

*Trabajo práctico N°2*

“Estequiometría y equilibrio de formación de un complejo”

*Materia:*  FisicoQuímica

*Docentes:* Hainich, Christian

Saldaño, Tadeo Enrique

Veiga, Federico

*Alumnas:* Borelli, Ivana

Bozzoni, Carolina

Pacio, Camila

*Fecha de entrega:* 12/11/ 2014

Segundo Cuatrimestre 2014

**Resumen**

Con el objetivo de determinar la fórmula mínima, la constante de equilibrio y el valor de la energía libre de la reacción de complejación entre el ácido salicílico y los iones férricos, se utilizaron técnicas espectrofotométrica y la ley de Lambert–Beer para relacionar las absorbancias con la intensidades de las muestras y obtener así *Kc =1,70 x104* y *∆Gr°= - 24,12 kJ/mol*, con una relación estequiométrica de 1 a 1.

**Marco Teórico**

Para determinar la constante de equilibrio de una reacción es necesario conocer las concentraciones de todas las especias en el equilibrio así como su relación estequiométrica. En este trabajo se estudió la reacción de complejación entre el ácido salicílico (C7H6O3) e iones férricos (Fe+3). Esta reacción es del tipo:

aA+bB → AaBb

Siendo A el ácido salicílico y B el ion férrico, y a y b sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

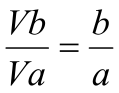
Para poder obtener las concentraciones de las especies en el equilibrio, así como sus coeficientes estequiométricos, este trabajo se basa en la idea de que el complejo formado, al ser coloreado, absorbe radiación electromagnética en el rango visible. Por este motivo es posible cuantificar su concentración en una solución mediante la medida de la cantidad de luz que absorbe, para una cierta cantidad de luz incidente. Esto es realizar una medición espectrofotométrica. Estas técnicas se basan en la ley de Lambert-Beer, que expresa que la absorbancia de una muestra es directamente proporcional a su concentración:

A = ε(λ).l.[C]

Donde A es la absorbancia, ε es la absortividad molar (que depende de la especie absorbente y de la longitud de onda λ de la radiación incidente), l es el largo de la cuba, y [C] es la concentración molar del analito. Esta ley se cumple sólo bajo dos condiciones: solo hay una especie absorbente en la solución, y la concentración [C] es relativamente baja. Graficando la absorbancia vs la concentración y realizando una calibración de la curva, se obtiene una recta de pendiente ε(λ).l, y a partir de esto, por interpolación en el gráfico, conociendo la absorbancia de una muestra incógnita, se puede conocer su concentración.

Como la reacción estudiada en este trabajo no es completa y no se conoce su constante de equilibrio, para la determinación de la absortividad molar y de la concentración de complejo es necesario recurrir a la ley de acción de masas. Según esta ley, cuando existe equilibrio químico y uno de los reactivos se agrega en gran exceso, el reactivo que está en defecto se convierte en su totalidad en producto. Así, sabiendo la concentración de producto y la relación estequiométrica, es posible saber las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.

Para averiguar los coeficientes estequiométricos de cada reactivo se utiliza el método de Job o de las variaciones continuas. Es posible demostrar que si se combinan soluciones equimolares de los reactivos la mayor cantidad de producto se obtiene cuando la relación de los volúmenes utilizados coincide con la relación de los coeficientes estequiométricos. Con una reacción como la estudiada en este informe, se obtendría la siguiente relación:



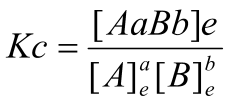
De esta manera es posible determinar la fórmula molecular mínima del complejo, que en este caso, es igual a la fórmula molecular.

Finalmente, una vez conocida la estequiometría de la reacción y habiendo determinado la concentración de complejo, se puede determinar la concentración de cada especie en el equilibrio, de la siguiente forma:

[A]e = [A]0 – a[AaBb]e[B]e = [B]0 – b[AaBb]e

Siendo [A]e y [B]e las concentraciones de ácido salicílico y de ion férrico, respectivamente, en el equilibrio, [A]0y [B]0l as concentraciones iniciales de ambas especies y [AaBb]e la concentración de complejo en el equilibrio.

Luego, conocidas estas concentraciones es posible determinar la constante de equilibrio Kc y el cambio de energía libre estándar asociado a ella mediante las siguientes fórmulas:

[[1]](#footnote-2)

*ΔGr0 = -R.T.ln(Kc)*

**Procedimiento Experimental**

**Determinación de los coeficientes estequiométricos de los reactivos**

Se pesaron 0,120 gr de Fe(NH4)(SO4)2.12 H2O para preparar 250 ml de una solución 0,001 M, en HCl 0,002 M (preparado previamente por auxiliares). Se dispuso un sistema de dos buretas con soluciones diferentes; una bureta cargada con la solución preparada de Fe(NH4)(SO4)2.12 H2O 0,001 M, y la otra con una solución 0,001 M de ácido salicílico ( C6H4(OH)COOH ). Utilizando el contenido de estas buretas se prepararon 8 tubos con las siguientes composiciones como se muestra en la siguiente *Tabla N°1*:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *Solución de ácido salicílico (ml)* | *Solución de Fe (ml)* | *Relación de volúmenes* | *N° de tubo* |
| 5 | 0 | - | 1 |
| 1 | 4 | 4:1 | 2 |
| 1,5 | 3,5 | 7:3 | 3 |
| 2 | 3 | 3:2 | 4 |
| 2,5 | 2,5 | 1:1 | 5 |
| 3 | 2 | 2:3 | 6 |
| 3,5 | 1,5 | 3:7 | 7 |
| 4 | 1 | 1:4 | 8 |

Tabla 1: Volúmenes utilizados de cada sustancia para preparar las soluciones.

Donde, el tubo N°1 se lo tomo como un blanco. Se midieron las absorbancias de la mezcla más coloreada y luego de la solución de ácido salicílico, ambas expuestas a diferentes longitudes de onda (400-600 nm). Se llevó a cabo este proceso con el espectrofotómetro marca “*Shimadzu*”, modelo *uv-1603*. Con el objetivo de determinar el valor de longitud de onda óptimo para evaluar las muestras (526,20 nm). Longitud a la que se la denominó λ. Conforme a esto, se midieron las absorbancias de las muestras en esta longitud de onda.

**Determinación de la curva de calibración**

Se prepararon 4 mezclas de la solución de Fe(NH4)(SO4)2.12 H2O 0,001 M en HCl 0,002 M, con la solución 0,001 M de ácido salicílico, de acuerdo a las siguientes composiciones:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *N° de tubo* | *Solución de Fe (ml)* | *Solución de ácido salicílico (ml)* |
| 1 | 9 | 1 |
| 2 | 7 | 3 |
| 3 | 5 | 5 |
| 4 | 3 | 7 |
| 5 | 1 | 9 |

Tabla 2: Volúmenes para la preparación de soluciones patrón para realizar la curva de calibración.

Se agregó a cada tubo un exceso de ácido salicílico en polvo. Por último se midieron las absorbancias de cada muestra a la longitud de onda óptima determinada anteriormente (526,20 nm).

**Resultados**

**Determinación de los coeficientes estequiométricos de los reactivos**

A partir de la medida de absorbancia de la solución más diluida, correspondiente a las soluciones utilizadas para determinar la fórmula del complejo, se observó que λ =526,20 nm fue la longitud de onda óptima para la determinación espectrofotométrica de la concentración del complejo. Esto se debe a que esa longitud de onda fue el pico máximo de absorbancia, en el cual la diferencia de lo que se absorbe del complejo y lo que se absorbe del resto de las especies es máxima. En la *Tabla N°3*, se pudo observar las medidas de absorbancia obtenidas, con la corrección propia del espectrofotómetro, obtenida del ác. Salicílico.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *N° de tubo* | *Vác. Salicilico* | *V Sc. De Fe* | *(Vác.Salicilico )/(V Sc.De Fe)* | *Absorbancia* |
| 2 | 1 | 4,0 | 0,25 | 0,34615 |
| 3 | 1,5 | 3,5 | 0,43 | 0,44125 |
| 4 | 2,0 | 3,0 | 0,63 | 0,55885 |
| 5 | 2,5 | 2,5 | 1,00 | 0,67685 |
| 6 | 3,0 | 2,0 | 1,5 | 0,58365 |
| 7 | 3,5 | 1,5 | 2,33 | 0,44125 |
| 8 | 4,0 | 1,0 | 4,00 | 0,34205 |

Tabla 3: valores de absorbancia obtenidas en la determinación de coeficientes.

En el *Gráfico N°1*, se puede observar cómo fue variando la absorbancia en las distintas muestras.

Gráfico 1.- Absorbancia de cada tubo analizado.

En la gráfica se identificó que el pico máximo (5; 0,67685) corresponde a la mayor intensidad, en la cual la relación de volúmenes es igual a los coeficientes estequiométricos. Se determinó entonces que la relación estequiométrica es 1 a 1. Por lo cual la fórmula mínima, en este caso también molecular, será del tipo AB :

A + B → AB

**Determinación del coeficiente de extinción molar del complejo**

Con el agregado del exceso de ácido salicílico a fin de convertir la sal férrica totalmente en formación compleja y así se asumió la concentración del complejo formado.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *N° de tubo* | *Solución de Fe (ml)* | *Solución de*  *ácido salicílico (ml)* | *[Fe] inicial = [ac.Sala Fe3+ b] (M)* | *Absorbancia*  *λ = 526,20 nm* |
| 1 | 9 | 1 | 9x10-4 | 1.44355 |
| 2 | 7 | 3 | 7x10-4 | 1.17665 |
| 3 | 5 | 5 | 5x10-4 | 0.85825 |
| 4 | 3 | 7 | 3x10-4 | 0.49505 |
| 5 | 1 | 9 | 1x10-4 | 0.16855 |

Tabla 4: Medidas de absorbancia de las soluciones de ácido salicílico (Va) y Fe+3(Vb) utilizadas para obtener la curva de calibración.

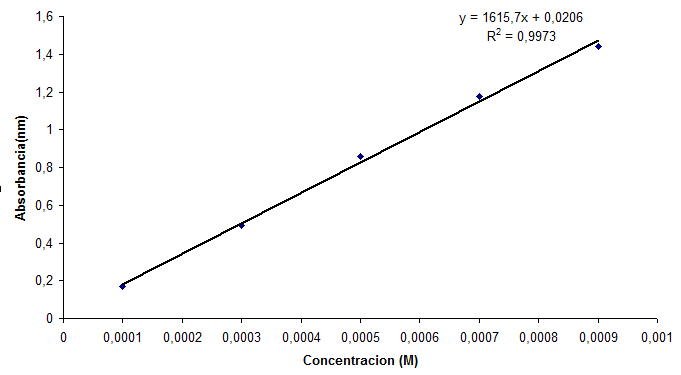


Gráfico 2.- Absorbancia en función de la concentración del complejo.

A partir de la recta de ajuste obtenida, expresada en el *Gráfico N°2*, y teniendo en cuenta la ley de Lambert–Beer, se identificó al coeficiente de extinción molar como la pendiente de la recta con un valor ε=1615,7.

**Determinación de la constante de equilibrio de formación del complejo**

A partir de la ecuación de la recta obtenida con el programa *Microsoft Excel* (mediante los datos introducidos, de la *Tabla N°5*) y con el valor de absorbancia para las soluciones de la primera parte, se calculó la concentración de complejo en esa solución: *Y=1615.7 X+0.0206*

|  |  |
| --- | --- |
| *N° de tubo* | *Concentración*  *de complejo (M)* |
| 2 | 2,01x10-4 |
| 3 | 2,60x10-4 |
| 4 | 3,33x10-4 |
| 5 | 4,06x10-4 |
| 6 | 3,48x10-4 |
| 7 | 2,60x10-4 |
| 8 | 1,99x10-4 |

Tabla 5: Concentración de complejo en cada tubo.

A partir de la concentración de complejo y teniendo en cuenta las concentraciones iniciales de reactivos, se calculó la concentración de cada reactivo en el equilibrio.

[Fe+3] e = [Fe+3] 0 – [Complejo] e

[Salicílico]e = [Salicílico] 0 – [Complejo] e

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *N° de tubo* | *[Complejo]* | *[Salicilico]o* | *[Fe]0* | *[Salicilico]e* | *[Fe]e* |
| 2 | 2,01 x10-4 | 2,00 x10-4 | 8,00 x10-4 | -1,42 x10-5 | 5,86 x10-4 |
| 3 | 2,60 x10-4 | 3,00 x10-4 | 7,00 x10-4 | 2,69 x10-5 | 4,27 x10-4 |
| 4 | 3,33 x10-4 | 4,00 x10-4 | 6,00 x10-4 | 5,41 x10-5 | 2,54 x10-4 |
| 5 | 4,06 x10-4 | 5,00 x10-4 | 5,00 x10-4 | 8,11 x10-5 | 8,11 x10-5 |
| 6 | 3,48 x10-4 | 6,00 x10-4 | 4,00 x10-4 | 2,39 x10-4 | 3,88 x10-5 |
| 7 | 2,60 x10-4 | 7,00 x10-4 | 3,00 x10-4 | 4,27 x10-4 | 2,69 x10-5 |
| 8 | 1,99 x10-4 | 8,00 x10-4 | 2,00 x10-4 | 5,88 x10-4 | -1,17 x10-5 |

Tabla 6: Concentración de Salicílico y Hierro (Fe) en el equilibrio.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ΔGr0 | *K* | *N° de tubo* |
| 6,36 x107 | -2,57 x104 | 2 |
| -5,89 x107 | 2,38 x104 | 3 |
| -6,24 x107 | 2,52 x104 | 4 |
| -1,58 x108 | **6,37 x104** | **5** |
| -9,66 x107 | 3,90 x104 | 6 |
| -5,89 x107 | 2,38 x104 | 7 |
| 7,60 x107 | -3,07 x104 | 8 |

Tabla 7:Constante de equilibrio para la formación del complejo en cada tubo.

Luego se calculó una K promedio:  **KC= 1,70 X104**

Una vez obtenida la constante de formación se calculó la variación de energía libre estándar para la formación del complejo.

ΔGr0 = -R.T.ln(Kc)

ΔGr0 =

ΔGr0= - 24122,33 J/mol

**ΔGr0=- 24,12 KJ/mol**

**Conclusión**

Tras el experimento llevado a cabo, los resultados obtenidos, y el análisis correspondiente, se puede considerar el objetivo planteado al comienzo del informe cumplido.

Se determinó que la relación estequIométrica de la reacción es 1 a 1, ya que la teoría dice que se generará la mayor cantidad posible de producto cuando la composición de la mezcla responda a la estequiometría de la reacción, y en la experiencia muestra con mayor valor de absorbancia (es decir, que, según Lambert y Beer, presenta la mayor concentración de complejo formado) fue la que presentaba una relación de 2,5 ml de solución de iones férricos, y 2,5 ml de solución de ácido Salicílico. Como así también, la fórmula molecular coincide con la mínima.

Por otro lado, la constante de equilibrio, Kc; y la variación de energía libre estándar, se calcularon para 8 muestras distintas, para luego obtener un promedio de dichos valores. Se consideró que se obtuvo una constante de equilibrio relativamente grande con respecto a las utilizadas en clase, por lo cual se concluye que hay una mayor concentración de producto que de reactivo. En cuanto al resultado negativo de la variación de la energía libre fue consistente con el resultado positivo y mayor que 1 de K, ya que un ΔGr0<0 se supone una Kc>1 (esto va en nota al pie = ΔGr0 = -R.T.ln(Kc)). Además, al ser negativo, se puede decir que en condiciones estándar la reacción es espontánea de reactivos a productos.

Es correcto asumir que la una especie absorbente de radiación en el rango visible es el complejo formado (condición requerida para que se cumpla la ley de Lambert-Beer) ya que se realizó un blanco en la curva de calibración del complejo. Otra consideración fue que, al obtener el coeficiente de extinsión molar es muy aproximado al real, ya que al realizar la extrapolación del la función analizada (ver *Gráfico N°2*), el coeficiente de correlación lineal arrojó un número muy cercano a 1. Esto quiere decir, que la relación entre ambas variables analizadas es muy cercana.

**Bibliografía**

* Atkins, W. Química Física. 8ª Edición. Barcelona, Editorial Médica Panamericana, 2007
* Guía de Trabajos Prácticos, FisicoQuimica, 2014.

**Anexo**

1. Atkins, W. Química Física. 8ª Edición. Barcelona, Editorial Médica Panamericana, 2007 – Pág. 202 [↑](#footnote-ref-2)