

# EQUILIBRIO QUÍMICO I

## INTRODUCCIÓN

Dos años antes de su muerte, Enrique de Le Chatelier fue nombrado en 1934, Doctor Honoris Causae por la Universidad de Madrid, cincuenta años después de que su famoso principio viera la luz. Su mayor éxito fue la publicación en Comptes Rendus, el 10 de noviembre de 1884, de las leyes que regulan las modificaciones de los equilibrios químicos con el título "Sur les lois de la dissolution", que completaban la "Ley del equilibrio móvil" de Van't Hoff, de ese mismo año y la ley de Robín publicada cinco años antes, y referida específicamente a la presión de sistemas en equilibrio<sup>1</sup>. Este principio postulaba que un sistema en equilibrio sometido a una acción capaz de deformarlo, experimentaba modificaciones que tendían a producir una reacción semejante pero de sentido contrario a la acción a la que había sido sometido, y recíprocamente<sup>2</sup>. Tres años después de este hecho leyó su tesis doctoral. Durante sus cuarenta años de enseñanza de la Química en la Escuela de Minas y en la Sorbonne parisina, dirigiría unas treinta.

Vamos a tratar de estudiar a través de reacciones químicas a la gota, los factores externos que modifican un equilibrio, y cómo la reacción reversible actúa en el sentido de contrarrestarlos.

## 1. UN DESPLAZAMIENTO FÁCIL Y RÁPIDO: EL EQUILIBRIO CROMATO DICROMATO.

Es muy conocido y empleado el desplazamiento del equilibrio ácido base cromato/dicromato, porque resulta muy rápido, lo cual siempre se valora en una clase experimental, para que los alumnos no se impacienten, presentando colores intensos que captan enseguida su atención.

Para hacerlo, se disponen en una caja Petri, 4 gotas; una de una disolución de cromato (amarillo), otra de dicromato (anaranjado). Las otras dos de hidróxido sódico 6N y de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N. Tal como aparece en la fotografía 1

Se unen las gotas: dicromato potásico con hidróxido sódico y cromato potásico con ácido sulfúrico y se aprecian los fenómenos indicados en las fotos 2 y 3

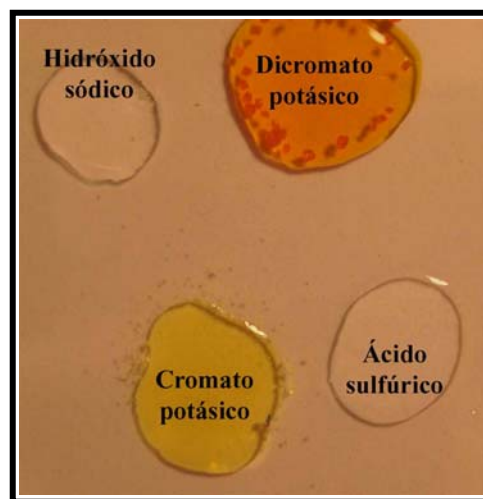


Foto 1

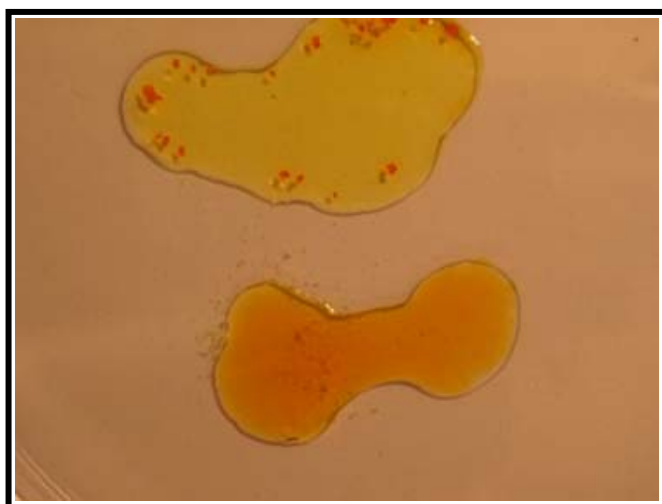


Foto 3

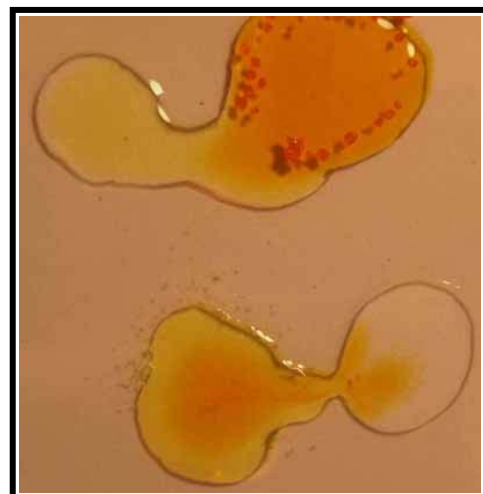
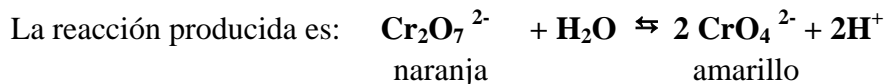


Foto 2

<sup>1</sup> En ese mismo sentido, e independientemente, F. Braun, publicó en la revista alemana Z. Physik. Chem en 1887, unas leyes similares.

<sup>2</sup> El texto dice: "Tout système en équilibre soumis à une action capable de le déformer ne peut éprouver que des modifications qui tendent à produire une réaction de nature semblable, mais de signe contraire à l'action qu'il subit, et réciproquement".

Se han empleado cristallitos de dicromato potásico en la disolución para reforzar el color del dicromato, frente al cromato, dado que el naranja si es algo débil puede confundirse con el amarillo.



Al agregar protones sobre el cromato amarillo, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda formándose el dicromato naranja. De la misma forma, al añadir OH<sup>-</sup>, sobre el dicromato naranja, el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha producirá el cromato amarillo. Por este motivo se intercambian los colores de las gotas.

El origen de la diferencia de colores está en la estructura de los propios iones: el cromato es tetraédrico, mientras que dicromato, está formado por dos tetraedros unidos por un puente de oxígeno. En este caso la distancia Cr-O, es mayor (1,78Å) frente los 1,61Å, en la unidad tetraédrica del cromato. Esta mayor separación, modifica la interacción que se produce entre ellos y hace que la separación de las bandas de valencia y conducción en el caso del sólido dicromato sea ligeramente menor que en el cromato; 2,6eV frente a 2,8eV. Debe recordarse que tal como en el permanganato potásico, el desdoblamiento se produce por una transición electrónica p-d, desde los electrones del O<sup>2-</sup> al metal, por eso la modificación en las distancias afecta al color.

En disolución no se forman complejos acuosos, por lo que se conserva la estructura iónica discreta de los iones cromato y dicromato. El dicromato presenta dos picos de absorción, a 380 y 450 o 22267cm<sup>-1</sup>(azul), mientras que en el cromato la absorción predomina sobre los 380nm o 26369cm<sup>-1</sup> (en el límite del violeta) (Véase la tabla de energías de desdoblamiento y colores), lo que hace que el dicromato sea anaranjado, mientras que el cromato es amarillo pálido (amarillo limón)

Tabla

Color absorbido	UV	Violeta	Indigo	Azul	Azul verdoso	Verde	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Púrpura
λ (nm)	<400	410	430	480	500	530	560	580	610	680	720
Energía (cm <sup>-1</sup> )	25000	24400	23200	20800	20000	18900	17900	17300	16400	14700	13900
Color del compuesto	Incoloro	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Púrpura	Violeta	Indigo	Azul	Azul verdoso	Verde

Nota:

En la tabla anterior los valores correspondientes a cada radiación absorbida, o a las frecuencias correspondientes a cada color están dadas por valores medios. En este caso, el color amarillo corresponde a absorción en el violeta que abarca aproximadamente desde 380 a 455nm, mientras que el color naranja, corresponde a absorción en el azul, que abarca aproximadamente entre 455 a 492nm.

## 2. EL DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO EN COMPLEJOS: EL CASO DEL SULFATO CÚPRICO.

El desplazamiento de un equilibrio a través de la modificación de la concentración de los reaccionantes, es muy fácil de conseguir a través del intercambio de ligandos en compuestos complejos, pues como veremos, éstos al alterar la energía de desdoblamiento, producen una modificación en el color a través de tránsitos dd.

Se van a situar dos gotas de sulfato de cobre en una caja Petri, tal como indica la foto 4 (una de las gotas actuará como testigo de color). Junto a ellas unos cristallitos de cloruro sódico y otros de sulfato sódico. Se extiende la gota de sulfato de cobre (II), hasta casi disolver los cristales de cloruro de sodio (foto 5) (es necesario que para que el color verdoso se note exista gran concentración de cloruro sódico)



Foto 4

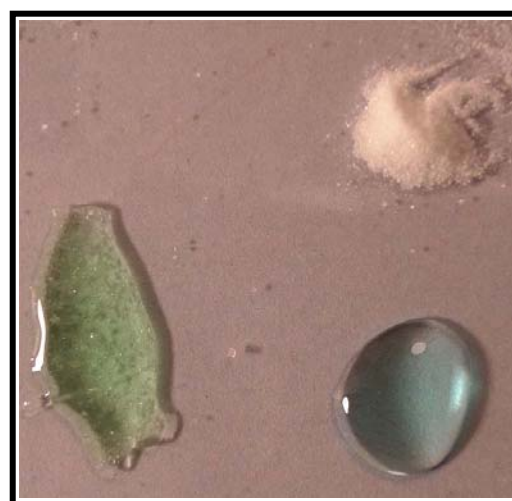


Foto 5

La primera reacción se produce al disolverse los cristales de cloruro sódico (foto 5) en el sulfato cúprico, observándose un cambio de color de azul muy suave, a verde muy suave (los colores son poco intensos, y a veces se hace difícil distinguirlos). El proceso es la siguiente:

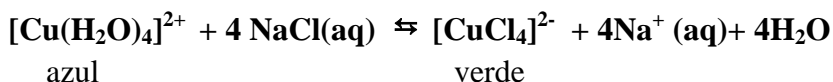


Foto 6

Al disolverse los cristales de sulfato sódico, extendiendo la gota, otra vez se observa el cambio de color a azul (foto 6), ello es debido a que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (dominando el azul) siguiendo el principio de Le Chatelier

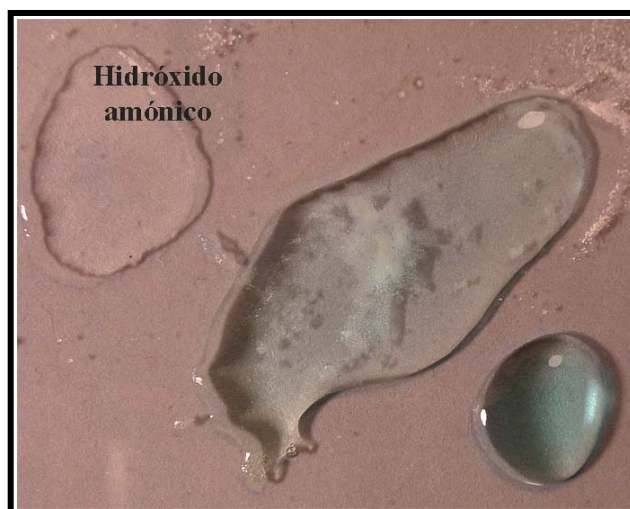
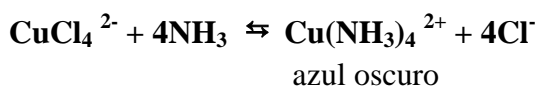


Foto 7

Si ahora se añaden unas gotas de hidróxido amónico concentrado al sistema (foto 7), se forma un complejo amoniacal, intercambiándose los ligandos cloro (Cl) por amoniaco (NH<sub>3</sub>), y volviendo el color azul, aunque algo más oscuro que el original del sulfato cúprico, dado que el complejo es diferente. La reacción sería:



El color se hace mas intenso debido a que el ligando  $\text{NH}_3$ , favorece los tránsitos p-d.

Si ahora se agregara ácido clorhídrico concentrado, el equilibrio se desplazaría hacia la izquierda, volviéndose a obtener un color azul verdoso parecido al patrón (foto 9)

Por otra parte la dilución de la reacción, al agregar sucesivas gotas, va a favorecer la producción de iones cúprico tetrahidratados planos, modificándose la estructura espacial del complejo, ya que el  $\text{CuCl}_4^{2-}$  es tetraédrico. Ello hace que en la foto aparezca un color final azul verdoso

El nuevo proceso sería:

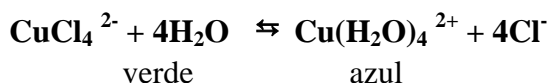


Foto 8

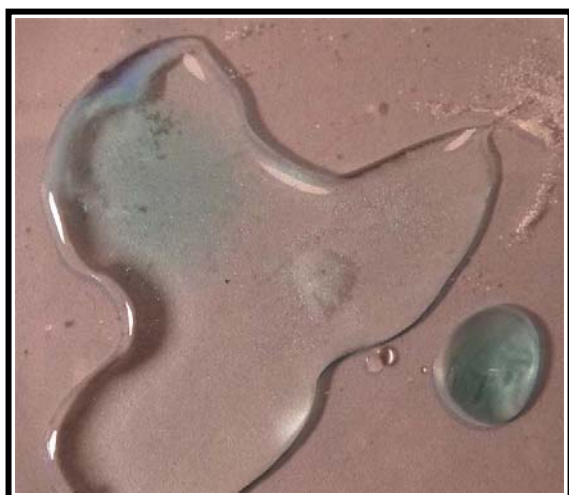


Foto 9

El origen de los cambios de color en el desplazamiento de equilibrio por intercambio de ligandos, se debe a que éstos provocan energías de desdoblamiento diferentes, que dan lugar a la absorción de distintas energías.

Se van a explicar los cambios de color en función de las energías de desdoblamiento, que se pueden evaluar para el ión central y los respectivos ligandos, siguiendo los parámetros de Jørgensen, y teniendo en cuenta que el color que se observará será el complementario del absorbido según la energía de desdoblamiento.

Los parámetros de Jørgensen (g y f) aplicados el ion cúprico (g), con los ligandos que intervienen (f) y su intercambio, indicarán una energía de desdoblamiento orbital dada por el producto de ambos parámetros (fg). Así, según lo mencionado y los valores de dichos parámetros incluidos en la tabla, se tendrá:

Central( $\text{Cu}^{2+}$ ):g. ( $\text{cm}^{-1}$ )	ligando: parámetro f	energía desdoblamiento ( $\text{cm}^{-1}$ ) fg	color que se ve
15700	$\text{H}_2\text{O} = 1$	15700	AZUL
	$\text{Cl}^- = 0,78$	12246	VERDE
	$\text{NH}_3 = 1,1$	17270	AZUL OSCURO

Por eso al intercambiarse los ligandos en los diferentes equilibrios que se forman, la disolución cambia de color según que domine la concentración de una forma u otra.

### 3. EQUILIBRIO ENTRE EL HIERRO(III) Y EL TIOCIANATO

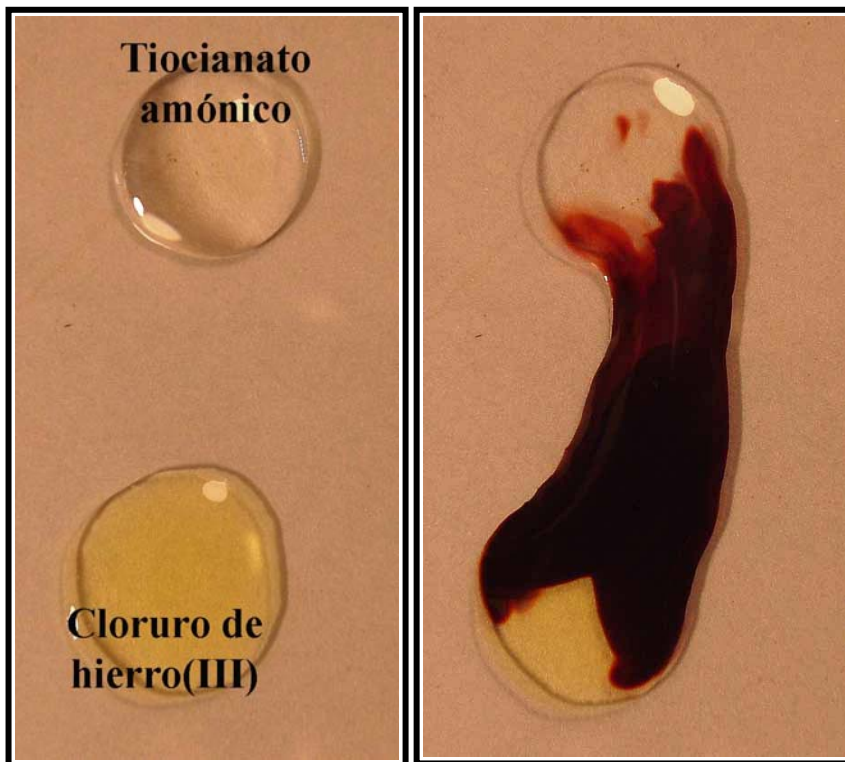


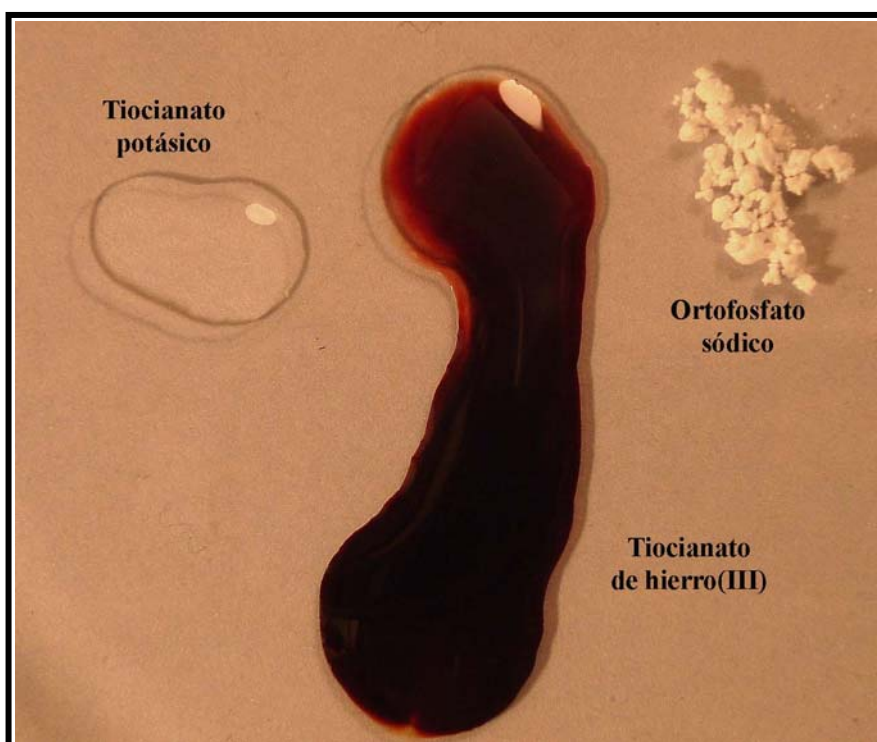
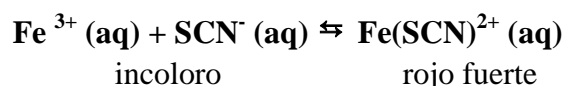
Foto 10

Foto 11

Un desplazamiento de equilibrio realmente vistoso, es el que se puede conseguir a partir de los complejos que forma con el catión Fe(III), el tiocianato, puesto que el color es un rojo muy fuerte (por eso a dicha reacción se la denominó “sangre de toro”).

Para ello se dispondrá una gota de cloruro de hierro (III) (amarillo), y otra de tiocianato amónico (incoloro), tal como muestra la foto 10. Al unirlas se produce la reacción en equilibrio ligeramente desplazado hacia la derecha, que se muestra en la foto 11

Como lo que interesa son los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{SCN}^-$ , que están en disolución, se puede esquematizar:



Ahora se tratará de desplazar el equilibrio en uno u otro sentido. Si lo hace hacia la izquierda resultará incoloro mientras que a la derecha será rojo fuerte.

Si se agrega ortofosfato sódico cristalizado (foto 12) este reaccionará con el  $\text{Fe}^{3+}$ , retirándolo del equilibrio, a esta acción externa el equilibrio reacciona desplazándose hacia la izquierda, para producir mas  $\text{Fe}^{3+}$  (foto 13), perdiendo el color

Foto 12

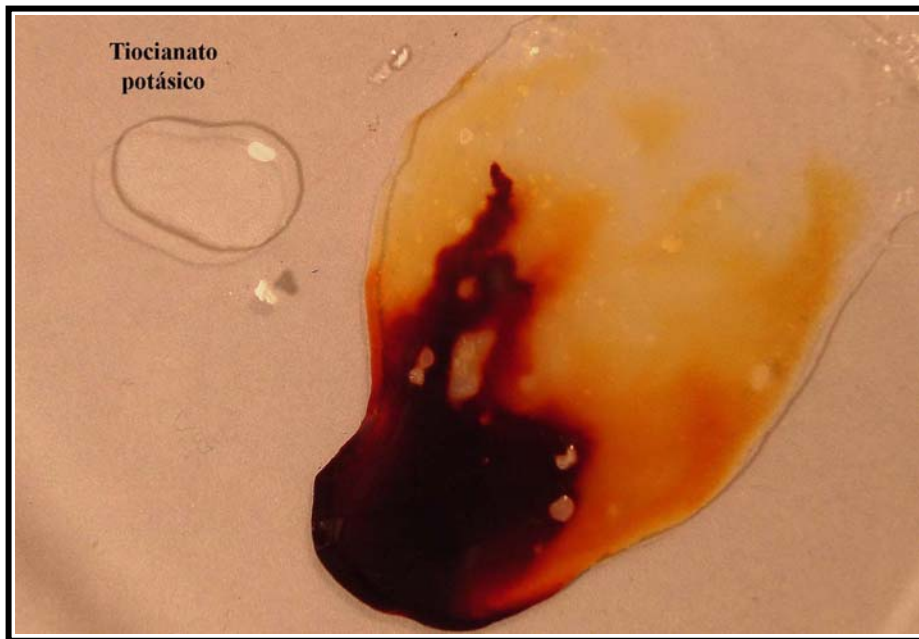


Foto 13

Sin embargo si se agrega tiocianato potásico,  $K^+(aq) SCN^-(aq)$ , éste aporta iones tiocianato, que obligarán al sistema a consumirlos, por lo que se desplazará hacia la derecha, volviendo el color rojo (foto ( 14)).



Foto 14

Si se agrega  $\text{HgCl}_2$ , los iones  $\text{Hg}^{2+}$ , se unen al tiocianato, retirándolo de la disolución y obligando al equilibrio a desplazarse nuevamente hacia la derecha perdiendo el color (fotos 15 y 16).

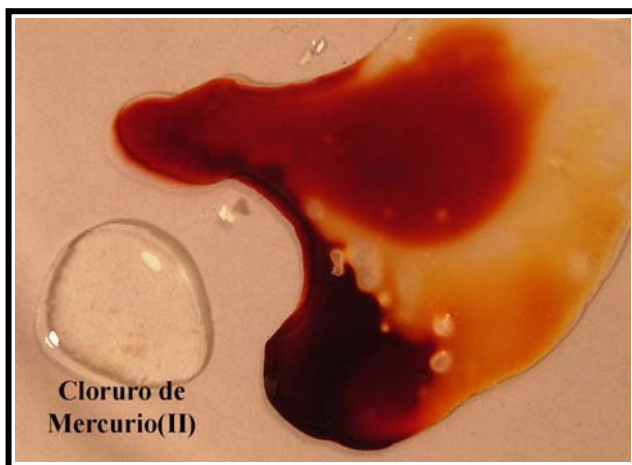


Foto 15

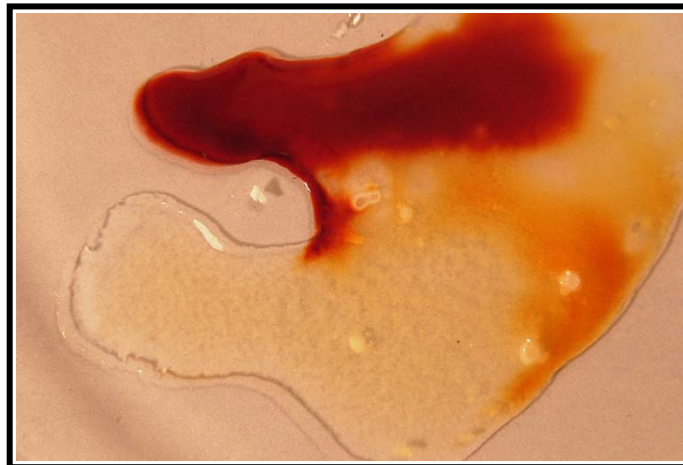


Foto 16

Por fin, si se agrega  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , al aportar nuevamente iones  $\text{Fe}^{3+}$ , el equilibrio se desplaza nuevamente hacia la derecha por lo que vuelve a aparecer el color rojo ( fotos 17 y 18)



Foto 17



Foto 18