

UNIDAD N° 7: EQUILIBRIO QUÍMICO

7.1 INTRODUCCIÓN

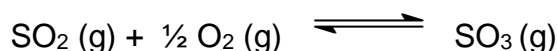
7.1.1 CONTENIDOS TEÓRICOS

Condición de equilibrio químico. Características del equilibrio químico. Ley de acción de masas. Constante de equilibrio. Relación entre la constante de equilibrio y ΔG^0 . Equilibrios químicos homogéneos y heterogéneos. Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura. Principio de Le Chatelier.

7.1.2 RESUMEN DE LOS CONTENIDOS

7.1.2.1 Introducción y antecedentes

A principios del siglo XIX Berthollet observa que, al desarrollarse una reacción química espontánea, a partir de un cierto lapso de tiempo, las variables termodinámicas (concentraciones, presiones, fracciones molares, etc.) de los productos permanecen invariantes, aunque no se llegara a consumir la totalidad de los reactivos, evidenciando que dicha reacción no logra una conversión total de los mismos. Inclusive, sometidas a ciertas perturbaciones, dichas reacciones son reversibles. Posteriormente Guldberg y Waage estudian en detalle la reacción (en fase gaseosa) de oxidación del dióxido de azufre a 1000 K.

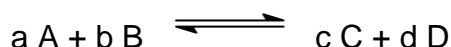


Si esta reacción se repite a la misma temperatura, pero partiendo de otras concentraciones iniciales de los reactivos, siempre se alcanza un estado donde la concentración de reactivos y productos se mantiene constante. Si bien en cada repetición las concentraciones finales de reactivos y productos es distinta, se encuentra una relación numérica invariante entre las concentraciones de reactivos y productos, vinculada a la estequiometría de la reacción, de la forma:

$$[\text{SO}_3] [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{SO}_2]^{-1} = \text{constante}$$

A partir de los resultados de ésta y otras reacciones similares, en 1864 Guldberg y Waage enunciaron la *Ley de Acción de Masas*.

Podemos reinterpretar esta situación microscópicamente, en forma análoga a lo que sucede en un equilibrio de fases y proponer que el sistema evolucionó hacia un estado de equilibrio en el cual los reactivos están formando productos y simultáneamente los productos forman reactivos. El resultado neto, a nivel macroscópico, es que la concentración de todas las especies químicas involucradas permanece invariante. Podemos describir esto a partir de los formalismos utilizados en la cinética química. Para una reacción genérica, reversible,



suponiendo **que las reacciones directa e inversa ocurren en una sola etapa** y que no hay un mecanismo de reacción más complejo, cuando se alcanza el equilibrio (lo hacemos en función del reactivo A) la cantidad de moles que se producen es igual a la que se consume:

$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = (k_1[A]^m[B]^n) - (k_{-1}[C]^p[D]^q) = 0 \quad (1)$$

Surge entonces que el cociente de las concentraciones de reactivos y productos, elevados a sus coeficientes cinéticos, toma un valor constante, quedando vinculadas las concentraciones de todas las especies químicas involucradas.

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} \quad (2)$$

Entonces, si se considera que por ser una reacción en un único paso los coeficientes cinéticos son iguales a los estequiométricos, recuperamos la *Ley de Acción de Masas*. Este razonamiento cinético tiene sentido cuando las reacciones son suficientemente rápidas, son reversibles y ocurren en un único paso. Por ejemplo, no podríamos hacerlo con la combustión del metano.

Posteriormente las ideas anteriores se formalizaron desde un enfoque más riguroso provisto por la termodinámica con el cual se diferencia al equilibrio químico de cualquier estado estacionario (donde las concentraciones tampoco cambian en el tiempo). Además, considerando que trabajamos con funciones de estado, ahora sí podremos también predecir o verificar hacia qué estado de equilibrio pueden evolucionar reacciones irreversibles.

El estudio del equilibrio químico implica integrar varios de los conceptos discutidos en las series anteriores:

- i) Las relaciones estequiométricas propias de cada reacción.
- ii) La condición termodinámica de equilibrio de un sistema.
- iii) Las relaciones termodinámicas que permiten predecir el efecto de diversas variables, como la temperatura y la presión sobre ΔH y ΔS y, por lo tanto, sobre ΔG .

Establecer si un sistema en el que pueden ocurrir reacciones químicas está o no en equilibrio, nos permitirá determinar cuál es el sentido de desplazamiento espontáneo. También nos dará la posibilidad de calcular la composición de un sistema en el estado de equilibrio, es decir las concentraciones (o presiones parciales si son gases) en el equilibrio de cualquier especie química involucrada en la reacción. Podremos, además, calcular la constante de equilibrio de dicha reacción y evaluar cómo reaccionará el sistema frente a una perturbación dada.

7.1.2.2 Condición de equilibrio químico.

En cualquier proceso termodinámico la variación de G del sistema (o sea, ΔG) a p y T constantes determina si el proceso se produce en forma espontánea ($\Delta G < 0$) o si el sistema está en equilibrio ($\Delta G = 0$). En el caso de sistemas donde ocurren reacciones químicas la composición del sistema es una variable más. Para la reacción planteada inicialmente, a T y p constantes podemos escribir:

$$dG = G_A dn_A + G_B dn_B + G_C dn_C + G_D dn_D \quad (3)$$

donde G_A , G_B , G_C y G_D son las energías molares de Gibbs de cada componente en la mezcla a esa dada composición y dn_A , dn_B , dn_C y dn_D los cambios en el número de moles de cada componente.

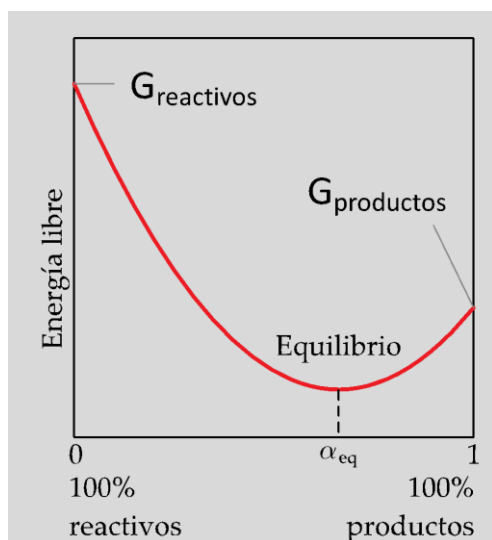
La estequiometría de la reacción nos dice que: $-dn_A/a = -dn_B/b = dn_C/c = dn_D/d = d\alpha$ con la cual definimos una nueva variable, **α ó grado de avance de la reacción**. Consideremos nuestra reacción genérica, partiendo de los reactivos, A y B. En el momento inicial, la concentración de C y D (productos) es nula, y el grado de avance α de la reacción es cero. La evolución de G con α nos permite ver cuánto avanzó la reacción cuando se llega a la condición termodinámica de equilibrio. Para hacerlo, derivemos una expresión para $(dG/d\alpha)_{eq}$ a partir de la ecuación (3):

$$\frac{dG}{d\alpha} = (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B) = \Delta G \quad (4)$$

Como el segundo miembro de la igualdad coincide justamente con la definición de ΔG , puede escribirse que:

$$\frac{dG}{d\alpha} = \Delta G$$

Al alcanzarse esa condición ($\alpha = \alpha_{eq}$), la función G es un mínimo, y por lo tanto $(dG/d\alpha)_{eq} = 0$, y también $\Delta G = 0$. Gráficamente:



$$G_{\text{reactivos}} = n_A G_A + n_B G_B$$

$$G_{\text{productos}} = n_C G_C + n_D G_D$$

G_A, G_B, \dots
energías molares de Gibbs

Figura 1. Variación de la energía libre en función del grado de avance de la reacción.

Para cualquier grado de avance, α , se puede definir el **cociente de reacción**:

$$Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (5)$$

donde, por ejemplo $[C]$ representa la concentración de la especie C cuando la reacción ha avanzado hasta el punto α . Es claro que el valor de $[C]$ en el punto α depende del valor de $[A]$, $[B]$, $[C]$ y $[D]$ iniciales y, por la conservación de los elementos, en el punto α las concentraciones de reactivos y productos están relacionadas entre sí.

Cuando reactivos y productos son gases, Q se denomina Q_P y está dado por el cociente de presiones parciales. Rigurosamente hablando, cada concentración (o presión) está referida a un estado estándar (en soluciones líquidas, una concentración igual a 1 M y en mezclas gaseosas, una presión parcial de 1 bar), por lo que la magnitud Q es adimensional (siempre aparecerá la concentración o presión dividida por la concentración o presión estándar).

Es posible demostrar desde la termodinámica que la variación de la energía molar de Gibbs se puede expresar como sigue:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (6)$$

donde ΔG^0 es la variación de la energía de Gibbs molar estándar de la reacción, cuando todos los reactivos y productos están en las concentraciones (o presiones) estándar. Como la definición anterior involucra una cantidad molar, en dicho proceso transcurre "1 mol de reacción", es decir, para nuestra reacción genérica: a moles de A y b moles de B se convierten en c moles de C y d moles de D.

Para la reacción considerada:

$$\Delta G^0 = (cG_C^0 + dG_D^0) - (aG_A^0 + bG_B^0) \quad (7)$$

en el equilibrio:

$$\Delta G = 0 \quad (8)$$

y el cociente de reacción se transforma en la constante de equilibrio:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (9)$$

donde:

$$K = \frac{[C]_{eq}^c[D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a[B]_{eq}^b} \quad (10)$$

y ΔG^0 es la diferencia entre la suma de las energías molares de Gibbs de los productos y la suma de las energías molares de Gibbs de los reactivos, todos en su

estado estándar. Esta expresión recupera, desde la termodinámica, la ley de acción de masas (ecuación 2) hallada en forma empírica.

La relación entre ΔG^0 y K (ecuación 9) es muy útil para obtener los valores de la constante de equilibrio a partir de valores tabulados de energía libre de las especies que intervienen en la reacción.

Recordemos que tanto ΔG como ΔG^0 son cambios de energía libre asociados a la misma reacción química, tal como está escrita y balanceada, a la temperatura T . Ambas son cantidades que se expresan en Joule/mol, es decir, que ambas corresponden a haberse producido 1 mol de reacción.

¿Cuál es entonces la diferencia entre ΔG y ΔG^0 ? En ΔG , las concentraciones de los reactivos y productos de reacción (tanto A, como B, C y D) se mantienen en los valores indicados en Q , mientras que en ΔG^0 , las concentraciones son 1 M durante todo el proceso. Por tal motivo, ΔG^0 es un cambio de energía libre que no corresponde al caso que se está tratando (aquel dado por las concentraciones agrupadas en Q), sino que ΔG^0 corresponde a una situación estándar hipotética donde todas las concentraciones son 1 M (o una presión parcial de 1 bar, si se tratara de especies gaseosas).

7.1.2.3 Características del equilibrio químico

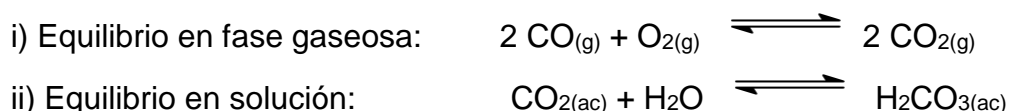
El equilibrio químico es dinámico, es decir que, como vimos con la interpretación molecular del equilibrio, aun cuando la concentración macroscópica de las especies no varía, la reacción se verifica a nivel microscópico y su velocidad es igual en ambos sentidos.

El estado de equilibrio de un sistema que evoluciona está determinado por un mínimo de la energía de Gibbs (Figura 1). Esto lo diferencia de un estado estacionario, donde las concentraciones no cambian en el tiempo, pero no se encuentra en un mínimo de G .

En el estado de equilibrio alcanzado cuando ocurre una reacción química, la relación de concentraciones entre las especies presentes es única, y está dada por la ecuación (10). Esto significa que si partimos de otras concentraciones iniciales obtendremos la misma relación entre concentraciones, dada por K , siempre que la temperatura no haya cambiado.

7.1.2.4 Tipos de equilibrio

En el caso en que todas las especies que intervienen en la reacción se encuentren en la misma fase se habla de **equilibrio homogéneo**. Por ejemplo:

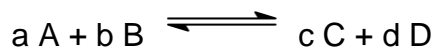


En el **equilibrio heterogéneo** intervienen especies presentes en dos o más fases. Por ejemplo:

- i) Equilibrio entre sólidos y gases: $\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$
 ii) Equilibrio entre tres fases: $2 \text{Hg}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HgO}_{(s)}$

7.1.2.5 Formas de expresar la constante de equilibrio

Si todos los reactivos y productos se encuentran en fases condensadas, y la reacción general es de la forma:



la constante de equilibrio puede expresarse en concentraciones molares:

$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (11)$$

o en términos de fracciones molares:

$$K_x = \frac{(x_C)^c (x_D)^d}{(x_A)^a (x_B)^b} \quad (12)$$

Sin embargo, se tabulan los valores de K_p para las reacciones entre gases y no los de K_x . ¿Cambia alguna de estas constantes al agregar un gas inerte al sistema?

Es importante notar que la constante de equilibrio no tiene unidades, porque las concentraciones se encuentran divididas por sus valores en estado estándar (por ejemplo, 1 M).

Las mismas expresiones pueden usarse para reacciones en fase gaseosa. Sin embargo, es habitual expresar en este último caso la constante de equilibrio en términos de las presiones parciales de cada especie, tomando como estado estándar presión parcial de 1 bar:

$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} \quad (13)$$

En el caso de intervenir tanto gases como especies en solución, se habla de una constante de equilibrio, K , que puede expresarse una como:

$$K = \frac{(p_C)^c [\text{D}]^d}{(p_A)^a [\text{B}]^b} \quad (14)$$

donde D y B son especies en solución y C y A se encuentran en estado gaseoso.

Para equilibrios en fase gaseosa, la relación entre las distintas formas de expresar las constantes es (dedúzcalas, ¿en qué casos valen?):

$$K_p = K_x(p)^{\Delta n} = K_c(RT)^{\Delta n} \quad (15)$$

donde p es la presión total en el equilibrio y $\Delta n = (c+d) - (a+b)$.

Para reacciones que ocurren en más de una fase, cuando una o más de ellas están compuestas por sustancias cuya concentración no cambia, como puede ser un solvente o una fase sólida en equilibrio con una solución, por ser constantes éstas no se incluyen en la constante de equilibrio. Por ejemplo, en la reacción de descomposición de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ señalada más arriba: ambas especies sólidas se encuentran en fases sólidas separadas y al ser consideradas fases puras, no cambian su concentración, por lo cual no se incluyen en K o en Q . Lo mismo sucede cuando una reacción química involucra al solvente y se está llevando a cabo en solución diluida, donde se puede considerar que la concentración del solvente se mantiene prácticamente constante. En este último caso, la concentración de solvente está incluida en K o en Q y no se incluye explícitamente.

El valor de K da la idea cuantitativa del grado de avance de la reacción al alcanzar el equilibrio. Una constante de equilibrio $K \gg 1$ indica que la reacción directa progresa prácticamente hasta que alguno de los reactivos se agota. Por el contrario, una $K \ll 1$ indica que en el equilibrio la cantidad de productos formados es muy pequeña.

7.1.2.6 Variación de la constante de equilibrio con la temperatura.

Como vimos en las unidades anteriores ΔG , y por lo tanto ΔG^0 y K , varían con la temperatura. Para encontrar cómo depende K con T , tenemos que incluir esa dependencia en:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K \quad (16)$$

Para deducir la variación con T operamos de forma análoga a lo que hicimos para llegar a la ecuación de Clapeyron-Clausius en la Unidad 6, y **suponemos que ΔH^0 es independiente de la T** . Con esto llegamos a la **Ecuación de van't Hoff**:

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (17)$$

Para una reacción en la que intervienen gases, esta ecuación da la variación de K_p con la temperatura.

7.1.2.7 Perturbaciones sobre el equilibrio químico (Principio de Le Chatelier)

Una vez alcanzado el equilibrio, cualquier cambio en las variables del sistema produce un cambio en la posición del equilibrio ya que, al cambiar la composición, T o P (esta última cuando el sistema involucra gases) estamos cambiando la energía de Gibbs del sistema, y con esto el avance de la reacción. Por lo tanto, el sistema tendrá que evolucionar hacia un nuevo estado de equilibrio.

Ya analizamos el efecto de haber perturbado al sistema con un cambio de temperatura, usando la ec. de van't Hoff. Consideremos ahora qué sucede cuando un sistema que ha alcanzado el estado de equilibrio, es perturbado cambiando la composición, por ejemplo, agregando una cierta cantidad de moles de reactivos o de productos. El sistema va a evolucionar hacia un nuevo estado de equilibrio.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (5), (6) y (9) podemos deducir que:

- (i) Cualquier cambio en la composición que aumente el valor de Q producirá un consumo de productos y la formación de más reactivos hasta reestablecer un nuevo estado de equilibrio.
- (ii) Cualquier cambio en la composición que disminuya el valor de Q producirá un consumo de reactivos y la formación de más producto hasta reestablecer un nuevo estado de equilibrio.
- (iii) Cualquier cambio en la composición que no tenga efecto sobre Q , no afecta la posición de equilibrio

Por ejemplo, consideremos la reacción endotérmica ($\Delta H > 0$):



para la cual, dado que la única especie gaseosa es un producto, $\Delta V > 0$. El siguiente cuadro resume el efecto de diferentes perturbaciones sobre el equilibrio, para el ejemplo de la reacción mencionada (descomposición del $\text{CaCO}_3 (\text{s})$).

NOTA: las tendencias indicadas en la siguiente tabla son válidas para este ejemplo. Para cada reacción que se estudie habrá que considerar sus características específicas, tales como si es exotérmica o endotérmica, si se aumenta o disminuye el número estequiométrico de moles en fase gaseosa al ocurrir la reacción, etc.

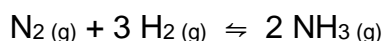
Perturbación	Desplazamiento → = mayor formación de productos ← = menor formación de productos
aumento de T	→
aumento de P	←
aumento de V	→
agregado de $\text{CO}_2 (\text{g})$ a P constante	---
agregado de $\text{CO}_2 (\text{g})$ a V constante	←
agregado de $\text{CaCO}_3 (\text{s})$	---
agregado de $\text{CaO} (\text{s})$	---

7.1.2.8 – Ejemplo de aplicación

El proceso Haber: un compromiso entre la termodinámica y la cinética

Antes de la primera guerra mundial los químicos Fritz Haber y Carl Bosch diseñaron un proceso para obtener amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno. Al principio, este producto fue usado principalmente para producir explosivos. En la actualidad se usa mayoritariamente para obtener fertilizantes y plásticos.

La producción de amoníaco se representa por la ecuación estequiométrica:



La entalpía estándar de este proceso a 298 K es $\Delta H^\circ = -46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (por mol de amoníaco) y el $\Delta G^\circ = -16,45 \text{ kJ mol}^{-1}$ (por mol de amoníaco). ΔS° , como puede anticiparse por la estequiometría, es negativo. La reacción es, por lo tanto, espontánea a 298 K y, de acuerdo con la ecuación de van't Hoff, la constante de equilibrio K_p disminuye al aumentar la temperatura por tratarse de un proceso exotérmico ($K_p = 6,8 \times 10^5$ a 25 °C, $7,8 \times 10^{-5}$ a 450 °C, aprox. 10^{-6} a 600°C; presión estándar, 1 atm). Por lo tanto, la proporción de amoníaco es mayor a temperatura ambiente que a altas temperaturas. Desde el punto de vista del equilibrio, se obtiene mayor cantidad de amoníaco trabajando a temperatura ambiente. Sin embargo, a temperatura ambiente una mezcla de H_2 y N_2 puede permanecer prácticamente inalterada sin que se forme NH_3 con velocidad apreciable. Por lo tanto, desde el punto de vista cinético, sería preferible trabajar a temperaturas altas. ¿Cómo se resuelve esta dicotomía? En general, en las plantas industriales de producción de amoníaco por este proceso, se trabaja:

- a altas presiones (500 – 800 bar), para desplazar el equilibrio hacia productos,
- extrayendo el producto y reciclando los reactivos,
- a temperaturas intermedias (400 – 500°C), como situación de compromiso
- en presencia de catalizadores, para alcanzar una velocidad aceptable: una de las contribuciones de Haber consistió en desarrollar un catalizador apropiado, en base a óxido de hierro (que se reduce a hierro poroso en la atmósfera conteniendo hidrógeno).

Se diseñó así el primer proceso catalítico a altas presiones y temperaturas. Sus autores fueron merecedores del Premio Nobel de Química: Haber en 1918, por la síntesis de amoníaco a partir de sus elementos, y Bosch -quien desarrolló la aplicación industrial del proceso en gran escala- en 1931, por su contribución al estudio de reacciones a alta presión.

Sugerencias de análisis:

Describe de qué modo afectan al sistema la temperatura y la presencia del óxido de hierro para producir los efectos descriptos.

¿Se ve afectada la energía de activación de la reacción de descomposición del amoníaco por la presencia del catalizador? ¿Disminuye entonces el rendimiento?

7.1.3 OBJETIVOS

Cuando usted termine de estudiar los contenidos de esta Unidad deberá ser capaz de:

- comprender que en un equilibrio químico las concentraciones cumplen la ley de acción de masas e identificar las variables termodinámicas que determinan el equilibrio químico,
- obtener constantes de equilibrio a partir de datos termodinámicos y experimentales,
- conocer las distintas expresiones de la constante de equilibrio,
- predecir estados de equilibrio a partir de constantes de equilibrio,
- diferenciar equilibrios homogéneos de equilibrios heterogéneos,
- conocer la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura,
- identificar la estequiometría como un factor fundamental para el equilibrio, y
- predecir efectos de las perturbaciones sobre los equilibrios químicos.

7.1.4 BIBLIOGRAFÍA

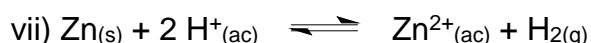
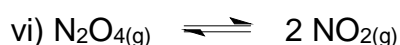
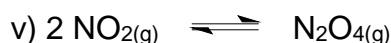
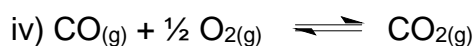
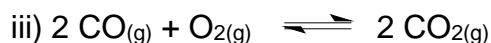
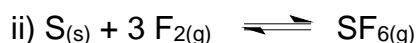
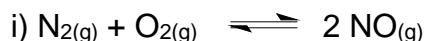
- QUÍMICA GENERAL. Petrucci, Herring, Madura, Bissonnette. 10º Edición. Pearson. ISBN: 9788483226803.
- PRINCIPIOS DE QUÍMICA: LOS CAMINOS DEL DESCUBRIMIENTO. Atkins, Jones. 3º Edición. Editorial Médica Panamericana. ISBN: 9789500601672.
- QUÍMICA. CURSO UNIVERSITARIO. Mahan, Myers. 4º Edición. Addison Wesley. ISBN: 9684443595.

7.2 SERIE DE PROBLEMAS

7.2.1 K_p y K_c

Problema 1 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

a) Escriba la expresión de las constantes de equilibrio K_c y K_p para las siguientes reacciones:



b) Deduzca la relación entre K_p y K_c en los primeros 6 casos, suponiendo comportamiento gaseoso ideal. Analice, según lo explicado en la introducción teórica, las unidades que corresponden en cada caso

c) Indique la relación existente entre las constantes K_p de las reacciones (iii) y (iv); haga el mismo análisis para las K_p de las reacciones (v) y (vi).

d) Indique en cada caso si se trata de un equilibrio homogéneo o heterogéneo.

7.2.2 Predecir estados de equilibrio a partir de K

Problema 2 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Para la reacción:



$$K_p = 64 \text{ (presión estándar: 1 bar)}$$

a) Describa qué sucederá si se prepara una mezcla que tenga inicialmente 1,36 bar de $\text{F}_{2(g)}$, 0,01 bar de $\text{BrF}_{(g)}$ y 0,52 bar de $\text{BrF}_{3(g)}$.

b) ¿Cuánto vale la presión de $\text{F}_{2(g)}$ en la mezcla del punto a) en equilibrio?

c) ¿Cuánto vale la presión total del sistema en equilibrio?

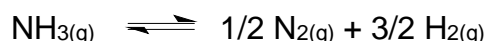
Rta: a) Dado que inicialmente $Q_p < K_p$, se descompondrá algo de $\text{BrF}_{3(g)}$ para que la primera alcance el valor de la segunda; b) 1,865 bar; c) 2,395 bar.

Link Video Explicación:

<https://youtu.be/jRG5kw7XVko>

Problema 3 (Para resolver de forma autónoma)

El amoníaco se descompone a 600 K formando nitrógeno e hidrógeno:



La constante de equilibrio de esta reacción a 600 K es $K_c = 0,395$. Se inyectan 1,59 g de NH_3 en un recipiente de 15 dm^3 a 600 K.

- Calcular la concentración de todas las especies presentes una vez alcanzado el equilibrio.
- Calcular la presión parcial de todas las especies presentes una vez alcanzado el equilibrio.
- Calcular la presión del recipiente:
 - En el momento inmediatamente posterior a la inyección de NH_3 .
 - Una vez disociado un 5% del NH_3 .
 - Cuando se alcanza al equilibrio.

Indicar las suposiciones realizadas.

Rta: a) $[\text{NH}_3] = 4,66 \times 10^{-5} \text{ M} / 1,34 \times 10^{-4}$; $[\text{N}_2] = 3,05 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 9,17 \times 10^{-3} \text{ M}$;
b) $p_{\text{NH}_3} = 0,006 \text{ bar}$; $p_{\text{N}_2} = 0,150 \text{ bar}$; $p_{\text{H}_2} = 0,451 \text{ bar}$; c) i) $p = 0,308 \text{ bar}$; ii) $p = 0,321 \text{ bar}$; iii) $p = 0,608 \text{ bar}$

Problema 4 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Se trata de secar $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ a 110°C evitando la posible descomposición de éste en $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$. Tanto el óxido de plata como el carbonato de plata son sólidos a dicha T . Sabiendo que a 110°C la constante de equilibrio de la reacción de descomposición es $9,5 \times 10^{-3}$ (presión estándar 1 bar):

- calcule la presión de equilibrio de $\text{CO}_2(\text{g})$ sobre el sólido a 110°C .
- decida si la concentración de $\text{CO}_2(\text{g})$ presente en el aire (0,003% en volumen) alcanza para evitar la descomposición al secar Ag_2CO_3 en una estufa cerrada. Justifique su respuesta.

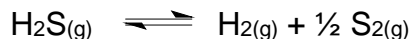
Rta: a) 0,0095 bar; b) $3 \times 10^{-5} \text{ bar}$ (no alcanza).

Link Video Explicación:

<https://youtu.be/sSAuJwVDTCO?t=4>

Problema 5 (Para resolver de forma autónoma)

A 750 K la siguiente reacción posee $K_p = 1,03 \times 10^{-3}$ (presión estándar, 1 bar):



- a) ¿Cuál será la presión parcial de H_2 en el equilibrio en un reactor en el que se han introducido 12,20 bar de H_2S ?
- b) ¿Cuál será la presión máxima que deberá resistir el reactor?
- c) Suponga que realiza la predicción de estados de equilibrio de una reacción que ocurre en fase gaseosa a una presión baja, y a una presión muy alta utilizando K_p . ¿En cuál de los casos espera que la predicción realizada se desvíe más de los valores experimentales?

Rta: a) $p_{H_2} = 0,068$ bar; b) $p_{max.} = 12,23$ bar.

7.2.3 Calcular K a partir de datos experimentales

Problema 6 (Para resolver de forma autónoma)

A 21,5 °C y una presión total de 0,0787 atm en el equilibrio el N_2O_4 está disociado en un 48,3%. Calcular K_p para la reacción:



¿A qué presión total el porcentaje de disociación será del 10% en el equilibrio?

Rta: $K_p = 0,095$; $p = 2,4$ bar.

Problema 7 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

El cianuro de amonio se disocia según la reacción:



siendo la presión de equilibrio igual a 0,3 atm a 11°C.

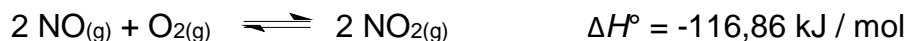
- a) Calcular K_p .
- b) Se introduce NH_4CN en exceso en un matraz de 1,00 L a 11 °C que contiene 0,5 atm de NH_3 . Calcular:
- La presión parcial de los gases en el equilibrio.
 - La presión total del sistema cuando se alcanza el equilibrio.
 - El número de moles de NH_4CN que se habrán descompuesto.
- c) Analice la siguiente afirmación y busque ejemplos en los problemas anteriores para ilustrarla. “El estado de equilibrio no depende del estado inicial, siempre que los estados iniciales contengan los reactivos (y los productos) en las mismas proporciones.”

Rta: a) 0,0225; b) i) $p_{HCN} = 0,0416$ atm; $p_{NH_3} = 0,542$ atm; ii) 0,584; iii) $1,79 \times 10^{-3}$ moles.

7.2.4 Perturbación del equilibrio, dependencia de K con T

Problema 8 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

La reacción entre NO y O_2 es exotérmica:



- a) ¿Qué sucede con la concentración de NO_2 en el equilibrio si:
- i) se agrega O_2 a volumen constante?
 - ii) se quita NO a volumen constante?
 - iii) se aumenta la presión total reduciendo el volumen?
 - iv) se aumenta la temperatura?
 - v) se agrega un gas inerte a volumen constante?
 - vi) se agrega un gas inerte a presión constante?
- b) ¿Qué sucede con las constantes de equilibrio K_p y K_c en cada caso?

Rta: a) i) \uparrow [NO_2]; ii) \downarrow ; iii) \uparrow ; iv) \downarrow ; v) no cambia; vi) \downarrow

Link Video Explicación:

<https://youtu.be/aKIT-o23Av8>

7.2.5 Calcular K a partir de datos termodinámicos

Problema 9 (Para resolver de forma autónoma)

Las energías de Gibbs de formación de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$, $\text{NH}_{3(g)}$ y $\text{HCl}_{(g)}$ son a 25°C :
202,97 kJ/mol, -16,48 kJ/mol y -95,30 kJ/mol respectivamente.

Dada la reacción:



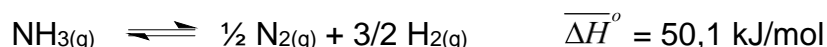
- a) ¿Cuál es el valor de ΔG° ?
- b) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio?
- c) ¿Cuánto vale la presión parcial de HCl en el equilibrio?

Rta: a) 91,19 kJ; b) $1,03 \times 10^{-16}$; c) $1,0 \times 10^{-8}$ bar.

Link Video Explicación: <https://youtu.be/hO5VNLVfRLc?t=4>

Problema 10 (Para resolver de forma autónoma)

En un recipiente de 1 litro previamente evacuado se colocan 2,65 g de NH_3 a 600 K. Cuando se alcanza el equilibrio:



la fracción molar de NH_3 es 0,155.

- Calcule K_p y K_c .
- Indique hacia dónde se desplazará el equilibrio si:
 - la temperatura aumenta a 700 K.
 - el volumen disminuye a la mitad.
 - se agrega amoníaco.
- Explique brevemente cuál es la diferencia entre ΔG y ΔG°
- Calcule ΔG° a 600 K.
- Calcule ΔG a 600 K si $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{N}_2} = 2 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$. ¿Está el sistema en equilibrio? Si no lo está, ¿hacia dónde se desplazará la reacción para llegar al equilibrio?

Rta: a) $K_p = 19,78$; $K_c = 0,40$; b) i) hacia productos; ii) hacia reactivos; iii) hacia productos; d) $\Delta G^\circ = -14,91 \text{ kJ/mol}$; e) $\Delta G = -16,64 \text{ kJ/mol}$; hacia productos.

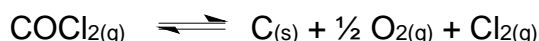
Problema 11 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

A 1000 K, el fosgeno, COCl_2 , se descompone según la reacción:



Cuando se coloca 1 bar de fosgeno en un recipiente a 1000 K previamente evacuado se llega a una presión de equilibrio de 1,17 (presión estándar 1 bar).

- Calcule las presiones parciales de cada una de las especies presentes en el equilibrio y el valor de K_p a 1000 K.
- Cuando la presión de cada una de las especies que intervienen en la reacción es 1 bar, ¿hacia dónde se desplazará la reacción para llegar al equilibrio?
- Indique si aumenta o disminuye la fracción de fosgeno descompuesta si el recipiente contiene inicialmente, además de fosgeno:
 - 0,5 bar de $\text{Cl}_2(\text{g})$.
 - 0,5 bar de $\text{N}_2(\text{g})$.
- sabiendo que para la reacción de formación de $\text{CO}(\text{g})$ $K_p = 2,9 \cdot 10^{10}$ a 1000 K (presión estándar, 1 bar), calcule K_p para la reacción:



Rta: a) $P_{\text{COCl}_2} = 0,83 \text{ bar}$; $P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = 0,17 \text{ bar}$; $K_p = 0,035$; b) Hacia reactivos; c) i) la fracción molar, x , con Cl_2 es menor que sin Cl_2 ; ii) iguales; d) $K_p = 1,21 \times 10^{-12}$.

Problema 12 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

En un recipiente evacuado de 1 dm³ se introduce 0,01 mol de HI_(g) a 600 K. Una vez alcanzado el siguiente equilibrio:



a) Calcular la presión total y la fracción molar de las especies presentes en el equilibrio en las siguientes condiciones:

- 600 K.
- la temperatura se eleva a 700 K (realice las aproximaciones necesarias).
- se reduce el volumen del recipiente a 0,4 dm³ a 600 K.

	HI _(g)	H _{2(g)}	I _{2(g)}
ΔH_f° (kJ/mol)	34,8	8,7	75,4
S_f° (J/K.mol)	226,7	150,8	286,4

b) Indique cuánto vale la constante de equilibrio, K_p , de la misma reacción -a la misma T - expresada como $\text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{I}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)}$. Si se utilizara en ambos casos la ecuación de Van't Hoff para predecir el valor de la constante a 700 K, ¿los valores de ΔH que debería emplear serían los mismos?

Rta: a) i) $p = 0,498$ bar; $X_{\text{I}_2} = X_{\text{H}_2} = 0,075$; $X_{\text{HI}} = 0,85$; ii) $p = 0,582$ bar; $X_{\text{I}_2} = X_{\text{H}_2} = 0,089$; $X_{\text{HI}} = 0,82$; iii) $p = 1,24$ bar; idem i) para las fracciones molares. b) $\sqrt{K_p}$ se debería usar un ΔH igual a la mitad del inicialmente utilizado,

7.2.6 Problemas integradores

Problema 13 (Desafíos Adicionales)

La constante de segundo orden para la recombinación de H⁺ y OH⁻ en agua vale $1,5 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 25 °C. Dados los valores de $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$ a 25 °C y $3,5 \times 10^{-13}$ a 100 °C, estime el valor de la constante de descomposición del agua a ambas temperaturas y la energía de activación de esa reacción. Recuerde la relación entre la K de equilibrio y las constantes cinéticas de los procesos directo e inverso cuando ambos son procesos elementales.

Datos: $\delta_{(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C})} = 0,997 \text{ g mL}^{-1}$; $\delta_{(\text{H}_2\text{O}, 100^\circ\text{C})} = 0,958 \text{ g mL}^{-1}$; considere nula la E_a del proceso de recombinación (¿por qué?).

Rta: $k_{-1}(298\text{K}) = 2,71 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{-1}(373\text{K}) = 9,87 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $E_{a-1} = 44,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Link Video Explicación:

<https://youtu.be/riL-peYVhEY?t=1>

Problema 14 (Desafíos Adicionales)

La mioglobina, Mb, es una proteína que se encuentra en las células musculares y cuya función es la de almacenar oxígeno para reponer el que es consumido cuando el músculo trabaja. Dicha molécula se une con el oxígeno formando un complejo MbO_2 , cuya constante de estabilidad (o de formación) es:



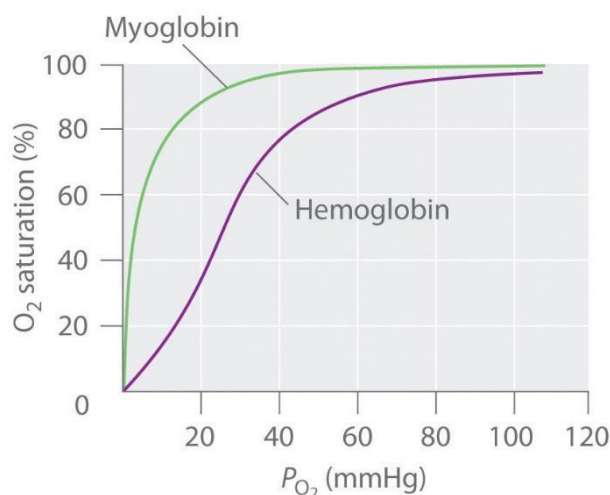
La presión parcial de $\text{O}_{2(\text{g})}$ típica en un músculo en reposo es 45 mmHg. Este valor puede disminuir a 15 mmHg cuando el músculo está realizando un trabajo fuerte porque las reacciones químicas involucradas en el trabajo del músculo consumen oxígeno.

a) Calcule el porcentaje de Mb que se encuentra complejada en:

- Un músculo en reposo ($p_{\text{O}_2} = 45$ mmHg).
- Un músculo en ejercicio ($p_{\text{O}_2} = 15$ mmHg).

La hemoglobina es otra proteína, responsable del transporte de oxígeno desde los pulmones ($p_{\text{O}_2} = 100$ mmHg) hasta los tejidos (p_{O_2} típica = 45 mmHg). El oxígeno liberado en los tejidos es utilizado en las distintas rutas metabólicas. Para explicar el mecanismo de transporte de oxígeno por la hemoglobina se requiere plantear varios equilibrios simultáneos, pero se sabe que la hemoglobina se encuentra complejada en un 97% en los pulmones y en un 75% en los tejidos.

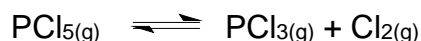
b) Calcule estos porcentajes para la mioglobina, y demuestre que la eficiencia de transporte de oxígeno entre los pulmones y los tejidos sería mucho menor si este proceso lo realizara la mioglobina en lugar de la hemoglobina.



Rta: a) i) $\alpha_{\text{MbO}_2} = 93,1 \%$, ii) $\alpha_{\text{MbO}_2} = 81,8 \%$, b) $\% \text{MbO}_2$ (pulmón) = 97.

Problema 15 (Para resolver de forma autónoma)

Para la reacción:



$K_p(523 \text{ K}) = 78,3$ (presión estándar 1 bar) y $\Delta H^\circ(523 \text{ K}) = 87,9 \text{ kJ/mol}$

Se llena un recipiente con un 1 mol de PCl_5 , 4,5 moles de PCl_3 y 4,5 moles de Cl_2 a 532 K, siendo la presión total de 1 bar.

a) Indique en qué dirección ocurre la reacción en el recipiente. Justifique su respuesta teniendo en cuenta la composición inicial del sistema.

b) Calcule la presión parcial de cada componente en el equilibrio y la presión final del sistema.

c) Deduzca la relación entre K_p y K_c

d) 1) Se tiene un sistema que contiene PCl_5 , PCl_3 y Cl_2 en equilibrio. Describa y justifique cómo cambia la presión de PCl_3 si se realizan las siguientes acciones:

- i) compresión de los gases en el recipiente, a temperatura constante
- ii) aumento de temperatura, a volumen constante
- iii) agregado de Cl_2 , a temperatura y volumen constantes
- iv) agregado de un gas inerte a volumen y temperatura constantes

2) ¿En cuáles de los casos anteriores se modifica K_p ?

Rta: a) hacia productos, b) $p_{\text{PCl}_5} = 1.64 \times 10^{-4} \text{ bar}$; $p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = 0.55 \text{ bar}$; $p_{\text{sist}} = 1.1 \text{ bar}$

TRABAJO PRÁCTICO N° 7: EQUILIBRIO QUÍMICO

7.1. OBJETIVOS

- 1) Observar e interpretar cualitativamente el efecto de distintos factores en el estado de equilibrio.
- 2) Determinar la absorptividad molar del monotiocianato férrico ($\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$).
- 3) Obtener las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio para la reacción de formación del $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.
- 4) Determinar la constante de equilibrio de la reacción de formación del $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

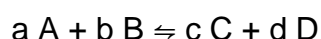
ADVERTENCIA DE SEGURIDAD

El ácido perclórico (HClO_4) es corrosivo; causa quemaduras severas de la piel y daño ocular permanente. Extreme las medidas de precaución: use siempre guantes y gafas de seguridad.

7.2 INTRODUCCION:

7.2.A ¿Como afecta la composición el equilibrio?

Para un sistema donde ocurre una reacción química la composición del sistema es una variable termodinámica más. Podemos escribir la constante de equilibrio para una reacción genérica



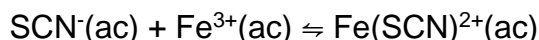
$$K = \frac{[\text{C}]_{eq}^c [\text{D}]_{eq}^d}{[\text{A}]_{eq}^a [\text{B}]_{eq}^b}$$

El estado final de equilibrio debe cumplir con esta constante independientemente de la composición inicial del sistema.

7.2.B ¿Cómo se obtiene una constante de equilibrio?

Para determinar la constante de equilibrio se debe tener información sobre la concentración de las especies presentes en el equilibrio.

En este TP se estudiará la reacción de formación del ion complejo monotiocianato férrico, $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, a partir del ion tiocianato, SCN^- , e ion férrico, Fe^{3+} ; descripta mediante la siguiente ecuación:



El complejo $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}(\text{ac})$ es coloreado por lo que su concentración puede determinarse espectrofotométricamente. Luego, conociendo las concentraciones iniciales de los iones tiocianato y férrico, y dado el vínculo estequiométrico con el ion complejo, se puede calcular sus concentraciones el equilibrio.

El ion SCN^- reacciona con Fe^{3+} en solución formando también otros complejos $(\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+})$, sin embargo si la concentración de SCN^- es baja se puede suponer que el único complejo presente en equilibrio es $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

7.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.3.A Cualitativo: factores que afectan el equilibrio

En esta parte del trabajo práctico aprenderá a reconocer algunas reacciones de equilibrio químico particulares, tales como el equilibrio ácido-base, el equilibrio de formación de iones complejos y el equilibrio de óxido-reducción. **Estos ensayos serán realizados por un/a docente en forma demostrativa.**

En un tubo de ensayos coloque aproximadamente 2 cm^3 de solución de K_2CrO_4 0,1 M y agregue gotas de H_2SO_4 1 M. Anote los cambios observados. Agregue luego gotas de NaOH 1 M e informe lo observado.

En un tubo de ensayos conteniendo aprox. 5 cm^3 de agua agregue 5 gotas de solución de FeCl_3 0,01 M y 5 gotas de solución de KSCN 0,01 M. Divida la solución en 4 tubos, reserve el primero como testigo y agregue al segundo gotas de FeCl_3 0,01 M, al tercero gotas de KSCN 0,01 M y al cuarto gotas de solución de SnCl_2 0,01 M. Anote los cambios observados y compare.

7.3.B Determinación de una constante de equilibrio

En primer lugar, procederá a la obtención de los espectros de absorción de reactivos y productos, a partir de los cuales determinará posteriormente la concentración de especies en el equilibrio. Empleará un espectrofotómetro siguiendo el procedimiento experimental utilizado en el TRABAJO PRÁCTICO N°2.

La solución de SCN^- 0,0002 M en HClO_4 0,5 M debe ser preparada por los docentes, en el momento, a partir de KSCN 0,002 M y HClO_4 2M.

7.3.B.1 Determinación de los espectros de absorción de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y KSCN

Mida los espectros de absorción de sendas soluciones de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,002 M y de KSCN 0,0002 M, ambas en HClO_4 0,5 M. Utilice como **blanco** una solución de HClO_4 0,5 M.

Les docentes le indicarán a cada Comisión si realizará la determinación de la absorptividad molar del monotiocianato férrico (ver 7.3.B.2) o la determinación de la constante de equilibrio de formación de monotiocianato férrico (ver 7.3.B.3). Al finalizar la clase, les estudiantes intercambiarán los datos obtenidos, de manera de poder informar tanto el valor de $\epsilon_{\text{Fe}(\text{SCN})}$ como el valor de la constante de equilibrio

7.3.B.2 Determinación del coeficiente molar de absorción del monotiocianato férrico ($\epsilon_{\text{Fe}(\text{SCN})}$).

Para calcular el coeficiente molar de absorción del complejo realizará una curva de calibración, tal como se hizo en el TP N°2. Para esta parte del trabajo se utilizará como **blanco** una solución 0,2 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en HClO_4 0,5 M.

a) Rotule cinco tubos de ensayo de 1 a 5. En cada uno de ellos, prepare una solución mezclando los volúmenes de KSCN $2 \cdot 10^{-4}$ M y de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 M que indica la Tabla 1. Para ello, mida los volúmenes con pipetas aforadas y utilice la varilla de vidrio para homogeneizar las soluciones.

Tabla 1. Volúmenes de las soluciones de KSCN $2 \cdot 10^{-4}$ M y de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,2M, concentración calculada de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ y absorbancia de la solución.

Solución	Volumen de KSCN $2 \cdot 10^{-4}$ M	Volumen de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 M	$[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ (M)	Absorbancia a 450 nm
1	1 mL	10 mL		
2	1 mL	5 mL		
3	2 mL	5 mL		
4	5 mL	10 mL		
5	5 mL	5 mL		

b) Calcule la concentración de producto ($[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$) para las 5 soluciones bajo la hipótesis de que se consume todo el SCN^- (tenga en cuenta que debe considerar la dilución). Discuta si es razonable que se cumpla esta aproximación..

- c) Mida el espectro de absorción del complejo $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ utilizando alguna de las soluciones anteriores. Determine la longitud de onda a la que se produce el máximo de absorción.
- d) Mida la absorbancia de todas las soluciones a $\lambda = 450 \text{ nm}$. Anote los valores obtenidos en la Tabla 1.
- e) Grafique A^{max} vs. $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$; a partir de la pendiente del gráfico obtenga el valor de $\epsilon_{\text{Fe}(\text{SCN})}$, tanto en forma gráfica como a través de un ajuste lineal.

7.3.B.3 Determinación de la constante de equilibrio de formación de monotiocianato férrico.

Una vez determinado el coeficiente molar de absorción del complejo, su concentración en cualquiera de las soluciones a preparar para estudiar el equilibrio se puede calcular a partir de la absorbancia de la mezcla de reacción (ya que, como se vió en 7.3.B.1, los reactivos no presentan absorción de la luz a esa longitud de onda). Las concentraciones de los reactivos pueden calcularse a partir de la del producto, mediante relaciones estequiométricas.

En la parte 7.3.B.2 se trabajó con un exceso de Fe^{3+} de manera tal que el equilibrio estuviera totalmente desplazado a productos y que la concentración de producto sea igual a la concentración inicial del reactivo limitante. Para determinar la constante es conveniente utilizar concentraciones similares de ambos reactivos.

Utilice como **blanco** una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,002 M.

- a) Mezcle en tubos de ensayo, usando pipetas aforadas, los volúmenes indicados en la Tabla 2 de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,002 M y de KSCN 0,002 M, ambas en HClO_4 0,5 M. Agite con la varilla para homogeneizar.
- b) Determine la $[\text{SCN}^-]_{\text{inicial}}$ y $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{inicial}}$. Mida el espectro de absorción de las soluciones preparadas en a). Calcule a partir de la absorbancia la $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_{\text{equilibrio}}$, para ello utilice el $\epsilon_{\text{Fe}(\text{SCN})}$.
- c) Obtenga las concentraciones de los reactivos en el equilibrio a partir de los siguientes balances de masa:

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{inicial}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{equilibrio}} + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_{\text{equilibrio}}$$

$$[\text{SCN}^-]_{\text{inicial}} = [\text{SCN}^-]_{\text{equilibrio}} + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_{\text{equilibrio}}$$

Discuta si la reacción fue completa (es decir, si se consume totalmente el reactivo limitante) y las diferencias con la parte 7.3.B.2

d) Observe que las soluciones **1 y 7**, **2 y 6**, **3 y 5** tienen iguales cantidades de $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ en equilibrio y el producto entre las concentraciones de reactivos en el equilibrio coincide.

e) Grafique $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_{\text{equilibrio}}$ vs. $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{equilibrio}} \times [\text{SCN}^{-}]_{\text{equilibrio}}$. Calcule la pendiente de este gráfico, tanto en forma gráfica como a través de un ajuste lineal. Discuta cuál es el significado de dicha pendiente, sabiendo que la ley de acción de masas para este equilibrio es: $K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]}$.

SC	Volumen de KSCN 0,002M	Volumen de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,002M	$[\text{SCN}^{-}]$ inicial (M)	$[\text{Fe}^{3+}]$ inicial (M)	Abs. a 450 nm	$[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ equilibrio (M)	$[\text{SCN}^{-}]$ equilibrio (M)	$[\text{Fe}^{3+}]$ equilibrio (M)
1	1 mL	10 mL						
2	1 mL	5 mL						
3	2 mL	5 mL						
4	5 mL	5 mL						
5	5 mL	2 mL						
6	5 mL	1 mL						
7	10 mL	1 mL						

Tabla 2. Volúmenes de las soluciones de KSCN y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,002M, concentraciones iniciales y en equilibrio de reactivos y productos y Abs. de la solución.

NOTA: En este trabajo práctico se calcula la K como un cociente de concentraciones, esto es una aproximación que sólo es cierta en soluciones muy diluidas. La constante de equilibrio (que tiene la información del ΔG° de la reacción) además de depender de las concentraciones de reactivos y productos puede depender de otras propiedades de la solución, como ser: el solvente, la concentración de iones y las interacciones entre todos los componentes de la solución.

7.3.4 PREGUNTAS PARA AFIANZAR CONOCIMIENTOS (se sugiere discutir las en grupo)

7.3.4.1 Aspectos prácticos y metodológicos

- 1) Justifique mediante las reacciones químicas apropiadas por qué es necesario trabajar en la parte B del trabajo práctico en medio ácido fuerte.
- 2) ¿En la parte B del trabajo práctico se puede reemplazar el HClO_4 por HCl o por HNO_3 ?
- 3) Prediga cómo se modificaría la posición del equilibrio si:
 - a. se aumenta la temperatura.
 - b. se agrega KSCN .
 - c. se diluye la solución a la mitad con solución de HClO_4 .
- 4) ¿Qué error se cometería (por exceso o por defecto) en la parte B.I y B.II si la sal con la que se prepara la solución de tiocianato fuera higroscópica y esto no se tomara en cuenta?
- 5) La constante de equilibrio para la siguiente reacción:



es 13 cuando la concentración se expresa en unidades molares. Calcule la concentración de $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ en la solución 7. Discuta si es válido no tomar en cuenta este equilibrio. ¿Qué error se cometería (exceso o defecto) en la determinación de K si la concentración de SCN^- fuera muy alta y este equilibrio no fuera tomado en cuenta?

6) En la parte 7.3.3B.1 se supuso que la reacción era completa. Calcule la concentración del reactivo limitante que queda sin reaccionar y discuta la veracidad de la afirmación.

7.3.5 BIBLIOGRAFÍA

- F. Nyasulu, R. Barlag, *Journal of Chemical Education*, **88**, pag. 313 (2011). (Trabajo en el que se basa la práctica).
- S. Frank, R. L. Oswalt, *Journal of the American Chemical Society*, **69**, pag. 1321 (1947). (Trabajo en el que se mide la constante en las mismas condiciones que el trabajo práctico).
- R. H. Betts, S. Dainton, *Journal of the American Chemical Society*, **75**, pag. 5721 (1953). (Trabajo en el que la constante de equilibrio está medida en distintas condiciones).

7.4 Modelo de INFORMES del Trabajo Práctico de la UNIDAD 7: EQUILIBRIO QUÍMICO

Comisión No.:

Integrantes:

Objetivos:

.....

.....

.....

7.4.2A: ¿Qué factores afectan el equilibrio?

Experiencia 1

Cambios observados:

.....

.....

.....

.....

Reacciones químicas involucradas:

.....

.....

.....

.....

Interpretación de los resultados:

.....

.....

.....

.....

Experiencia 2

Cambios observados:

.....

.....

.....

.....

Reacciones químicas involucradas:

.....

.....

.....

.....

Interpretación de los resultados:

.....

.....

.....

.....

7.4.2B: ¿Cómo se obtiene una constante de equilibrio?

Objetivos:

.....

.....

Reacción química en estudio:

.....

.....

Justificación del método empleado:

.....

.....

.....

.....

.....

I. Determinación del coeficiente de absortividad molar del monotiocianato férrico ($\epsilon_{Fe(SCN)}$).

Experimental

A. Condiciones Experimentales: (indicar soluciones empleadas, sus concentraciones y las condiciones que se deben cumplir)

.....

.....

.....

.....

B. Condiciones Instrumentales:

Magnitud medida	
λ (nm)	
Camino óptico, l (cm)	
Blanco empleado	
Equipo empleado	

Resultados

TABLA I. Volúmenes de las soluciones de KSCN $2 \cdot 10^{-4}$ M y de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 M, concentración calculada de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ y absorbancia de la solución

Volumen de KSCN $2 \cdot 10^{-4}$ M	Volumen de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 M	$[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ (M)	Absorbancia anm
1 mL	10 mL		
1 mL	5 mL		
2 mL	5 mL		
5 mL	10 mL		
5 mL	5 mL		

Adjuntar gráfico de A^{max} vs. $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ con su correspondiente línea de tendencia y pendiente calculada gráficamente.

$\epsilon_{\text{Fe}(\text{SCN})}$ (experimental gráfico) =

$\epsilon_{\text{Fe}(\text{SCN})}$ (experimental ajuste lineal) =

$\epsilon_{\text{Fe}(\text{SCN})}$ (bibliográfico)* =

***citar fuente bibliográfica:**

.....

Adjuntar un Apéndice con la verificación de las aproximaciones realizadas.

II. Determinación de la constante de equilibrio de formación de monotiocianato férrico.

Experimental

A. Condiciones Experimentales: (indicar soluciones empleadas, sus concentraciones y las condiciones que se deben cumplir)

.....
.....
.....
.....

B. Condiciones Instrumentales:

Magnitud medida	
λ (nm)	
Camino óptico, l (cm)	
Blanco empleado	
Equipo empleado	

Resultados

Tabla II. Volúmenes de las soluciones de KSCN y de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,002 M y concentraciones iniciales.

SC	Volumen de KSCN 0,002 M	Volumen de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,002 M	$[\text{SCN}^-]_{\text{inicial}}$ (M)	$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{inicial}}$ (M)
1	1 mL	10 mL		
2	1 mL	5 mL		
3	2 mL	5 mL		
4	5 mL	5 mL		
5	5 mL	2 mL		
6	5 mL	1 mL		
7	10 mL	1 mL		

Tabla III. Volúmenes de las soluciones de KSCN y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,002 M, absorbancia de la solución y concentraciones en equilibrio de reactivos y productos.

SC	Volumen de KSCN 0,002 M	Volumen de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,002 M	Abs a ...nm	$[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ (M)	$[\text{SCN}^-]_{\text{eq}}$ (M)	$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}$ (M)	$[\text{SCN}^-]_{\text{eq}} \times [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}$ (M^2)
1	1 mL	10 mL					
2	1 mL	5 mL					
3	2 mL	5 mL					
4	5 mL	5 mL					
5	5 mL	2 mL					
6	5 mL	1 mL					
7	10 mL	1 mL					

Adjuntar gráfico de $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_{\text{equilibrio}}$ vs. $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{equilibrio}} \times [\text{SCN}^-]_{\text{equilibrio}}$ con su correspondiente línea de tendencia y pendiente calculada gráficamente.

K (experimental)=

K (bibliográfico)*=

*citar fuente bibliográfica:

.....

Adjuntar un Apéndice con la verificación de las aproximaciones realizadas.

Conclusiones

.....

