

# **Estequiometría y equilibrio de formación de un complejo**

## **Trabajo Práctico 2** *Módulo de Equilibrio*

Lic. Noelia I. Burgardt, 1<sup>er</sup> cuatrimestre 2009  
Fisicoquímica-UNQ

# Equilibrio

- Equilibrio Material.
- Equilibrio Térmico.
- Equilibrio Mecánico.

# Equilibrio Material

- Equilibrio de fases.
- Equilibrio Químico.

# Desequilibrio químico

La energía libre de reacción indica la dirección en la que ocurre la misma, o si esta en equilibrio.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$



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

## Constante de equilibrio

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{Q}{K_c}$$

Cuando la reacción está en equilibrio:

$$\Delta G_r = 0$$

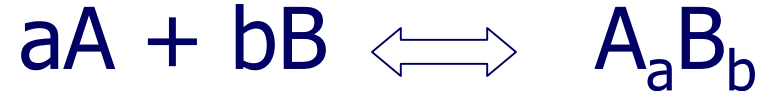
$$Q = K_c$$

$$\Delta G_r^0 = - RT \ln K_c$$

## Objetivos

- Determinar la fórmula empírica del complejo.
- Determinar la constante de equilibrio del complejo.
- Calcular el valor de la energía libre estándar de formación.

## Reacción de formación de un complejo



$$K_c = \frac{[A_aB_b]}{[A]^a [B]^b}$$

¿Qué datos necesitamos para determinar  $K_c$ ?

# Complejo entre ácido salicílico y sales de Fe<sup>+2</sup>

- Cuando se agregan sales férricas a un compuesto fenólico se forman complejos fuertemente coloreados.
- Ley de Lambert y Beer:

Esta ley sólo es válida cuando hay una sola especie que absorbe

$$A = \varepsilon l c$$

A: absorbancia ( $\lambda$ )

$\varepsilon$  : coeficiente de extinción molar ( $\lambda$ , compuesto, condiciones)

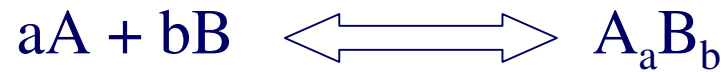
l : longitud del paso óptico de la cubeta

c : concentración del compuesto

# Determinación de los coeficientes de reacción

Cuando reaccionan soluciones equimolares de los reactivos la cantidad máxima de producto se forma cuando las proporciones agregadas corresponden a los coeficientes de reacción.

# Determinación de los coeficientes de reacción



$$A = A_0 - ax$$

$$B = B_0 - bx$$

$$A_aB_b = x$$

$$C_A = c$$

$$C_B = c$$

$$A_0 = c V_A/V_T$$

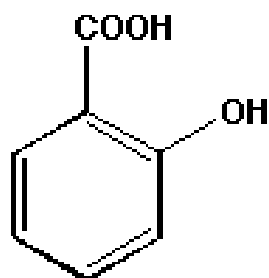
$$B_0 = c V_B/V_T$$

$$K_c = \frac{[A_aB_b]}{[A]^a[B]^b} = \frac{x}{[(c V_A/V_T) - ax]^a [(c V_B/V_T) - bx]^b}$$

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{a}{b}$$

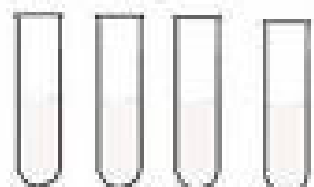
# Desarrollo experimental

Ácido salicílico  
0.001M



$\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
0.001M

$\text{Fe}^{+2}$



Medimos absorbancia

$$A = \epsilon l c$$

# Desarrollo experimental

A=Ácido salicílico  
0.001M

B= $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
0.001M

Tubo (#)	V <sub>A</sub> (mL)	V <sub>B</sub> (mL)	Abs. ( $\lambda$ )
1	1	9	
2	2	8	
3	3	7	
4	4	6	
5	5	5	
6	6	4	
7	7	3	
8	8	2	
9	9	1	
Blanco	-	-	

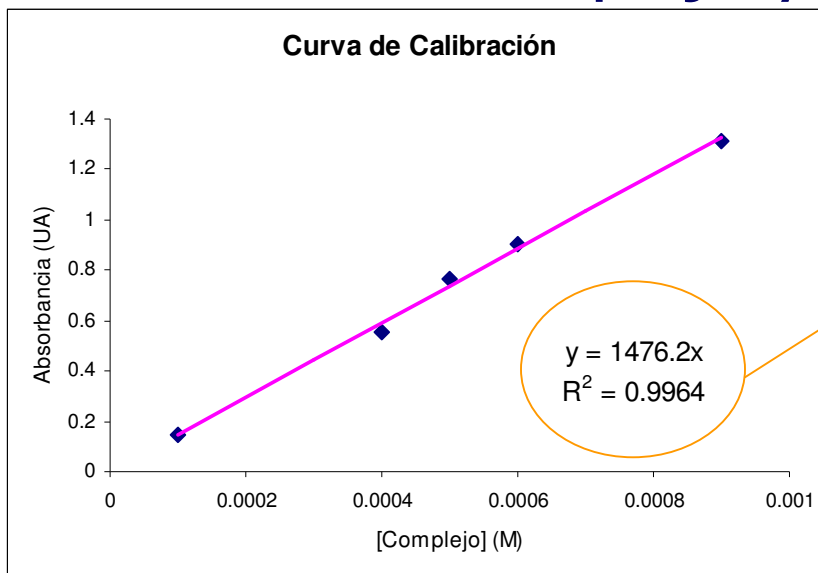
# Desarrollo experimental

## **IMPORTANTE!!!!**

- La solución de ión férrico se hidroliza al conservarla y por lo tanto debe prepararse en el momento ( $PM=482.19$ ).
- El pH óptimo para la formación del complejo está entre 2.6 y 2.8. Este pH se consigue con soluciones muy diluidas de HCl 0.002 M.

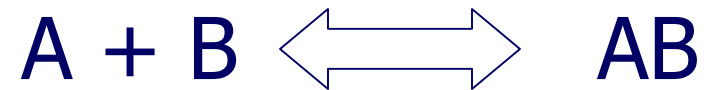
# Determinación del coeficiente de extinción molar del complejo

- Curva de calibración: Absorbancia vs. [complejo]
- Preparar soluciones de concentración conocida de complejo y medir Absorbancia.



Tiene la forma de la ley de Lambert-Beer, la pendiente es igual a ( $\epsilon l$ ).

# Acción de masas



$$K_c = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

$$AB = x$$

$$A = A_0 - x$$

$$B = B_0 - x$$

Supongamos  
 $K_c = 2$

<b>A<sub>0</sub></b>	<b>B<sub>0</sub></b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>x</b>
1	1			
10	1			
100	1			
1000	1			

# Desarrollo experimental

Tubo (#)	V <sub>A</sub> (mL)	V <sub>B</sub> (mL)	[A <sub>a</sub> B <sub>b</sub> ] (M)	Abs. (λ)
Blanco	10	-	[Fe] = (V <sub>B</sub> c/V <sub>T</sub> )/b	
1	9.5	0.5		
2	9	1		
3	8	2		
4	6	4		
5	4	6		

A = Ácido salicílico  
0.001M

B = Fe(NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O  
0.001M

- Agregar ácido salicílico sólido a cada tubo.

- Medir absorbancia con precaución!

## Determinar $K_c$

- Con el coeficiente de extinción molar obtenido para el complejo se puede calcular la concentración.
- Con las fórmulas adecuadas se pueden obtener las concentraciones de A y B en el equilibrio.
- Con todos estos datos pueden calcular  $K_c$ .

# Determinar $K_c$

Abs.	$[A_a B_b]$	$[A]_0$	$[B]_0$	$[A]$	$[B]$	$K_c$
Exp.	$\frac{\text{Abs}}{\varepsilon l}$	$\frac{V_A * C}{V_T}$	$\frac{V_B * C}{V_T}$	$[A]_0 - a[A_a B_b]$	$[B]_0 - b[A_a B_b]$	$\frac{[A_a B_b]}{[A]^a [B]^b}$

¿Qué valor puede tener  $K_c$ ?  
 ¿Qué significado tiene?

- $K_c \gg 1$
- $K_c \ll 1$

## Calcular $\Delta G_r^0$

Conociendo la temperatura de trabajo y  $K_c$  se puede obtener  $\Delta G_r^0$  :

$$\Delta G_r^0 = - RT \ln K_c$$

¿Qué valor puede tener  $\Delta G_r^0$  ?

¿Qué significado tiene?

- $\Delta G_r^0 \gg 1$
- $\Delta G_r^0 \ll 1$

## Discusión

- ¿Cuáles fueron los supuestos que tuvo que hacer para realizar los cálculos?
- ¿Los valores de concentración de las diferentes especies en el equilibrio son coherentes?
- ¿Los valores obtenidos para la constante de equilibrio y para la energía libre estándar fueron los esperados?, ¿Porqué?

# Discusión

Relacionando conocimientos...

- La energía estándar de reacción para la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es  $-125.1 \text{ kJ}$ ,
- ¿Cuál es el valor de  $K_c$ ?
- ¿Qué significado tienen estos valores?
- ¿Esto invalida los resultados del trabajo práctico anterior?