EQUILIBRIO QUÍMICO

OBJETIVOS

En esta práctica intentaremos fijar, mediante el estudio experimental de distintas mezclas de reacción, el concepto de *equilibrio químico*. Paralelamente, observaremos cómo las mezclas alcanzan distintos puntos de equilibrio y cómo podemos 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 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: aA + bB \leftrightarrows cC +d D , con ΔG^0 , tiene una constante de equilibrio a una determinada temperatura de valor $K=e^{-\left(\Delta G^0/RT\right)}$. Cuando una mezcla de reactivos y productos está en equilibrio se cumple $\left[C\right]^c \left[D\right]^d / \left[A\right]^a \left[B\right]^b = K$, en donde 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.

Tomando como ejemplo una de las reacciones que estudiaremos en esta práctica, la interconversión del cromato (CrO_4^{2-} , amarillo en disolución acuosa) en dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$, naranja en disolución acuosa):

$$2 \text{ CrO}_4^{2^-}_{(ac)} + 2 \text{ H}^+_{(ac)} \stackrel{\leftarrow}{\hookrightarrow} \text{ Cr}_2 \text{O}_7^{2^-}_{(ac)} + \text{ H}_2 \text{O}_{(I)}$$
 (2)

Cuando la concentración de todas las especies químicas: $[CrO_4^{2^-}]$, $[H^+]$ y $[Cr_2O_7^{2^-}]$ 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 (2), podríamos calcular la variación de energía libre por mol (ΔG) para una mezcla cuyas concentraciones molares de $[CrO_4^{2^-}]$, $[H^+]$ y $[Cr_2O_7^{2^-}]$ fuesen conocidas, usando la expresión siguiente:

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT \ln Q_{c}$$
 donde $Q_{c} = \text{cociente de reacción} = \frac{\left[Cr_{2}O_{7}^{2-}\right]}{\left[CrO_{4}^{2-}\right]^{2} \cdot \left[H^{+}\right]^{2}}$

- Si $\Delta G = 0$, la mezcla está en equilibrio y $Q_c = K_c$
- Si ΔG < 0, Q_c < K_c y la composición de la mezcla no es estable (las concentraciones de reactivos y productos varían con el tiempo) y evolucionará hacia la derecha hasta el equilibrio aumentando su cociente de reacción (disminuyendo la concentración de reactivos y aumentado la de productos).
- Si $\Delta G > 0$, $Q_c > K_c$ y la composición de la mezcla tampoco es estable y evolucionará hacia la izquierda hasta el equilibrio disminuyendo su cociente de reacción (aumentando la concentración de reactivos y disminuyendo la de productos).

- Además, si un punto de equilibrio ($Q_c = K_c$) es perturbado, con lo 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 y que cumpla $Q'_c = K$. En la práctica que vamos a realizar introduciremos varios tipos de perturbaciones sobre el punto de equilibrio inicial: adición/sustracción de reactivos, cambios de temperatura, ...

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Nota importante para todos los ensayos: en cada caso debe escribirse la reacción ajustada y la expresión de la constante de equilibrio. Al efectuar cualquier modificación tal como una adición de reactivo, etc., debe pensarse cómo se verá afectado el cociente de reacción correspondiente, lo que ayudará a interpretar el desplazamiento del equilibrio en cuestión.

Material	Reactivos	
- Gradilla con tubos de ensayo	FeCl₃ 0,01 M	NH₄SCN 0,01 M
- Buretas	K ₂ CrO ₄ 0,05 M	HCl 1 M
- Vasos de precipitados	CaCl ₂ 0,01 M	Na ₂ C ₂ O ₄ 0,01 M
- Probeta de 10 mL	HCl (12 M)	NaOH 2M
	CoCl ₂ ·6H ₂ O sólido	etanol (desnaturalizado)

Nota importante: se recuerda que no se debe introducir ninguna pipeta en los botes que contienen los reactivos ni el agua destilada, sino que se echa 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.

1er Ensayo

En un tubo de ensayo se ponen 3 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 (sin ajustar):

Fe³⁺_(ac) + SCN⁻_(ac)
$$\leftrightarrows$$
 [Fe(SCN)₆]³⁻_(ac) (a 298K, K_f = 9,7·10⁴¹)

El ión $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ tiene un color rojo y 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, 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: a 298K, K_s del Fe(OH)₃ = $4\cdot10^{-38}$)

Con las observaciones de este primer experimento deben contestarse las cuestiones 1 a 3.

2º Ensayo.

Se ponen unos 3 mL de disolución de cromato de potasio 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. Ecuación sin ajustar:

$$CrO_4^{2-}_{(ac)} + H^+_{(ac)} \leftrightarrows Cr_2O_7^{2-}_{(ac)} + H_2O_{(I)}$$
 (a 298K, K_c=1,0x10¹⁴) (amarillo)

- Añadir unas gotas de NaOH 2M al tubo que contiene cromato potásico y ácido.

Se debe contestar las cuestiones 4 y 5 con las observaciones efectuadas en este segundo ensayo.

3^{er} Ensayo.

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 un precipitado de oxalato de calcio. El equilibrio puede representarse por la ecuación:

$$CaC_2O_{4(s)} \stackrel{\leftarrow}{\hookrightarrow} Ca^{2+}_{(ac)} + C_2O_4^{2-}_{(ac)}$$
 (a 298K, K_s = 4x10⁻⁹)

- Se añade HCl 1 M gota a gota a la disolución saturada y se agita el tubo de ensayo.
 - (Dato: Ka₂ para el ácido oxálico es 6,4·10⁻⁵). Observar si hay algún cambio.
- Contestar las cuestiones 6 y 7.

4º Ensayo.

Para el equilibrio que tiene lugar <u>en etanol</u> entre los iones complejos que el cobalto forma con H_2O y Cl^- , estudiaremos, 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 constante de equilibrio. La ecuación química (sin ajustar) que rige el proceso es:

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + Cl^- \leftrightarrows [CoCl_4]^{2-} + H_2O$$

(rosa) (azul)

En un tubo de ensayo limpio y <u>seco</u> se ponen unos 0.3 g de $CoCl_2.6H_2O$ sólido. (Nota de seguridad: Nocivo por ingestión; evita el contacto con la piel). Esta cantidad será aproximadamente tres veces la que se recoge con la punta de la espátula; no es necesario usar la balanza para esto. Añadir al tubo 3 gotas de HCl concentrado (12 M). (Nota de seguridad: vapores tóxicos e irritantes; el HCl concentrado puede ocasionar quemaduras serias en la piel y los ojos). Seguidamente, añadir unos 9 mL de etanol (Nota de seguridad: el etanol desnaturalizado es tóxico e inflamable). Agitar bien hasta que se consiga disolver el sólido. Anotar el color observado y, en función del mismo, determinar cuál es la especie predominante: $[Co(H_2O)_6]^{2^+}$ o $[CoCl_4]^{2^-}$. La disolución resultante se divide, aproximadamente en partes iguales, en tres tubos de ensayo, uno de los cuales se mantiene como referencia.

- A uno de los tubos se le añade a continuación, gota a gota, agua desionizada, anotando los cambios observados.
- Contestar a las preguntas 8 y 9.
- Otro de los tubos se pone unos minutos en un baño de agua caliente (a unos 80ºC). Se deben anotar e interpretar los cambios de color que se observen.
- Dejar que el tubo que se calentó se enfríe nuevamente hasta temperatura ambiente.

Contestar a la pregunta 10.

Eliminación de residuos:

Las disoluciones resultantes de los experimentos se depositarán en los recipientes correspondientes reservados para ello.