

## Equilibrio

Agustín Binora - [agusbinora@yahoo.com.ar](mailto:agusbinora@yahoo.com.ar)

### Objetivos

Los objetivos del presente trabajo son ensayar los distintos tipos de equilibrio estudiados, entre los que se encuentran el equilibrio molecular y el equilibrio iónico, en algunos casos con sistemas homogéneos, y en otros heterogéneos.

Además, estudiaremos en el laboratorio el desplazamiento del equilibrio que sufren las reacciones debido al cambio en sus condiciones iniciales, así como también al agregado de reactivos o productos.

Por último, también está presente entre los objetivos del trabajo conocer algunos mecanismos para medir el pH de las soluciones, entre los que se encuentra por ejemplo el potenciómetro ("phachímetro").

### Introducción teórica

Hablamos de Equilibrio Químico cuando se llega al punto en que las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan, lo que tiene como consecuencia que las cantidades de reactivos y productos presentes sean constantes a través del tiempo. Queda claro que el estado de equilibrio es dinámico, esto quiere decir que las reacciones continúan llevándose a cabo.

Entonces, dado este estado en el que se encuentra una reacción, puede establecerse lo que llamamos una constante de equilibrio que representa la proporción de los reactivos y productos de la reacción.

Hablamos de equilibrio homogéneo cuando la o las reacciones con las que trabajamos se producen en una misma fase; con el mismo razonamiento, llamamos a equilibrio heterogéneo cuando encontramos más de una fase en nuestro sistema.

Teniendo estos conocimientos, nos parece importante para este trabajo citar un principio muy importante en el que se basan gran parte de las deducciones y conclusiones del presente trabajo. El mismo es llamado el Principio de Le Châtelier y establece lo siguiente: si a un sistema en equilibrio, se le provoca una perturbación, el sistema se ajusta de modo de reducir dicha perturbación, alcanzando luego un nuevo estado de equilibrio. Durante nuestra experiencia realizaremos numerosas perturbaciones, o modificaciones a nuestros sistemas en equilibrio, y evaluaremos a partir de este principio los resultados obtenidos.

Para finalizar esta introducción teórica, nos pareció interesante citar una forma de obtener la constante de equilibrio de una reacción. Si bien no la utilizamos concretamente en el trabajo, sí está muy relacionada con los temas tratados.

Nos referimos a la ecuación de Van 't Hoff, que si bien no deduciremos paso a paso porque supera el alcance de este informe, comentaremos brevemente.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_r}{RT^2}$$

Esta ecuación permite obtener la constante de equilibrio de una reacción conociendo previamente la variación de entalpía, la cual a su vez puede obtenerse a partir de la entalpía de formación de los compuestos intervinientes. Esta ecuación se deduce planteando la condición de equilibrio de que la energía libre de Gibbs se hace cero, y luego relacionándola con la entropía, para finalmente obtener la entalpía de reacción. Como ya dijimos, es un buen método para realizar predicciones sobre las reacciones a estudiar.

### Parte experimental

#### Experimento A: equilibrio molecular homogéneo

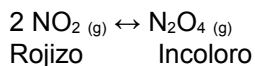
En un tubo de ensayo colocamos nitrato de plomo (II). Cuando comenzamos a calentarlo pudimos observar un gas color pardo rojizo que emanaba del sólido. Acto seguido, tapamos el tubo para

posteriormente dejarlo a temperatura ambiente (22 C°). Vimos entonces como el color rojizo disminuyó lentamente. Por último, lo llevamos a un baño de hielo (0 C°) y la coloración se torno imperceptible.

La reacción principal que ocurrió es:



Luego, al modificar la temperatura del NO<sub>2</sub> (dióxido de nitrógeno) ocurrió la siguiente:



Dado que al enfriarlo el color rojizo desaparece podemos concluir que la reacción se desplaza hacia productos reduciendo su entalpía y liberando calor al exterior para contrarrestar el descenso de temperatura, según el principio de Le Châtelier; por lo tanto, se trata de una reacción exotérmica.

### **Experimento B: equilibrio iónico homogéneo – hidrólisis de sales**

Usamos 3 tubos de ensayo en los cuales colocamos 3 soluciones acuosas de sales diferentes. Luego medimos el pH de cada una con papel indicador y con phachímetro.

El phachímetro es un instrumento que mediante dos electrodos colocados en la solución mide la concentración de iones H<sup>+</sup> y calcula automáticamente el pH mostrándolo en un display digital, el mismo debe ser calibrado antes de su uso utilizando 2 soluciones cuyo pH este previamente estipulado.

#### Tubo 1: Solución de NaCl 0.1M

Ph papel indicador: 6  
Ph phachímetro: 5

#### Tubo 2: Solución de NH<sub>4</sub>Cl 0.1M

Ph papel indicador: 1  
Ph phachímetro: 1.7

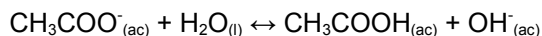
#### Tubo 3: Solución de NaCH<sub>3</sub>COO 0.1M

Ph papel indicador: 8  
Ph phachímetro: 7.6  
Las reacciones de hidrólisis que ocurren son las siguientes:

#### Tubo 2



#### Tubo 3:

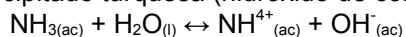


Podemos decir que, tal como esperábamos, el instrumento nos dio un valor con mucha más exactitud que la que podemos estimar con el papel indicador. Dependiendo del uso que le vayamos a dar el empleo del papel indicador puede ser una opción mucho más económica y con una buena estimación.

En el caso del cloruro de sodio (NaCl) creemos que el pH debería haber dado algo más cercano a 7. Atribuimos esto a una posible mala conservación de la solución, que hiciera que dióxido de carbono del aire entrara en la solución, modificando ligeramente el pH.

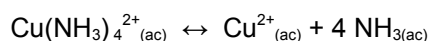
**Experimento C: equilibrios iónico homogéneo y heterogéneo en competencia: hidróxido de cobre (II) y complejo tetraamincobre (II)**

Para este experimento se comenzó por introducir en un tubo de ensayos soluciones acuosas de sulfato de cobre (líquido celeste) y amoníaco (muy diluida, incolora). El líquido resultante poseía inicialmente un color azul muy intenso y nítido (se trata del complejo tetraamincobre (II)), pero que luego fue volviéndose más turbio con la aparición de un precipitado turquesa (hidróxido de cobre (II)) según la ecuación:



Esos oxhidrilos provenientes de la hidrólisis del amoníaco se asocian al final de esta primera parte a los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  provenientes del  $\text{CuSO}_4$  y que inicialmente formaban el complejo.

Parte del contenido de este tubo permaneció en el mismo en reposo durante 15 minutos, tras los cuales se observó que el precipitado se colocó en el fondo del tubo. Tras el agregado de una cantidad de una solución concentrada de ácido sulfúrico la solución se torna muy transparente. El resto del contenido del tubo fue traspasado a otro donde fue sometido al agregado de una solución concentrada de amoníaco; como consecuencia de esto se observó que el líquido recuperó el color azul intenso y nítido que tenía al principio de la reacción anterior (se formó mas complejo). Esta fue la respuesta del sistema ante el agregado de amoníaco según la reacción:

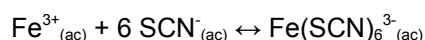


Parte del contenido de este tubo permaneció en el mismo como testigo, el resto fue dividido en otros dos tubos de ensayos. En el primero, el contenido previamente diluido con agua destilada fue sometido al agregado de una cantidad de solución acuosa de  $\text{CuSO}_4$ ; esto trae aparejado un aumento de la concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en la solución, a lo que el sistema debería responder (según el Principio de Le Châtelier y la reacción anterior) con un aumento de la concentración del complejo tetraamincobre (II). En la práctica se observó la formación del precipitado turquesa de la primera parte, creemos que puede deberse a que la solución estuvo mal agitada.

En el segundo tubo se agregó ácido sulfúrico concentrado, lo que provocó que la solución se aclarara hasta llegar a ser incolora. En este punto se obtuvo  $\text{Cu}^{2+}$  en solución sin formar complejo y sin precipitar en forma de hidróxido.

**Experimento D: equilibrios iónico homogéneo y heterogéneo en competencia: complejo hexatiocianoferrato (III), hidróxido férrico y complejo hexafluoroferrato (III).**

En esta experiencia empezamos colocando en un tubo de ensayos cloruro férrico, y a este le agregamos tiocianato de sodio, ambos en solución. Instantáneamente pudimos ver el resultado: una coloración rojo escarlata, intensa, característica del complejo formado, el hexatiocianoferrato (III). Las coloraciones intensas, muy notorias, son características de los iones complejos. La ecuación iónica que tuvo lugar fue:



Luego dividimos el contenido de este tubo en 5 tubos distintos, para realizar una experiencia distinta en cada uno. Uno de los tubos lo dejamos como testigo, para poder comparar con la situación inicial, de partida.

En el segundo tubo agregamos agua destilada para diluir la solución y aclarar la tonalidad rojiza. Luego, agregamos cloruro férrico gota a gota. Si bien no se ha notado mucho, en teoría debería intensificarse el color rojo del complejo hexatiocianoferrato (III), ya que al agregar reactivo, la reacción se desplaza para contrarrestar este cambio, formando más producto, según el principio de Le Châtelier.

Lo mismo ocurre con el tercer tubo, al cual le agregamos, luego de diluir con agua destilada,  $\text{NaSCN}$  (tiocianato de sodio), reactivo; así que, si bien no se ha notado, se debería intensificar también el color rojo.

Al cuarto tubo le agregamos hidróxido de sodio en solución, gota a gota. Observamos como la solución inicial comenzaba a aclararse, hasta tornarse amarilla, al tiempo que se formaba un precipitado color naranja, producto de la formación del hidróxido de hierro (III),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Esto nos dio la pauta de que ya no había complejo en la solución, sino que el hidróxido reaccionó los átomos de hierro del complejo para formar este precipitado anaranjado.

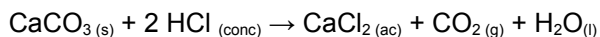
En el último tubo colocamos a la solución del comienzo una punta de espátula de fluoruro de sodio en polvo,  $\text{NaF}_{(s)}$ . La solución comenzó a aclararse, hasta volverse incolora. Nuevamente, el complejo que daba el color rojo intenso, hexatiocianoferrato (III), no está más, ya que ahora el flúor se combinó con el hierro para dar lugar a otro complejo, incoloro, el hexafluoroferrato (III):  $\text{FeF}_6^{3-}$ .

### **Experimento E: equilibrio iónico heterogéneo: $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$**

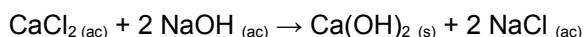
Colocamos en un tubo de ensayos una punta de espátula de carbonato de calcio y le agregamos 5 ml de agua destilada. Observamos como la solución se tornó blanca, producto de la disolución de parte del sólido, que en sí, no es muy soluble en agua. A continuación, agregamos ácido clorhídrico diluido. Observamos cómo el precipitado se disuelve, lo cual nos hizo dar cuenta de que ya no podía haber carbonato de calcio, poco soluble, sino algo que tenga más capacidad para disolverse: bicarbonato de calcio,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

Por último, agregamos hidróxido de sodio diluido, gota a gota, y observamos que nuevamente la solución se tornaba blanca, aumentando la cantidad del sólido en el fondo del tubo. Pensamos entonces que, si al agregar ácido se formaba bicarbonato, ahora, al agregar base, se volvería a formar el carbonato, que fue el que precipitó y dejó a la solución de un color similar a la que obtuvimos luego del agregado del agua.

En un segundo tubo de ensayos colocamos también carbonato de calcio, pero esta vez le agregamos ácido clorhídrico concentrado. Inmediatamente se observan burbujas que se desprenden de la superficie del sólido, hasta que finalmente se disuelve en su totalidad. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Es decir, las burbujas que observamos eran de dióxido de carbono. Por último, a esta muestra que nos quedó de cloruro de calcio en solución le agregamos hidróxido de sodio. Observamos la formación de un sólido blanco, que precipita, y torna a la solución de un color blanco. Lo que se ha formado ha sido hidróxido de calcio, según la ecuación:



### **Conclusiones**

A lo largo de cinco experimentos de distinto tipo hemos analizado cómo se producen los fenómenos de equilibrio químico, y cómo influyen determinadas variables para desplazar el equilibrio de ciertos componentes del sistema hacia otros (reactivos a productos y viceversa). Si bien los cinco experimentos parten de procesos muy disímiles (por ejemplo, equilibrio molecular en fase gaseosa y equilibrio iónico en disolución acuosa), tienen comportamientos parecidos y se pueden analizar como análogos. Esto ocurre debido a que en todos es aplicable el principio básico de este tipo de sistemas, el de Le Châtelier.

Como hemos visto en el experimento A, la termodinámica de la reacción es un factor esencial para determinar el equilibrio (en este caso molecular y homogéneo); esto es, las variables de estado. En este caso, la variable de estado que utilizamos en el experimento fue la temperatura. Como las proporciones de reactivo y producto se modifican apreciablemente en el rango de temperaturas utilizado, aumentando el segundo a expensas del primero, se verifica que la reacción, según Le Châtelier, es exotérmica.

El experimento B, de hidrólisis de sales, muestra cómo se puede desplazar el equilibrio de las especies disociadas del agua ( $\text{H}^+$  o  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$ ) a través de agregar sustancias que, si bien no necesariamente presentan esos iones en su conformación, sí pueden modificar su concentración a través de plantear equilibrios entre los cationes o aniones producto de su disociación. Estos equilibrios, que son del mismo tipo que el que se da al agregar ácido o base puros, alteran entonces el valor del pH del agua pura, como pudimos comprobar al medirlo con dos métodos diferentes.

A decir verdad, sólo en los dos últimos casos se debió percibir una variación de pH, según el experimento ideal: los iones cloruro y sodio disociados no participan de ningún equilibrio en las condiciones supuestas (agua pura). Sin embargo, constatamos a partir de ambos instrumentos de medición que el pH efectivamente bajaba, a contrapelo de lo que habíamos supuesto. Una hipótesis, la más plausible, es que la solución de  $\text{NaCl}$  no estuviera bien conservada, incorporando en ella dióxido de carbono del aire. Como el dióxido de carbono se disuelve en agua en forma de ácido carbónico ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ ), se produce en

realidad una disociación parcial del ácido (débil), liberando protones e iones bicarbonato; esto conlleva un aumento en la concentración de protones: ergo, un descenso del pH.

Los experimentos C y D son del mismo tipo: equilibrio de formación de complejos en competencia con equilibrio de solubilidad. Si bien no haremos aquí un análisis minucioso de cada paso (lo que está hecho en la **Parte Experimental**), podemos resumir lo visto en ambos experimentos con algunos conceptos clave: la competencia que ocurre cuando se tiene una multiplicidad de especies en disolución acuosa determina el equilibrio a través de las reacciones (de equilibrio) que entre ellas se producen, y su consiguiente variación de concentraciones.

Las formas comunes de desplazar el equilibrio que hemos visto en ambos son esencialmente cuatro: modificación de las concentraciones de las especies ya existentes a través de una dilución; modificación del pH por agregado de ácido o base fuerte; variación de las concentraciones por el agregado de sustancias que, disociadas, introducen en la solución algún ion perteneciente al equilibrio (de la cual la anterior puede ser una forma particular); puesta en juego de un nuevo equilibrio (por ejemplo, de tipo heterogéneo) en el que cumpla un rol alguno de los componentes utilizados. Todas ellas pueden ser explicadas gracias al principio de Le Châtelier: la modificación de las concentraciones de alguna especie en equilibrio conlleva una acción del sistema en forma contraria.

El último experimento, el del carbonato de calcio, entra en las generalidades de lo expuesto en el párrafo anterior. Su particularidad sería la siguiente: como apreciamos, el principio de Le Châtelier no es aplicable en cualquier caso y con modificaciones de cualquier proporción, sino que no escapa a la química de las reacciones cuando el equilibrio se rompe y se produce una reacción irreversible.

No es lo mismo agregar un ácido concentrado que uno diluido, puesto que las reacciones que pueden darse ante distintas concentraciones dependen primero de las variables termodinámicas que en cada caso se presenten y de cómo pueda reaccionar el sistema. Por ejemplo, ante bajas concentraciones de ácido clorhídrico la reacción de formación de cloruro de calcio no se observa macroscópicamente, pero es determinante cuando se presentan altas. Esto no refuta a Le Châtelier, sino que verifica su subordinación constitutiva a la termodinámica.

En resumen, podemos analizar al equilibrio químico como un fenómeno en sí mismo, o derivándolo sin más de la termodinámica y sus variables. En ambos casos, lo que se percibe en todas las reacciones de este tipo es que el sistema tiende por lo general a no abandonar su estado de equilibrio (dinámico), modificándose ante una acción proveniente del medio. Esto ocurre siempre que el sistema pueda responder apropiadamente y de forma reversible; es decir, atravesando estados de equilibrio.