por lo que **sí aparecerá precipitado**.

2º Cuando se realiza una reacción en la que intervienen los reactivos A y B a una cierta temperatura, se obtienen valores de velocidad de reacción en función de las concentraciones iniciales tal como expresa la siguiente tabla:

Experiencia	[A] ₀ mol/L	[B] ₀ mol/L	V ₀ mol/(L·s)
1	0,15	0,2	$3,6 \cdot 10^{-4}$
2	0,15	0,5	$9,0 \cdot 10^{-4}$
3	0,3	0,2	$7,2 \cdot 10^{-4}$

Determina el orden parcial de cada reactivo, el orden global y la constante de velocidad en unidades adecuadas y escribe la ecuación de velocidad (cinética) para esta temperatura.

La ecuación de velocidad en función de la constante de velocidad y las concentraciones de los reactivos es de la forma:

$$V = k \cdot [\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta$$

Así que, si dividimos ordenadamente esta expresión cogiendo los valores de las experiencias 2 y 1, tenemos:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{9,0}{3,6} = \frac{k \cdot 0,15^\alpha \cdot 0,5^\beta}{k \cdot 0,15^\alpha \cdot 0,2^\beta} = \left(\frac{0,5}{0,2}\right)^\beta \Rightarrow 2,5 = 2,5^\beta \Rightarrow \beta = 1$$

Repetiendo el proceso con las experiencias 3 y 1:

$$\frac{V_3}{V_1} = \frac{7,2}{3,6} = \frac{k \cdot 0,3^\alpha \cdot 0,2^\beta}{k \cdot 0,15^\alpha \cdot 0,2^\beta} = \left(\frac{0,3}{0,15}\right)^\alpha \Rightarrow 2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

Es decir, la reacción es de orden 1 respecto a cada uno de los reactivos y por tanto el orden global de la reacción será $\alpha + \beta = 2$.

El valor de la constante de equilibrio lo sacamos por ejemplo de despejar valores para la primera experiencia:

$$V = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \Rightarrow k = \frac{3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,012 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

La ecuación cinética podemos escribirla entonces para un caso general con estos reactivos, a esta temperatura, como:

$$V = 0,012 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [A] \cdot [B]$$

3º Justifica si estas afirmaciones son ciertas o falsas:

- La velocidad de algunas reacciones puede disminuir con la temperatura.
- La molecularidad y el orden de reacción siempre coinciden numéricamente.
- La etapa limitante viene dada por el reactivo que está en menor cantidad.
- El estado de transición de una reacción puede ser distinto si se usan distintos catalizadores.
- En un equilibrio químico un aumento de la temperatura favorece la formación de los productos.

La afirmación a) es falsa. Según la teoría de las colisiones, está claro que al aumentar la temperatura aumenta la energía cinética de las partículas y por tanto los choques son más efectivos para producir la reacción pues hay más partículas con energía superior a la energía de activación. Todo esto implica que, a igualdad de otros factores, un incremento de temperatura siempre produce un aumento en la velocidad (además, de forma exponencial).

La afirmación b) también es falsa. Numéricamente solo coinciden en los procesos elementales. En una reacción que transcurre en varias etapas estos números pueden ser distintos.

La afirmación c) es falsa y puede llevar a equívoco el confundir *etapa limitante* con *reactivo limitante*. Son conceptos totalmente distintos. La etapa limitante es el proceso elemental que determina la velocidad de una reacción y nada tiene que ver con las cantidades presentes.

La afirmación d) es cierta. Efectivamente, si se usa un catalizador se modifica el mecanismo de reacción y esta se acelera porque se alcanza gracias a él un estado de transición de menor energía. Y si son posibles varios catalizadores para una misma reacción, cada uno de ellos tendrá distinto estado de transición.

La afirmación e) es falsa en general. Sí ocurrirá lo que se dice si la reacción es endotérmica. Un equilibrio se modifica según el principio de Le Chatelier en el sentido en el que se “compensa” la alteración que se ha producido. Si se aumenta la temperatura, el equilibrio se desplaza intentando “absorber” energía, y esto es lo que ocurre en el sentido endotérmico de la reacción. Así que solo será correcta la afirmación del enunciado si la reacción es endotérmica, pero si fuese exotérmica en el sentido escrito, el equilibrio se desplazaría hacia los reactivos (sentido en el que sería endotérmica).

4º Se introduce en un matraz vacío de 0,372 L de capacidad una muestra de 0,024 mol de N_2O_4 (g) a 25 °C y se alcanza el equilibrio según la reacción:



La constante $K_c = 4,61 \cdot 10^{-3}$ a 25 °C. Determina el valor de K_p ; determina el grado de disociación del N_2O_4 , y la presión total en equilibrio.

Datos: Masas atómicas relativas: N = 14; O = 16; C = 12. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Podemos encontrar el valor de K_p a partir del valor de K_c de manera simple utilizando la ley de los gases ideales, ya que se tiene la relación:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(P_{\text{NO}_2}/RT)^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}/RT} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot \frac{1}{RT} = K_p \cdot \frac{1}{RT} \Rightarrow K_p = K_c \cdot RT$$

Poniendo los datos del enunciado:

$$K_p = 4,61 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot (273 + 25) = 0,113.$$

Vamos a plantear el resto del ejercicio a partir de concentraciones, así que primero calculamos la concentración inicial del reactivo: $c_0 = n / V = 0,024 \text{ mol} / 0,372 \text{ L} = 0,06452 \text{ M}$. Con esto podemos realizar el esquema:

	$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$	\leftrightarrow	$2 \text{NO}_2 (\text{g})$
Concentraciones iniciales:	c_0		0
Concentraciones reaccionantes:	$-\alpha \cdot c_0$		$2 \cdot \alpha \cdot c_0$
Concentraciones en el equilibrio:	$c_0 \cdot (1 - \alpha)$		$2 \cdot \alpha \cdot c_0$

Como nos dan el valor de la constante K_c , podemos plantear la relación que nos permite determinar el valor del grado de disociación:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(2 \cdot 0,06452 \cdot \alpha)^2}{0,06452 \cdot (1 - \alpha)} = 4,61 \cdot 10^{-3} \Rightarrow 0,01665 \cdot \alpha^2 = 2,974 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - \alpha)$$

Esta relación es una ecuación cuadrática que, multiplicando por 10^4 para simplificar decimales, y reordenando, lleva a:

$$166,5 \cdot \alpha^2 + 2,974 \cdot \alpha - 2,974 = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{-2,974 + \sqrt{2,974^2 + 4 \cdot 2,974 \cdot 166,5}}{2 \cdot 166,5} = 0,125 = 12,5 \%$$

Se ha cogido solo la solución positiva dado que α no puede ser negativo en este problema dado que no había inicialmente productos.

Y para calcular la presión total en el equilibrio basta con calcular el número total de moles en el equilibrio y aplicar la ley de los gases. El número total de moles está relacionado con la concentración inicial ya calculada antes:

$$n_T = n_{NO_2} + n_{N_2O_4} = V \cdot ([NO_2] + [N_2O_4]) = V \cdot (2 \cdot \alpha \cdot c_0 + c_0 - \alpha \cdot c_0) = V \cdot c_0 \cdot (1 + \alpha)$$

Y llevando esto a la ecuación de los gases ideales:

$$P = \frac{n_T \cdot RT}{V} = c_0 \cdot (1 + \alpha) \cdot RT = 0,06452 \cdot (1 + 0,125) \cdot 0,082 \cdot 298 = 1,774 \text{ atm.}$$

5° Dado el equilibrio, en un recipiente cerrado, en la reacción del hierro con el vapor de agua para producir magnetita e hidrógeno según el proceso: $3 \text{ Fe (s)} + 4 \text{ H}_2\text{O (g)} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + 4 \text{ H}_2 \text{ (g)}$; $\Delta H = -150 \text{ kJ/mol}$. Indica justificadamente cómo cambia el equilibrio si:

- Se aumenta la presión, disminuyendo el volumen.
- Se añade vapor de agua al recipiente.
- Se deja escapar gas por una válvula.
- Se aumenta la temperatura.
- Se introduce gas argón.
- Se añade un catalizador.

En este ejercicio debemos aplicar el principio de Le Chatelier a los distintos apartados teniendo en cuenta las características de la reacción en equilibrio:

En el apartado **a)** si disminuimos el volumen, aumenta la presión. El principio de Le Chatelier nos orienta para deducir que el equilibrio se desplazaría haciendo disminuir la presión de forma que haya menos moles de gases. Pero esto no es posible en este caso porque la estequiometría nos dice que el número de moles gaseosos es invariable en el proceso. Así que el equilibrio **no se modifica**.

En el apartado **b)** estamos incrementando un reactivo por lo que el principio de Le Chatelier nos lleva a que el equilibrio se desplazará para aminorar este reactivo, y ello significa que el equilibrio **se desplazará a la derecha** consumiendo vapor de agua.

En el apartado **c)** al liberar gas, si no se modifica el volumen, la presión disminuirá. Igual que en el apartado a), el equilibrio intentaría compensar desplazándose hacia donde más moles gaseosas hubiera, pero como el número de moles gaseosos es invariable en el transcurso de la reacción, el equilibrio **no se modifica**.

En el apartado **d)**, al incrementar la temperatura, el principio de Le Chatelier indica que el equilibrio intentará compensar este incremento favoreciendo la reacción en sentido endotérmico para absorber energía. Como la reacción es exotérmica hacia la derecha por el signo que nos dan de la variación de la entalpía, el equilibrio **se desplazará hacia la izquierda**.

En el apartado **e)**, si se introduce un gas inerte, que no interviene en la reacción, el equilibrio **no puede modificarse**.

En el apartado **f)**, la presencia de un catalizador solo afecta a la velocidad a la que transcurren las reacciones y por tanto solo afectará al tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, pero **no puede modificar el propio equilibrio**, pues afecta en igual medida a la reacción directa como a la inversa.