

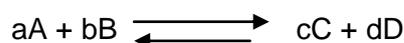
PRÁCTICA 13 DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO QUÍMICO: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y DE LA TEMPERATURA

OBJETIVOS

- Fijar el concepto de equilibrio químico mediante el estudio experimental de distintas mezclas de reacción.
- Observar cómo las mezclas alcanzan distintos puntos de equilibrio.
- Observar cómo se puede modificar el estado de equilibrio alterando condiciones tales como concentración de las sustancias implicadas, temperatura, etc.

FUNDAMENTO TEÓRICO

Todas las reacciones químicas son en realidad sistemas en equilibrio dinámico, que a veces se desplazan por completo en un determinado sentido, es decir, aparecen como irreversibles debido a las condiciones en que se realizan. No obstante, se puede actuar sobre estas reacciones de modo que se invierta el proceso, aunque este efecto sea difícil de conseguir y apreciar en algunas reacciones que se consideran comúnmente irreversibles. Por esta razón es frecuente poner en las reacciones químicas, en vez de una sola flecha, una doble flecha indicando los dos sentidos de la reacción. La flecha de mayor longitud indica que la reacción se encuentra desplazada en ese sentido. Una reacción del tipo:



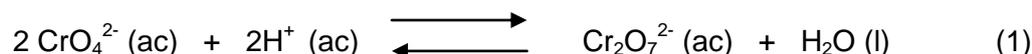
tiene una **constante de equilibrio** K_c a una determinada temperatura expresada por:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

en la que los símbolos [] indican concentraciones molares de las sustancias.

Tanto del estudio matemático de la constante de equilibrio como del enunciado del principio de Le Chatelier se deduce que un aumento de la concentración de A o de B desplaza el equilibrio hacia la derecha, y si aumenta C ó D ó se hace disminuir A ó B (por ejemplo por precipitación), el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.

Tómese como ejemplo una de las reacciones que se estudiarán en esta práctica, que es la interconversión del cromato (CrO_4^{2-} , amarillo en disolución acuosa) en dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, naranja en disolución acuosa)



Cuando la concentración de todas las especies químicas: $[\text{CrO}_4^{2-}]$, $[\text{H}^+]$ y $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ es constante con el tiempo llegamos al punto de equilibrio de la reacción. La Termodinámica define cuándo un proceso se encuentra en equilibrio o cuando, por el contrario, evoluciona espontáneamente (irreversiblemente) hacia una situación final de equilibrio. Así, dada la

reacción 1, se podría calcular la variación de energía libre por mol (ΔG) para una mezcla cuyas concentraciones molares de $[\text{CrO}_4^{2-}]$, $[\text{H}^+]$ y $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ fuesen conocidas, usando la expresión siguiente:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_c \quad (2)$$

donde ΔG^0 es la variación de la energía de Gibbs estándar para la reacción dada y a la temperatura de trabajo (es una constante a esa temperatura), y Q_c el **cociente de reacción**, dado por la expresión:

$$Q_c = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2} \quad (3)$$

Analizando la ecuación 2, se puede deducir lo siguiente:

- Si $\Delta G = 0$, la mezcla está en equilibrio, por lo que su composición no varía con el tiempo, de modo que la ecuación 2 queda como

$$Q_c = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \quad (4)$$

Esto significa que Q_c toma un valor definido y constante a la temperatura de trabajo, que se denomina constante de equilibrio K_c , de manera que

$$Q_c = K_c = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \quad (5)$$

- Si $\Delta G < 0$, la mezcla no está en equilibrio ($Q_c < K_c$), su composición no es estable (las concentraciones de reactivos y productos varían con el tiempo) y evolucionará hacia la derecha hasta el equilibrio. Para alcanzarlo, deberá aumentar el cociente de reacción (disminuyendo la concentración de reactivos y aumentando la de productos), hasta igualarse a K_c .

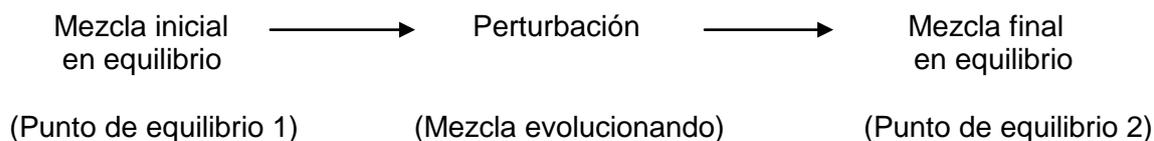
- Si $\Delta G > 0$, la mezcla no está en equilibrio ($Q_c > K_c$), su composición tampoco es estable y evolucionará hacia la izquierda hasta el equilibrio. Para alcanzarlo, deberá disminuir el cociente de reacción (aumentando la concentración de reactivos y disminuyendo la de productos), hasta igualarse a K_c .

Por lo tanto, una mezcla de reacción está en equilibrio cuando su composición es estable en el tiempo y el cociente de reacción es igual a la constante de equilibrio a la temperatura de trabajo.

Además, de todo lo anterior se deduce que si se perturba un punto de equilibrio, de modo que $Q_c \neq K_c$, las concentraciones de las especies evolucionarán hasta restablecer el equilibrio, es decir, hasta formar una nueva mezcla de composición estable, de manera que se cumpla que $Q'_c = K_c$.

En los ensayos a realizar en la práctica se introducirán varios tipos de perturbaciones sobre el punto de equilibrio inicial, como adición o sustracción de reactivos y cambios de temperatura, y se estudiará la respuesta de varios sistemas en equilibrio ante ese tipo de

perturbaciones, sistemas que evolucionarán hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Esquemáticamente, cada ensayo a realizar puede expresarse de la siguiente forma:



MATERIAL Y REACTIVOS

Material

Gradilla con tubos de ensayo
4 pipetas de 5 mL

4 vasos de precipitados de 50 mL
Baño de agua termostatzado

Reactivos

FeCl₃ 0,01 M

K₂CrO₄ 0,05 M

CaCl₂ 0,01 M

HCl concentrado (12 M)

CoCl₂·6H₂O sólido

Etanol/agua 50:50 (v/v)

Etanol comercial [etanol/agua 96:4 (v/v)]

NH₄SCN 0,01 M

HCl 1 M

Na₂C₂O₄ 0,01 M

NaOH 2 M

Co(NO₃)₂ 0,20 M

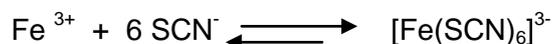
Etanol/agua 80:20 (v/v)

Se recuerda que no se debe introducir ninguna pipeta en los botes que contienen los reactivos ni el agua destilada, sino que se añade desde éstos a otro recipiente (por ejemplo, un tubo de ensayo o un vaso de precipitados) y desde este último se mide la cantidad necesaria o se rellena la bureta correspondiente. La disolución sobrante no debe devolverse al bote inicial.

PARTE EXPERIMENTAL

1^{er} ensayo: Equilibrio de formación del ión complejo [Fe(SCN)₆]³⁻

En un tubo de ensayo se ponen 2 mL de la disolución de FeCl₃, 2 mL de la de NH₄SCN y 5 mL de agua. Se agita. El ión SCN⁻ y el ión Fe³⁺ reaccionan inmediatamente estableciéndose el siguiente equilibrio, con un valor muy elevado de K_c:



El ión [Fe(SCN)₆]³⁻ tiene color rojo. Por tanto, la cantidad de dicho ión en la mezcla de equilibrio vendrá indicada por la intensidad del color.

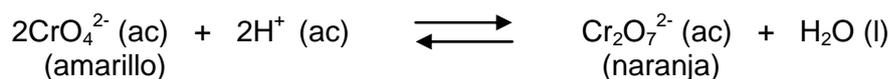
La disolución resultante se divide, aproximadamente en partes iguales, en tres tubos de ensayo:

- A uno de los tubos se añade, gota a gota (hasta un máximo de diez gotas), disolución de FeCl₃. Observar y anotar los cambios producidos
- Al mismo tubo se le añade, también gota a gota, disolución de NH₄SCN. Observar y anotar los cambios.

- Al segundo tubo se le añade disolución de NaOH 2 M. Se deja reposar y se observan y anotan los cambios observados. (Dato: K_s del $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 4 \cdot 10^{-38}$)
- Al tercer tubo se le añade agua destilada. Observar y anotar los cambios producidos.

2º ensayo: Equilibrio de interconversión cromato/dicromato

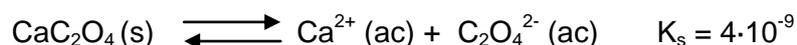
Se ponen unos 3 mL de disolución de cromato potásico en dos tubos de ensayo. A uno se le añaden unas gotas de HCl 1M. Observar lo que ha ocurrido comparándolo con el otro al que no se le ha añadido HCl.



Seguidamente, añadir unas gotas de NaOH 2 M al tubo que contiene cromato potásico y ácido.

3º ensayo: Equilibrio de solubilidad del oxalato cálcico

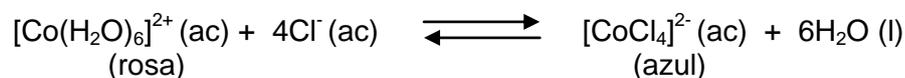
En un tubo de ensayo se ponen 2 mL de CaCl_2 0,01 M y se añaden 2 mL de oxalato sódico 0,01 M. Se formará una disolución saturada de oxalato cálcico. El equilibrio puede representarse por la ecuación:



Seguidamente, se añade HCl 1 M gota a gota a la disolución saturada y se agita el tubo de ensayo (Dato: K_2 para el ácido oxálico: $6,4 \cdot 10^{-5}$). Observar si hay algún cambio.

4º ensayo: Equilibrio entre dos iones complejos de Co(II)

Para estudiar el equilibrio entre los iones complejos que el cobalto forma con H_2O y Cl^- , se observarán, en primer lugar, el efecto de cambios en la concentración de las especies que actúan como ligandos (Cl^- y H_2O) y, en segundo lugar, el efecto de cambios en la temperatura, hecho éste que afecta a la propia condición de equilibrio. La ecuación química que rige el proceso es:



Ensayo 4.1

En cuatro tubos de ensayo graduados limpios y secos se ponen aproximadamente 0.1 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sólido. Esta cantidad será aproximadamente la que se recoge con la punta de la espátula. Intentar que todos los tubos contengan aproximadamente la misma cantidad (no es necesario usar la balanza para esto).

Añadir a todos los tubos 1 gota de HCl concentrado (12 M). Seguidamente, añadir 3 mL de disolvente con arreglo a la siguiente tabla

Tubo	Disolvente
1	Agua desionizada
2	Etanol/agua 50:50
3	Etanol/agua 80:20
4	Etanol/agua 96:4 (etanol comercial)

Agitar bien todas las muestras hasta que se consiga disolver el sólido. Anotar el color de cada tubo y, en función del color, decidir cuál es la especie predominante: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ o CoCl_4^{2-} .

Ensayo 4.2

Poner 2 mL de disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en un tubo de ensayo. Añadir 1 mL de HCl 1M a la disolución de nitrato de Co(II) y agitarla bien. Anotar cualquier cambio que se observe. Añadir de nuevo 1 mL de HCl, agitar y anotar de nuevo lo que ocurre. Repetir esta operación hasta observar un efecto claro.

Añadir al tubo 3 mL de agua desionizada, agitar y observar. Repetir esta operación con otra porción de 3 mL de agua hasta observar un efecto claro. Anotar los cambios observados.

Ensayo 4.3

Mezclar 3,5 mL de disolución 0.20 M de nitrato de Co(II) con 2 mL de HCl 12 M. El color de esta mezcla debe ser violeta. Si tiene un tono rosa añadir una o dos gotas más de HCl, si es azul, añadir una o dos gotas más de nitrato de Co(II). Esta disolución contiene ahora una mezcla de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y CoCl_4^{2-} .

Repartir la disolución en dos porciones aproximadamente iguales en dos tubos de ensayo. Uno de los tubos permanecerá a temperatura ambiente y el otro se pondrá unos minutos en un baño de agua caliente (a unos 80 °C). Anotar los cambios de color que se observen e interpretarlos.

Dejar que el tubo que se calentó se enfríe nuevamente hasta temperatura ambiente.

Precauciones de seguridad

El $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sólido es nocivo por ingestión, se debe evitar el contacto con la piel. El $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ es nocivo e inflamable. El HCl concentrado forma vapores tóxicos e irritantes y puede ocasionar quemaduras serias en la piel y los ojos. Las disoluciones resultantes de los experimentos se depositarán en los recipientes correspondientes.

RESULTADOS Y CUESTIONES

Primer ensayo

1a. Escribir la reacción correspondiente al primer ensayo y la expresión de K_c

1b. ¿Qué se observa al añadir FeCl_3 (ac)? ¿Se ha desplazado el equilibrio? ¿En qué sentido? ¿Cuál ha sido la causa?

1c. ¿Qué se observa al añadir NH_4SCN (ac)? ¿Se ha desplazado el equilibrio? ¿En qué sentido? ¿Cuál ha sido la causa?

1d. ¿Qué se observa al añadir NaOH (ac)? ¿Se ha desplazado el equilibrio? ¿En qué sentido? ¿Cuál ha sido la causa?

1e. ¿Qué se ha observado al añadir agua? ¿Se ha desplazado el equilibrio? ¿En qué sentido? ¿Cuál ha sido la causa?

Segundo ensayo

2a. Escribir la reacción correspondiente al segundo ensayo y la expresión de K_c

2b. ¿Qué se observa al añadir NaOH (ac)? ¿Se ha desplazado el equilibrio? ¿En qué sentido? ¿Cuál ha sido la causa?

Tercer ensayo

3a. Escribir la reacción correspondiente al tercer ensayo y la expresión de K_c

3b. ¿Qué se observa al añadir HCl (ac)? ¿Se ha desplazado el equilibrio? ¿En qué sentido? ¿Cuál ha sido la causa?

Cuarto ensayo

4a. Escribir la reacción correspondiente al cuarto ensayo y la expresión de K_c

4b. ¿Qué se observa al utilizar como disolventes mezclas etanol:agua en distintas proporciones? ¿Se ha desplazado el equilibrio? ¿En qué sentido? ¿Cuál ha sido la causa?

4c. ¿Qué se observa al añadir HCl concentrado a la disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$? ¿Se ha desplazado el equilibrio? ¿En qué sentido? ¿Cuál ha sido la causa?

4d. ¿Qué se observa al añadir agua? ¿Se ha desplazado el equilibrio? ¿En qué sentido? ¿Cuál ha sido la causa?

4e. ¿Qué se observa al calentar a $80\text{ }^\circ\text{C}$? ¿Se ha desplazado el equilibrio? ¿En qué sentido? ¿Cuál ha sido la causa?

BIBLIOGRAFÍA

- Gómez, M.; Matesanz, A.I.; Sánchez, A.; Souza, P. *Laboratorio de Química*. 2ª ed. Práctica 5. Ed. Ediciones UAM, 2005.
- Petrucci, R.H.; Harwood, W.S.; Herring, F.G. *Química General*. 8ª ed. Capítulo 16. Ed. Prentice Hall, 2003.