

Estequiometría y equilibrio de formación de un complejo

Trabajo Práctico 2 *Módulo de Equilibrio*

Dra. Noelia I. Burgardt, 2^{do} cuatrimestre 2010
Fisicoquímica-UNQ

Equilibrio

Térmico

$$\begin{array}{c} T_1 < T_2 \\ \downarrow \delta q \\ T_1 = T_2 \end{array}$$

Material

Químico

$$\begin{array}{c} \sum v_i \mu_i \neq 0 \\ \downarrow dn_i \\ \sum v_i \mu_i = 0 \end{array}$$

Fases

$$\begin{array}{c} \mu_1 < \mu_2 \\ \downarrow dn \\ \mu_1 = \mu_2 \end{array}$$

Mecánico

$$\begin{array}{c} P_1 < P_2 \\ \downarrow dV \\ P_1 = P_2 \end{array}$$

Desequilibrio químico

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

$$\Delta G_r = \Delta G^\theta + RT \ln Q$$



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

Constante de equilibrio

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

Cuando la reacción está en equilibrio:

$$\Delta G_r = 0$$

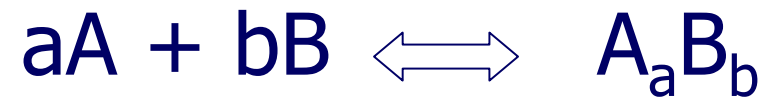
$$Q = K_c$$

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

Objetivos

- Determinar la fórmula del complejo.
- Determinar la constante de equilibrio.
- 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⁺²

- Cuando se agregan sales de hierro a un compuesto fenólico se forma un complejo fuertemente coloreado.
- Ley de Lambert y Beer:

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

$$A = \varepsilon l c$$

A: absorbancia (λ)

ε : coeficiente de extinción molar (λ , compuesto, condiciones)

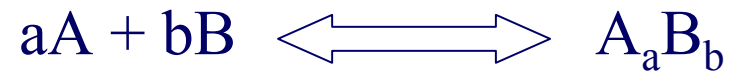
l : longitud del paso óptico de la cubeta

c : concentración del compuesto

Determinación de los coeficientes de reacción

La cantidad máxima de producto se forma cuando reaccionan soluciones equimolares de los reactivos en la proporción correspondiente a los coeficientes de reacción.

Determinación de los coeficientes de reacción



$$A = A_0 - ax$$

$$B = B_0 - bx$$

$$A_aB_b = x$$

$$C_A = c$$

$$C_B = c$$

$$A_0 = c V_A/V_T$$

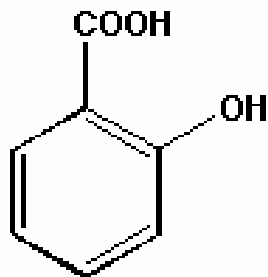
$$B_0 = c V_B/V_T$$

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

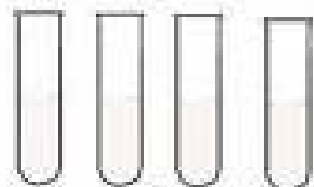
$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{a}{b}$$

Desarrollo experimental

Ácido salicílico
0.001M



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



Medimos absorbancia

$$A = \epsilon l c$$

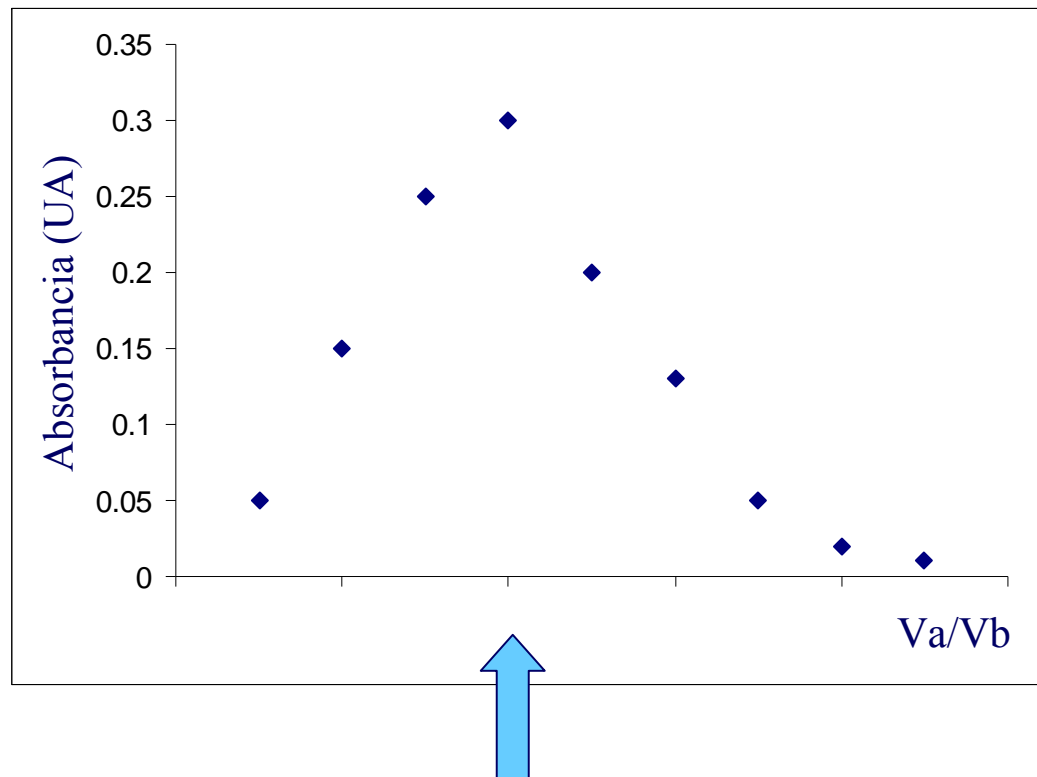
Desarrollo experimental

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 _A (mL)	V _B (mL)	Abs. (λ)
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



Este valor de V_a/V_b es igual a la relación de los coeficientes estequiométricos a/b

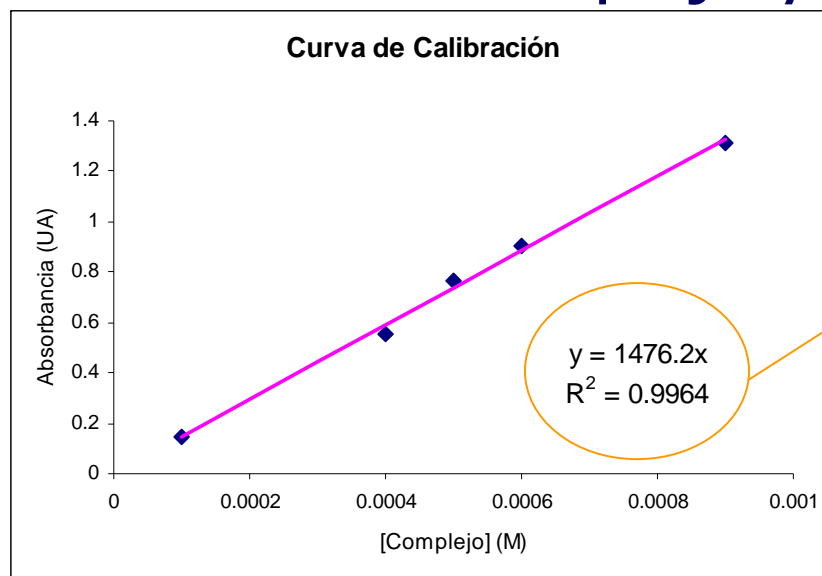
Desarrollo experimental

IMPORTANTE!!!!

- La solución de sal de hierro 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.

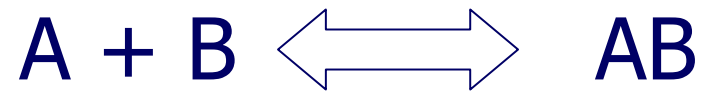
Determinación del coeficiente de extinción molar del complejo

- 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 (ϵl).

Acción de masas



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

$$AB = x$$

$$A = A_0 - x$$

$$B = B_0 - x$$

Supongamos
 $K_c = 2$

A_0	B_0	x	A	B
1	1	0.5	0.500	0.500
10	1	0.948	9.052	0.052
100	1	0.995	99.005	0.005
1000	1	0.999	999.001	0.001

$$x^2 - (A_0 + B_0 + 0.5)x + A_0 B_0 = 0$$

Desarrollo experimental

Tubo (#)	V _A (mL)	V _B (mL)	[A _a B _b] (M)	Abs. (λ)
Blanco	10	-	[Fe] = (V _B c/V _T)/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(NH₄)SO₄·12H₂O
0.001M

- Agregar ácido salicílico sólido

- 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 ΔG_r^\ominus

Conociendo la temperatura de trabajo y K_c se puede obtener ΔG_r^\ominus :

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

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...

Para la descomposición del H_2O_2 ΔG_r^θ es igual a -125.1 kJ,

- ¿Cuál es el valor de K_c a 298 K?
- ¿Qué significado tienen estos valores?
- ¿Esto invalida los resultados del trabajo práctico anterior?