

EQUILIBRIO QUÍMICO

Cynthia Fernandez
cyntuche@hotmail.com



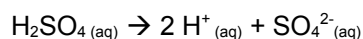
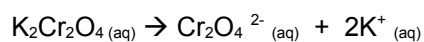
PRIMERA PARTE

Experiencia 1

Cambios observados:

La solución de $K_2Cr_2O_4$ es de color amarillo. Al agregar unas gotas de H_2SO_4 , la solución se tornó de color naranja. Al agregar unas gotas de NaOH, ésta retornó al color amarillo.

Reacciones químicas involucradas:



Interpretación de los resultados:

Al agregar protones provenientes de la disociación del ácido sulfúrico, se formó el compuesto $Cr_2O_7^{2-}$, que es de color naranja. Al agregar el NaOH se liberan OH^- , que al consumir los protones liberados por el ácido sulfúrico, desplazan el equilibrio hacia la formación de la especie CrO_4^{2-} .

El equilibrio presente en esta experiencia es el equilibrio ácido base y además hay una reacción en la que se pierde agua.

Experiencia 2

Cambios observados:

Tubo 1 (testigo):

Al agregar FeCl_3 y KSCN al agua, se forma una solución de color naranja claro.

Tubo 2 (agregado de FeCl_3):

El color naranja de la solución se tornó más intenso.

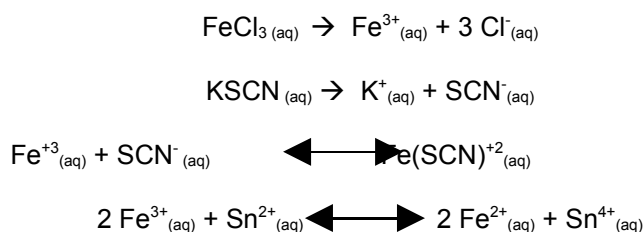
Tubo 3 (agregado de KSCN):

El color naranja de la solución se intensificó aún más.

Tubo 4 (agregado de SnCl_2):

La solución tomó un color anaranjado muy claro, casi transparente.

Reacciones químicas involucradas:



Interpretación de los resultados:

El cloruro férrico reacciona con el KSCN formando un complejo de color naranja que da el color a la solución. Tanto al agregar cloruro férrico como al agregar KSCN , aumentan las concentraciones del ión férrico y el ión SCN^{-} respectivamente. Este aumento en dichas concentraciones, produce un desplazamiento de la reacción 2 hacia la formación de productos, razón por la cual se intensifica el color naranja de la solución. Al agregar SnCl_2 , el Sn^{2+} reacciona con el ión férrico reduciéndolo. El ión ferroso ya no puede reaccionar con el SCN^{-} . Por lo tanto hay una disminución en la concentración del ión férrico y la reacción se desplazará hacia reactivos para formarlo. Es por esto que la solución pierde el color naranja que había tomado.

En esta experiencia están presentes el equilibrio óxido-reducción y el de formación de complejos y "gana" uno y otro dependiendo de las concentraciones de los compuestos involucrados.

Experiencia 3

Cambios observados:

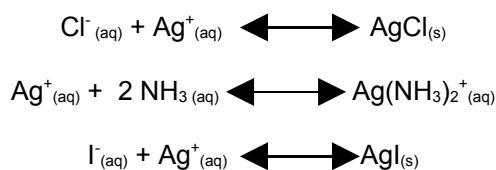
Tubo 1 (NaCl):

La solución de cloruro de sodio es de color transparente. Al agregar nitrato de plata aparece un precipitado de color blanco que se disuelve con el posterior agregado de amoníaco.

Tubo 2 (KI):

La solución de yoduro de potasio también es de color transparente y al igual que en el caso anterior, el agregado de nitrato de plata provoca la formación de un precipitado de color blanco. La diferencia con el tubo uno es que en este caso no se observa la dilución del precipitado con el agregado de amoníaco.

Reacciones químicas involucradas:



Interpretación de los resultados:

La plata proveniente del AgNO_3 reacciona con los iones Cl^- formando un precipitado de AgCl y se establece el equilibrio entre esta sal y los iones en solución acuosa. Al agregar amoníaco, éste reacciona con los cationes Ag^+ formando un complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, por lo que disminuye la concentración de $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ desplazando el equilibrio hacia la formación de este catión, disolviéndose el AgCl antes formado. El agregado de amoníaco al segundo tubo no tiene el mismo efecto. Esta diferencia no está relacionada con las concentraciones de los compuestos sino con las constantes de equilibrio de las reacciones involucradas. La constante de equilibrio de la reacción de formación de AgI es mucho menor que la de formación de AgCl y que la de formación del complejo por lo que en el primer equilibrio mencionado prevalecen más los reactivos que en las demás reacciones. Es por esto que es más difícil que el AgI se redissuelva.

Los equilibrios involucrados en estas reacciones son el de solubilidad y el de formación de complejos.

Experiencia 4

Cambios observados:

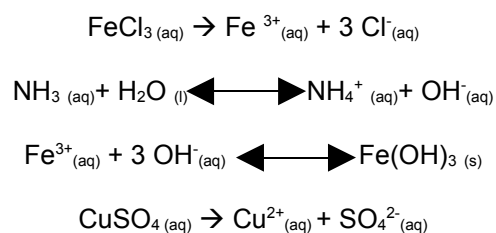
Tubo 1:

La solución de FeCl_3 es incolora. Al agregar NH_3 se formó un precipitado de color naranja.

Tubo 2

Con el agregado de NH_3 a la solución incolora de FeCl_3 se formó un precipitado color celeste. Luego, al aumentar la cantidad de amoníaco incorporado, el precipitado se disolvió y la solución tomó un color azul transparente.

Reacciones químicas involucradas:



Con poco NH_3 :



Con más NH_3 :



Interpretación de los resultados:

El Fe^{3+} en medio básico reacciona rápidamente con los oxidrilos formando un precipitado naranja, el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (en medio ácido puede permanecer como Fe^{3+}).

El Cu^{2+} reacciona con los oxidrilos formando $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sólido que es de color celeste. Al agregar más amoníaco se forma el complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ que permanece en solución y es de color azul.

Los equilibrios presentes son el ácido-base, el de precipitación y el de formación de complejos.

Experiencia 5

Cambios observados:

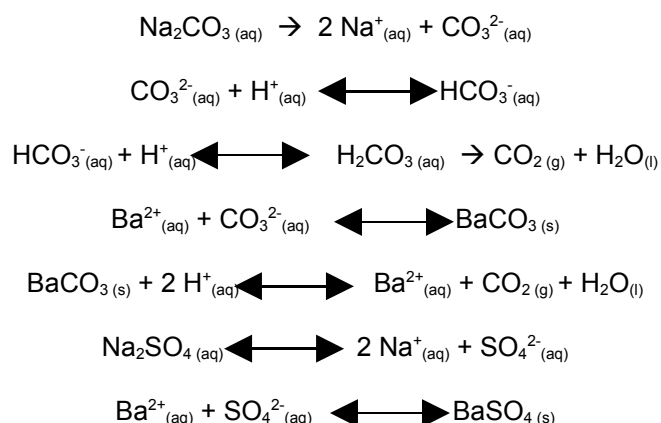
Tubo 1 (con Na_2CO_3):

La solución de Na_2CO_3 es incolora. Al agregar BaCl_2 se forma un precipitado de color blanco que se disuelve posteriormente con el agregado de HCl .

Tubo 2 (con Na_2SO_4):

La solución de Na_2SO_4 también es incolora y al igual que en el caso anterior, se forma un precipitado blanco al agregar BaCl_2 . La diferencia es que en este caso no se observan cambios con el agregado de HCl , el precipitado blanco no se disuelve.

Reacciones químicas involucradas:



Interpretación de los resultados:

El agregado de ácido clorhídrico en la solución de Na_2CO_3 produce la formación de dióxido de carbono. Este compuesto, al estar en estado gaseoso, escapa del tubo de ensayos provocando que la reacción se siga desplazando hacia el lado de su producción. De esta manera, el BaCO_3 (que es el precipitado blanco) se disuelve y la solución retorna a su estado inicial, transparente.

En el caso de la solución de Na_2SO_4 , el agregado de ácido clorhídrico no provoca la formación de ningún gas, no lográndose así la disociación del BaSO_4 (precipitado blanco).

Los equilibrios presentes en esta experiencia son el de solubilidad y el equilibrio ácido-base (ión carbonato).

Nota: la reacción de autoprotólisis del agua está presente en todas las experiencias por lo que directamente no se la ha colocado como reacción química involucrada.

SEGUNDA PARTE

Objetivo:

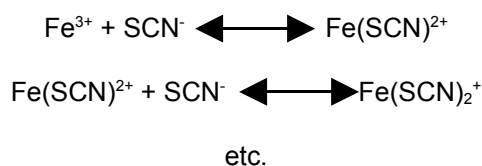
- Determinar la constante de equilibrio de la reacción de formación del ión complejo monotiocianato férrico partiendo de la medición de la absorbancia de una de las especies presentes en el equilibrio.

Reacción química en estudio:



Justificación del método empleado:

En realidad, el ión tiocianato reacciona con el ión Fe^{3+} formando una serie de complejos:



pero si la concentración del ión tiocianato se mantiene baja, la concentración de los iones complejos $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ con $n \geq 2$ es muy pequeña y se puede suponer que el único ión complejo presente en el equilibrio es el monotiocianato férrico ($n = 1$). En las condiciones de este trabajo, esa condición se cumple y además nos permite decir que este ión es la única especie coloreada que se forma en concentración apreciable, por lo que es la única especie presente en el equilibrio que presenta absorción en la región visible del espectro electromagnético, razón por la cual podemos medir su absorbancia con precisión.

Otra observación importante es que estrictamente, la constante termodinámica de equilibrio es el cociente de las actividades de cada especie en el equilibrio y no el de sus concentraciones. En las condiciones de este trabajo, las mediciones se realizan a fuerza iónica constante pero elevada, por lo que la actividad no es tan parecida a la concentración de las especies. Sin embargo, las correcciones necesarias exigen conocimientos que van más allá del nivel de este curso, razón por la cual no las tendremos en cuenta en el cálculo de la constante. Sin embargo, es importante saber que si bien la constante de equilibrio hallada es válida, lo es (estrictamente) sólo en estas condiciones de fuerza iónica.

Como última observación, cabe aclarar que para el cálculo de la constante debemos hacer una aproximación (que se verificará a posteriori): debido a que en las condiciones de trabajo la concentración inicial de SCN^- es mucho menor que la de Fe^{3+} , podemos suponer que la concentración de este catión no varía apreciablemente con la formación del ión complejo. Si bien esto es una aproximación y como tal no es la estricta realidad, es la que menores consecuencias trae en el cálculo de la constante de equilibrio (por lo menos dentro de las que están a nuestro alcance).

Experimental

A.1. Condiciones experimentales:

Se trabajará con dos soluciones: una de KSCN $1 \cdot 10^{-4}$ M y HClO_4 0,5 M y otra de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 M en ácido perclórico 0,5 M. Como está a la vista, la concentración del ión tiocianato es mucho menor que la del ión Fe^{3+} , lo que nos permitirá realizar las aproximaciones necesarias para el cálculo de la constante de equilibrio.

Además, cabe aclarar que trabajaremos en medio ácido para evitar la formación (y consecuente precipitación) del compuesto $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Instrumentales:

Magnitud medida	absorbancia
-----------------	-------------

λ (nm)	450
Camino óptico, l (cm)	1
Blanco empleado	solución de KSCN $1 \cdot 10^{-4}$ M y HClO ₄ 0,5 M
Equipo empleado	espectrofotómetro

B. Resultados:

Exp. No	Volumen de Fe ³⁺ (ml)	[Fe ³⁺] ₀	[SCN ⁻] ₀	A (450 nm)	A / [Fe ³⁺]
1	0,1	0,00198	$9,9 \cdot 10^{-5}$	0,107	54,0404
2	0,2	0,00392	$9,8 \cdot 10^{-5}$	0,180	45,9184
3	0,3	0,005825	$9,71 \cdot 10^{-5}$	0,218	37,4249
4	0,4	0,007692	$9,615 \cdot 10^{-5}$	0,231	30,0312
5	0,5	0,009524	$9,524 \cdot 10^{-5}$	0,257	26,9845
6	0,6	0,01132	$9,434 \cdot 10^{-5}$	0,271	23,9399
7	0,7	0,01308	$9,346 \cdot 10^{-5}$	0,282	21,5596
8	0,8	0,014815	$9,259 \cdot 10^{-5}$	0,284	19,1697

K (experimental)	208,3
K (bibliográfica)*	138

* Ramette, R.W Formation of Monothiomatiron (3) Journal of Chemical Education 40,0 Febrero 1963, PP 71 / 72

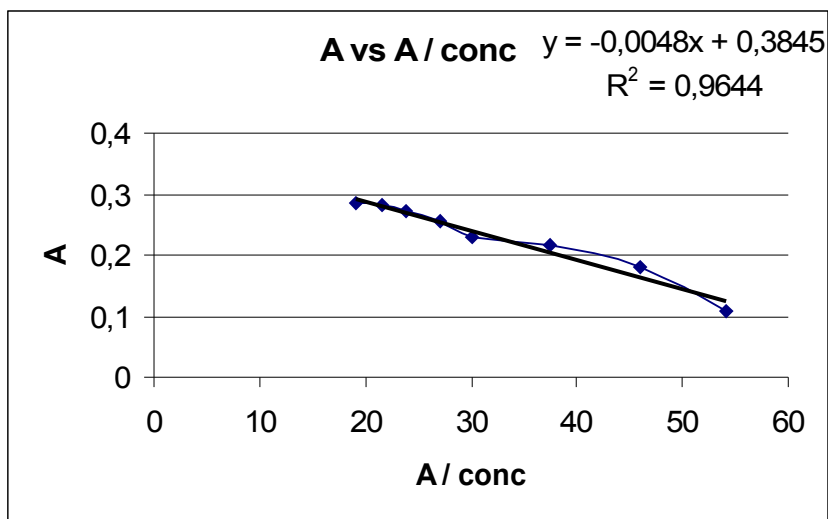
C. Conclusiones:

Mediante las experiencias realizadas en la primera parte del trabajo hemos verificado la existencia de distintos tipos de equilibrio químico: óxido-reducción, ácido base, de solubilidad, y de iones complejos. Vale destacar que la existencia de un tipo de equilibrio no excluye a otro. Esto fue comprobado en la experiencia 4, donde se produce simultáneamente equilibrio ácido – base y de precipitación.

En la segunda parte del trabajo logramos averiguar la constante de equilibrio de una reacción midiendo la absorbancia de una solución. Para averiguar la constante de equilibrio fue necesario desprejar la concentración concentración de Fe SCN con respecto al la concentración de Fe³⁺. Mediante verificaciones hechas comprobamos que este desprejo fue correcto.

Sin embargo, El valor de K obtenido experimentalmente es mayor al tabulado. Esto puede deberse a que el tiempo que transcurrió entre la mezcla de la solución y el instante en que fue medida la absorbancia haya sido más largo de lo debido. En ese tiempo se habrían formado iones complejos tales como Fe (SCN)₂⁺, que no absorben longitudes de onda de 450 nm. Es decir que la absorbancia medida sería menor a la real, lo que resultaría en una K-1 menor y por lo tanto un valor de la constante mayor. También es posible que se haya cometido un error al medir los volúmenes solicitados, lo que llevaría a que la concentración calculada sea distinta a la real, y por lo tanto la K sea menor a la real.

Apéndice:



Apéndice:

$$K = [\text{Fe SCN}^{2+}] / ([\text{Fe}^{3+}]_0 - [\text{Fe SCN}^{2+}]) ([\text{SCN}^-]_0 - [\text{Fe SCN}^{2+}])$$

$$[\text{Fe SCN}^{2+}] = x$$

$$K = x / ([\text{Fe}^{3+}]_0 - x) ([\text{SCN}^-]_0 - x)$$

$$K = x / ([\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{SCN}^-]_0 - [\text{SCN}^-]_0 x - [\text{Fe}^{3+}]_0 x + x^2)$$

$$K [\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{SCN}^-]_0 - K x ([\text{SCN}^-]_0 + [\text{Fe}^{3+}]_0) + K x^2 - x = 0$$

Experiencia 1:

$$K = 208$$

$$[\text{SCN}^-]_0 = 0,000099 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,00198 \text{ M}$$

$$K [\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{SCN}^-]_0 - K x ([\text{SCN}^-]_0 + [\text{Fe}^{3+}]_0) + K x^2 - x = 0$$

$$208 \cdot 0,00198 \text{ M} \cdot 0,000099 \text{ M} - 208 x (0,000099 \text{ M} + 0,00198 \text{ M}) + 208 x^2 - x = 0$$

$$208 x^2 - 1,6178 x + 4,1 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$x = 2,5426 \cdot 10^{-5}$$

Experiencia 2 :

$$K = 208$$

$$[\text{SCN}^-]_0 = 0,000098 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,003922 \text{ M}$$

$$K [\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{SCN}^-]_0 - K x ([\text{SCN}^-]_0 + [\text{Fe}^{3+}]_0) + K x^2 - x = 0$$

$$208 \cdot 0,003922 \text{ M} \cdot 0,000098 \text{ M} - 208 x (0,000098 \text{ M} + 0,003922 \text{ M}) + 208 x^2 - x = 0$$

$$208 x^2 - 1,836 x + 7,995 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$x = 4,376 \cdot 10^{-5}$$

Experiencia 3 :

$$K = 208$$

$$[\text{SCN}^-]_0 = 0,0000971 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,005825 \text{ M}$$

$$K [\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{SCN}^-]_0 - K x ([\text{SCN}^-]_0 + [\text{Fe}^{3+}]_0) + K x^2 - x = 0$$

$$208 \cdot 0,005825 \text{ M} \cdot 0,0000971 \text{ M} - 208 \times (0,0000971 \text{ M} + 0,005825 \text{ M}) + 208 x^2 - x = 0$$

$$208 x^2 - 2,232 x + 1,1765 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 5,297 \cdot 10^{-5}$$

Experiencia 4 :

$$K = 208$$

$$[\text{SCN}^-]_0 = 0,00009615 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,007692 \text{ M}$$

$$K [\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{SCN}^-]_0 - K x ([\text{SCN}^-]_0 + [\text{Fe}^{3+}]_0) + K x^2 - x = 0$$

$$208 \cdot 0,007692 \text{ M} \cdot 0,00009615 \text{ M} - 208 \times (0,00009615 \text{ M} + 0,007692 \text{ M}) + 208 x^2 - x = 0$$

$$208 x^2 - 2,6199 x + 1,538 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 5,898 \cdot 10^{-5}$$

Experiencia 5 :

$$K = 208$$

$$[\text{SCN}^-]_0 = 0,00009524 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,009524 \text{ M}$$

$$K [\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{SCN}^-]_0 - K x ([\text{SCN}^-]_0 + [\text{Fe}^{3+}]_0) + K x^2 - x = 0$$

$$208 \cdot 0,009524 \text{ M} \cdot 0,00009524 \text{ M} - 208 \times (0,00009524 \text{ M} + 0,009524 \text{ M}) + 208 x^2 - x = 0$$

$$208 x^2 - 3 x + 1,887 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 6,3177 \cdot 10^{-5}$$

Experiencia 6 :

$$K = 208$$

$$[\text{SCN}^-]_0 = 0,00009434 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,01132 \text{ M}$$

$$K [\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{SCN}^-]_0 - K x ([\text{SCN}^-]_0 + [\text{Fe}^{3+}]_0) + K x^2 - x = 0$$

$$208 \cdot 0,01132 \text{ M} \cdot 0,00009434 \text{ M} - 208 \times (0,00009434 \text{ M} + 0,01132 \text{ M}) + 208 x^2 - x = 0$$

$$208 x^2 - 3,374 x + 2,221 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 6,609 \cdot 10^{-5}$$

Experiencia 7 :

$$K = 208$$

$$[\text{SCN}^-]_0 = 0,00009346 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,01308 \text{ M}$$

$$K [\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{SCN}^-]_0 - K x ([\text{SCN}^-]_0 + [\text{Fe}^{3+}]_0) + K x^2 - x = 0$$

$$208 \cdot 0,01308 \text{ M} \cdot 0,00009346 \text{ M} - 208 \times (0,00009346 \text{ M} + 0,01308 \text{ M}) + 208 x^2 - x = 0$$

$$208 x^2 - 3,74 x + 2,542 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 6,823 \cdot 10^{-5}$$

Experiencia 8 :

$$K = 208$$

$$[\text{SCN}^-]_0 = 0,00009259 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,014815 \text{ M}$$

$$K [\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{SCN}]_0 - K x ([\text{SCN}]_0 + [\text{Fe}^{3+}]_0) + K x^2 - x = 0$$

$$208 \cdot 0,014815 \text{ M} \cdot 0,00009259 \text{ M} - 208x (0,00009259 \text{ M} + 0,014815 \text{ M}) + 208 x^2 - x = 0$$

$$208 x^2 - 4,1 x + 2,853 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 7,159 \cdot 10^{-5}$$