

# **EQUILIBRIO QUÍMICO**



## **ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO**

***Concurso Si eres original, eres de libro***

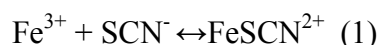
**Equipo de trabajo: Los alquimistas**

## Índice

<b>1</b>	<b>Objetivo .....</b>	<b>Pág. 3</b>
<b>2</b>	<b>¿Qué es un equilibrio químico? .....</b>	<b>Pág.3</b>
<b>3</b>	<b>¿Qué es la constante de equilibrio?.....</b>	<b>Pág. 4</b>
<b>4</b>	<b>¿Cómo podemos determinar experimentalmente la constante del equilibrio que estamos estudiando?.....</b>	<b>Pág. 5</b>
<b>5</b>	<b>¿Cómo determinar la concentración del complejo coloreado? Ley de Beer-Lambert.....</b>	<b>Pág. 6</b>
<b>6</b>	<b>¿Qué longitud de onda absorbe una sustancia coloreada?.....</b>	<b>Pág. 7</b>
<b>7</b>	<b>Experiencia escolar.....</b>	<b>Pág. 9</b>
<b>8</b>	<b>Primera parte. Obtención de la recta de calibrado.....</b>	<b>Pág. 10</b>
	<b>8.1. Preparación de las disoluciones necesarias.....</b>	<b>Pág.10</b>
	<b>8.2. Preparación de las disoluciones patrón.....</b>	<b>Pág. 11</b>
<b>9.</b>	<b>Medida de la constante de equilibrio.....</b>	<b>Pág. 13</b>
<b>10.</b>	<b>Resultados y conclusiones.....</b>	<b>Pág. 16</b>
<b>11.</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>Pág.18</b>

## 1. Objetivo

El objetivo del presente trabajo fue determinar el valor de la constante de un equilibrio químico, concretamente la constante del equilibrio que se establece en disolución acuosa, entre el ión hierro (III), el ión sulfocianuro y uno de los compuestos complejos que pueden formar, el  $\text{FeSCN}^{2+}$ . Podemos representar tal equilibrio mediante la ecuación (1) adjunta:



## 2. Pero, ¿qué es un equilibrio químico?

Debemos comenzar repasando el concepto de equilibrio químico. Un equilibrio químico es el estado en el que las concentraciones de los reactivos y los productos de una reacción química permanecen constantes en el tiempo.

En esta experiencia se va a estudiar el equilibrio entre el ión hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y el ión sulfocianuro ( $\text{SCN}^-$ ) para formar un compuesto complejo de fórmula  $\text{FeSCN}^{2+}$ .



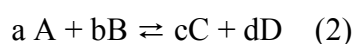
Si en un recipiente se introduce ión hierro e ión sulfocianuro (presentes en la disolución acuosa de sus sales solubles), inicialmente sólo tendrá lugar la reacción directa (de izquierda a derecha), pero tan pronto como se forme algo del complejo, también tendrá lugar la reacción inversa (de derecha a izquierda). Al pasar el tiempo, la reacción directa va disminuyendo su velocidad porque disminuyen las concentraciones de los reactivos, mientras que la reacción inversa va aumentando su velocidad al ir aumentando la concentración de complejo. Necesariamente se llegará a un instante en que ambas velocidades tengan el mismo valor y la mezcla de reacción alcanza una situación de equilibrio dinámico. Una consecuencia de esta situación de equilibrio es que las concentraciones de reactivos y productos permanecerán constantes en el tiempo.

A nivel macroscópico, lo que nosotros podríamos observar es que todo parece “estar parado”. Sin embargo a nivel molecular, que nosotros no podemos ver, existirá un alto grado de actividad porque se están produciendo simultáneamente los dos sentidos de la reacción, pero con la misma velocidad con lo cual no hay conversión neta de materia.

### 3. ¿Qué es la constante de equilibrio?

Es la constante que equivale al producto de las concentraciones de las sustancias formadas en una reacción química reversible en la que se ha alcanzado el equilibrio, dividido entre el producto de las concentraciones de las sustancias que reaccionan, elevada cada una a un exponente igual al coeficiente que precede a su respectiva fórmula en la ecuación química ajustada.

Sea la reacción reversible entre los reactivos A y B para dar los productos de reacción C y D, según:



siendo [A], [B], [C] y [D] sus concentraciones respectivas de equilibrio (¡no los valores iniciales!) expresadas en mol/litro. Cuando se alcanza el equilibrio, la velocidad de las dos reacciones (la directa de izquierda a derecha y la inversa de derecha a izquierda) será la misma y, por tanto se podrá escribir:

$$v_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b \quad ; \quad v_{-1} = k_{-1} [C]^c \cdot [D]^d \quad (3)^a$$

$$k_1 [A]^a \cdot [B]^b = k_{-1} [C]^c \cdot [D]^d \quad (4)$$

$$[C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b = k_1 / k_{-1} \quad (5)$$

$$[C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b = K_c \quad (6)$$

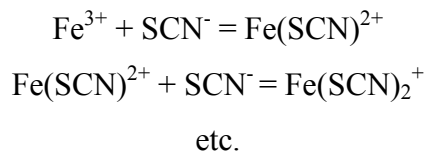
Los valores de las constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_{-1}$  sólo dependen de la temperatura y por tanto  $K_c$  también será un valor constante, siempre que la temperatura se mantenga constante. El símbolo de la constante de equilibrio,  $K_c$ , se ha situado intencionadamente a la derecha de la igualdad para destacar que es el cociente de las concentraciones, para una temperatura dada, el que deberá evolucionar hasta el valor del cociente de las concentraciones de equilibrio.

---

<sup>a</sup> Estas son las ecuaciones de velocidad de la reacción directa e inversa.

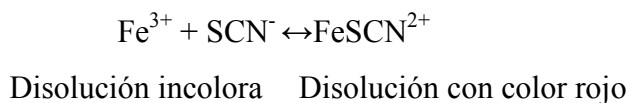
#### 4. ¿Cómo podemos determinar experimentalmente la constante del equilibrio que estamos estudiando?

Hemos de advertir en este punto que en realidad el ion tiocianato puede reaccionar con el ión férrico en disolución ácida<sup>b</sup> formando una serie de complejos:



Si la concentración de ion tiocianato se mantiene baja, la concentración de los iones complejos  $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$  con  $n \geq 2$  es muy pequeña y se puede suponer que el único ión complejo presente en el equilibrio es el monotiocianato férrico ( $n = 1$ ).

Para determinar experimentalmente el valor de la constante de equilibrio de la reacción dada, aprovecharemos una propiedad de las sustancias, el color. El complejo formado es una especie química que tiene color rojo, mientras que los iones hierro y sulfocianuro en disolución acuosa son incoloros.



Es fácil comprender que cuanto mayor sea la concentración del complejo coloreado, mayor será la intensidad del color rojo adquirida por la mezcla de reacción. La determinación exacta de la concentración de complejo se puede realizar con un colorímetro tal y como se explicará en el apartado siguiente. La concentración de ión hierro e ión sulfocianuro se puede calcular sabiendo que para formarse 1 mol por litro de complejo, habrán tenido que consumirse necesariamente 1 mol por litro de ión hierro y 1 mol por litro de sulfocianuro.

Una vez determinada la concentración de  $\text{FeSCN}^{2+}$  en el equilibrio y como las concentraciones iniciales de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{SCN}^-$  son conocidas, será posible averiguar las concentraciones finales o de equilibrio de los reactivos, según las expresiones siguientes:

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+} \text{ inicial}] - [\text{FeSCN}^{2+}] \quad (7)$$

$$[\text{SCN}^-] = [\text{SCN}^- \text{ inicial}] - [\text{FeSCN}^{2+}] \quad (8)$$

---

<sup>b</sup> La disolución debe ser ácida para que el ión férrico no forme hidróxidos con el ión  $\text{OH}^-$

## 5. ¿Cómo determinar la concentración del complejo coloreado? Ley de Beer-Lambert

Toda sustancia tiene la capacidad de absorber ciertas longitudes de onda características de radiación electromagnética. En este proceso, la radiación es transferida temporalmente a la especie química y, como consecuencia, disminuye la intensidad de la radiación. Dicha disminución puede ser cuantificada empleando la magnitud Absorbancia,  $A$ , que se define por el logaritmo de la relación entre la intensidad de luz entrante y la intensidad de luz saliente de una muestra que contiene la especie química en cuestión.

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (9)$$

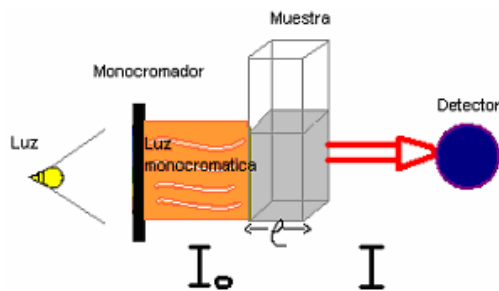


Figura 1: Absorción de radiación por una muestra. Esquema de un colorímetro  
Elaboración propia.

La ley de Beer-Lambert relaciona la concentración de una sustancia en disolución, con la disminución en la intensidad de la luz que la atraviesa. La cantidad de luz de una determinada longitud de onda, absorbida por una muestra, depende de la concentración de especie absorbente con la que se encuentra la luz al pasar por dicha muestra y de otros factores como ahora veremos:

$$A = E \cdot l \cdot c \quad (\text{Ley de Lambert-Beer}) \quad (10)$$

Siendo:

$A$  = absorbancia

$E$  = absortividad (L/cm.mol)

$c$  = concentración de la especie absorbente en la disolución (mol/L)

$l$  = longitud de la celda (cm)

La absortividad ( $E$ ) es la capacidad de una sustancia para absorber la luz y es constante para una sustancia dada.

## 6. ¿Qué longitud de onda absorbe una sustancia coloreada?

Para contestar a esta pregunta nos fijaremos en la tabla de la figura 2.

Longitud de onda, $\lambda$ (nm)	Color	Color Complementario
380-435	Violeta	Verde-amarillo
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul-verdoso	Anaranjado
490-500	Verde-azulado	Rojo
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Verde-amarillo	Violeta
580-595	Rojo	Azul
595-650	Anaranjado	Azul-verdoso
650-780	Rojo	Verde-azulado

Figura 2: Tabla que relaciona longitud de onda absorbida-color especie química

En la tabla anterior, el término "color" se refiere a la parte del espectro que es absorbida por la sustancia, mientras que el término "color complementario" se refiere a la parte de radiación electromagnética que no absorbe la muestra y que es por tanto la transmitida y observada como color de la disolución. De tal forma que una disolución de color rojo absorbe la radiación de color verde-azulado y por tanto es esperable que tenga un máximo de absorbancia en la zona de la longitud de onda de la banda de 490-500 nm.

Para medir la absorbancia se puede utilizar un colorímetro. En nuestro laboratorio escolar disponemos de un sensor colorimétrico de la marca PASCO<sup>®</sup> (ver figura 3). Este sensor forma parte de un equipamiento de Laboratorio Asistido por Ordenador que incluye el software "Data Studio" que permite que la medida realizada por el sensor quede registrada en una gráfica absorbancia-tiempo.



Figura 3: Sensor colorimétrico marca PASCO<sup>®</sup>

La tabla adjunta recoge algunas de las características del sensor colorimétrico, PS-2121 PASCO<sup>®</sup>.

Rango	100 % Transmitancia
Longitudes de onda	Rojo 660 nm Naranja 610 nm Verde 565 nm Azul 468 nm
Exactitud	$\pm 0,5$ % Transmitancia
Resolución	0,1 % Transmitancia
Frecuencia de muestreo	Por defecto 1 medida/segundo Máximo 5 medidas/s
Rango de temperatura	5 – 40 °C

Figura 4: Características del sensor colorimétrico, PS-2121 PASCO<sup>®</sup>.

Según la ley de Lambert-Beer (ecuación 10) la gráfica de la absorbancia en función de la concentración debería ser una línea recta que pase por el origen (figura 5)

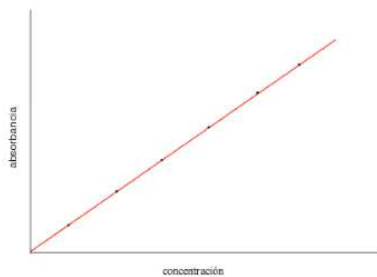


Figura 5A: Gráfica de la absorbancia frente a la concentración según la Ley de Lambert-Beer

En realidad la ley de Lambert-Beer no es válida para cualquier valor de concentración y habitualmente la relación pierde su linealidad a partir de cierto valor de concentración que varía según la especie química absorbente.



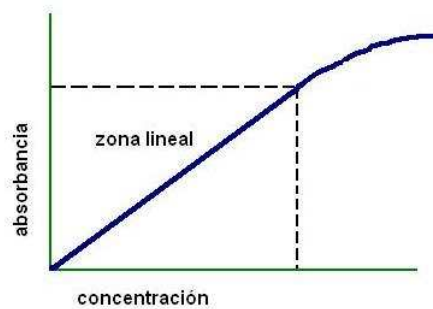


Figura 5B: Rango de aplicación de la Ley de Lambert-Beer

## 7. Experiencia escolar

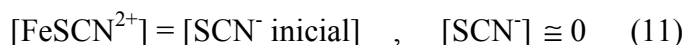
Para realizar la experiencia de este trabajo fue necesario el material siguiente:

- balanza electrónica
- buretas de 50 mL (4)
- cuentagotas
- embudo (4)
- espátula
- guantes de látex
- matraz aforado de 100 mL
- matraz aforado de 1000 mL
- matraz aforado de 500 mL (3)
- nueces (4)
- ordenador
- programa "Data Studio" PASCO<sup>©</sup>
- sensor colorimétrico, PS-2121 PASCO<sup>©</sup>
- soportes (4)
- tapones de matraces
- USB link PASCO<sup>©</sup>
- varilla
- vasos de precipitados de 250 mL (6)
- vidrio de reloj
- KSCN (0,29 g)

- HNO<sub>3</sub> al 60% (52,508 g)
- H<sub>2</sub>O
- Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> \* 9H<sub>2</sub>O (24,24 g)

## 8. Primera parte. Obtención de la recta de calibrado

El objetivo de esta primera parte de la experiencia es disponer de una recta de calibrado para la concentración en disolución del complejo tiocianato férrico, es decir una relación que nos permita calcular la concentración de este complejo a partir del valor medido de la absorbancia en tal disolución. Para ello existe un problema y es que necesitamos disponer de disoluciones de las que conozcamos exactamente el valor de la concentración del complejo y éste está en equilibrio con el ión férrico y el ión tiocianato. Una posible solución consistiría en utilizar un gran exceso de alguno de los reactivos para desplazar completamente el equilibrio (1) hacia la formación del complejo, pero si el exceso añadido es de ión SCN<sup>-</sup> se obtendrían complejos con  $n \geq 2$ . Por tanto optamos por añadir exceso del ión Fe<sup>3+</sup>. De esta forma, en esta primera parte de la experiencia, podremos suponer que se cumplen las expresiones siguientes:



### 8.1. Preparación de las disoluciones necesarias

#### Preparación de una disolución 0,1 M de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en agua

Se pesan 24,24g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> \* 9H<sub>2</sub>O y se disuelven en agua hasta un volumen de disolución final de 600 mL

#### Preparación de una disolución 0,003 M de KSCN en agua

Se pesan 0,29g de KSCN y se disuelven en agua hasta un volumen final de disolución de 1 L.

#### Preparación de una disolución 1 M de HNO<sub>3</sub> en agua

Se pesan 52,508g HNO<sub>3</sub> de disolución concentrada al 60% y se le añade agua hasta un volumen final de disolución de 500 mL.

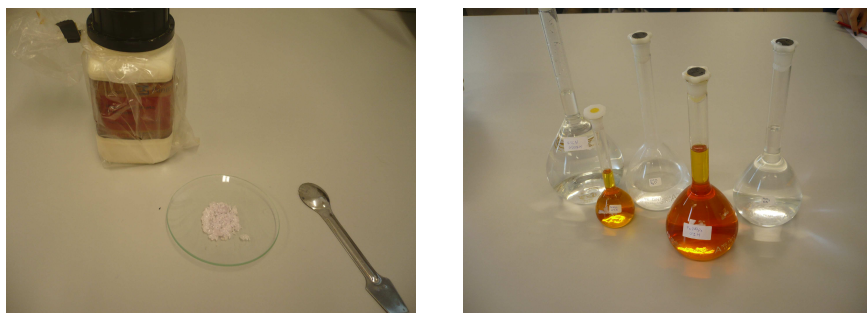


Figura 6: a)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  b) Disoluciones de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y de KSCN

## 8.2. Preparación de las disoluciones patrón

Se preparan las mezclas de reacción necesarias para poder trazar la recta de calibrado, añadiendo cantidades crecientes de KSCN a una disolución con una cantidad fija, notablemente en exceso, de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Dado el gran exceso de  $\text{Fe}^{3+}$  sobre el  $\text{SCN}^-$  se puede asumir que todo el  $\text{SCN}^-$  se transformará en  $\text{FeSCN}^{2+}$  y con este supuesto se puede calcular la concentración del complejo  $\text{FeSCN}^{2+}$ , simplemente considerando la dilución del  $\text{SCN}^-$ , utilizando la expresión (12):

$$[\text{FeSCN}^{2+}] = \frac{V}{1000} \cdot \frac{0,003}{0,2} \quad (12)$$

Donde V es el volumen de KSCN 0,003 M (mL)

Volumen $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M (mL)	Volumen, V, KSCN 0,003 M (mL)	Volumen $\text{HNO}_3$ 1 M (mL)	Volumen $\text{H}_2\text{O}$ (mL)	Molaridad $\text{FeSCN}^{2+}$ (mol/L)
100	1	50	49	$1,5 \cdot 10^{-5}$
100	2	50	48	$3 \cdot 10^{-5}$
100	3	50	47	$4,5 \cdot 10^{-5}$
100	4	50	46	$6 \cdot 10^{-5}$
100	5	50	45	$7,5 \cdot 10^{-5}$
100	5,3	50	44,7	$8 \cdot 10^{-5}$
100	5,6	50	44,3	$8,5 \cdot 10^{-5}$
100	6	50	44	$9 \cdot 10^{-5}$

Figura 7: Disoluciones de  $\text{FeSCN}^{2+}$  utilizadas para la obtención de la recta de calibrado

Para medir los volúmenes indicados en la figura 7, se utilizaron cuatro buretas ( $\pm 0,1$  mL), una para cada una de las disoluciones,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , tal y como se muestra en la figura 8.



Figura 8: Buretas utilizadas para preparar las disoluciones necesarias para la recta de calibrado

Una vez preparadas las disoluciones patrón necesarias para obtener la recta de calibrado, se van llenando las cubetas del colorímetro con las disoluciones preparadas y se van registrando los valores de absorbancia. El programa informático utilizado, “Data Studio”, permite introducir en el eje de abscisas los valores de las concentraciones de las disoluciones mediante la opción de “Muestreo manual”. La tabla de medidas y la gráfica obtenida, recta de calibrado, se muestra en la figura 9.

La longitud de onda utilizada, de las cuatro medidas que realiza nuestro sensor colorimétrico, fue la longitud de onda del verde porque presentaba la mejor respuesta lineal.

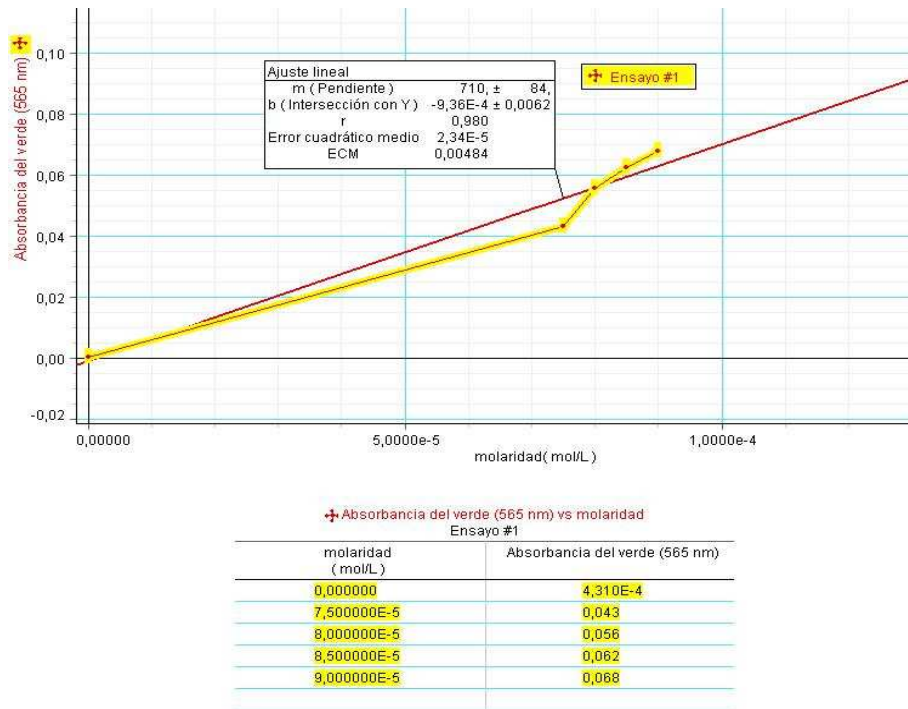


Figura 9: Datos experimentales absorbancia - concentración para diferentes disoluciones de FeSCN<sup>2+</sup>

Del ajuste lineal de los puntos experimentales se obtiene la relación entre la absorbancia y la concentración en disolución del complejo FeSCN<sup>2+</sup>:

$$A = 710.X + 0,0009 \quad (13) \quad ^c$$

Donde A es la absorbancia y X, la concentración en mol/L del complejo FeSCN<sup>2+</sup>

### 9. Medida de la constante de equilibrio

Se preparan 6 mezclas de reacción en sendos vasos de precipitados, según los contenidos en Fe<sup>3+</sup> y SCN<sup>-</sup> indicados en la tabla de la figura 10.

Volumen Fe <sup>3+</sup> 0,003 M (mL)	Volumen SCN <sup>-</sup> 0,003 M (mL)	Volumen H <sub>2</sub> O (mL)
8	2	10
7	3	10
6	4	10
5	5	10
4	6	10
3	7	10
2	8	10

Figura 10: Mezclas de reacción iniciales para determinar la constante del equilibrio

<sup>c</sup> La relación lineal obtenida no pasa exactamente por el origen de coordenadas, tal y como propone la ley de Lambert.- Beer, pues presenta un pequeño valor no nulo para la ordenada en el origen.

Una vez preparadas las mezclas de reacción, se van llenando las cubetas del colorímetro y se van registrando los valores de absorbancia. Las medidas experimentales se pueden apreciar en la figura 11.

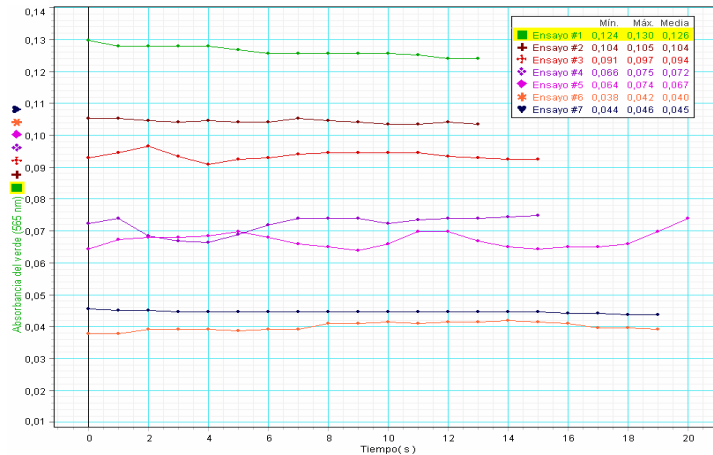


Figura 11: Registro gráfico de las absorbancias de las mezclas de equilibrio

Las medidas obtenidas se han recopilado en la tabla de la figura 12.

Muestra	Fe <sup>3+</sup> 0,003 M (mL)	SCN <sup>-</sup> 0,003 M (mL)	H <sub>2</sub> O	Absorbancia	[FeSCN <sup>2+</sup> ] (mol/L)
1	8	2	10	0,126	0,000176197
2	7	3	10	0,104	0,000145211
3	6	4	10	0,094	0,000131127
4	5	5	10	0,072	0,000100141
5	4	6	10	0,067	9,30986 · 10 <sup>-5</sup>
6	3	7	10	0,04	5,50704 · 10 <sup>-5</sup>
7	2	8	10	0,045	6,21127 · 10 <sup>-5</sup>

Figura 12: Absorbancias de las mezclas de equilibrio  
y concentraciones de FeSCN<sup>2+</sup> correspondientes

Los valores de las concentraciones en equilibrio del complejo FeSCN<sup>2+</sup> formado, se calculan a partir de la recta de calibrado (13)

Las concentraciones en el equilibrio de Fe<sup>3+</sup> y SCN<sup>-</sup> se pueden calcular a partir del dato conocido de la concentración de equilibrio de FeSCN<sup>2+</sup> según la muy conocida tabla de la figura 13, donde el valor de X vendrá dado por la concentración FeSCN<sup>2+</sup> medida e incluida en la tabla de la figura 12.

	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{SCN}^-$	$\text{FeSCN}^{2+}$
Concentración inicial	$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{inicial}}$	$[\text{SCN}^-]_{\text{inicial}}$	0
Concentración neta consumida	X	X	0
Concentración neta formada	0	0	X
Concentración en equilibrio	$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{inicial}} - X$	$[\text{SCN}^-]_{\text{inicial}} - X$	X

Figura 13: Tabla para calcular las concentraciones de equilibrio

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = \frac{X}{([\text{Fe}^{3+}]_{\text{inicial}} - X)([\text{SCN}^-]_{\text{inicial}} - X)} \quad (13)$$

Muestra	$\text{FeSCN}^{2+}$ Equilibrio (mol/L)	$\text{Fe}^{3+}$ Inicial (mol/L)	$\text{SCN}^-$ Inicial (mol/L)	$\text{Fe}^{3+}$ Equilibrio (mol/L)	$\text{SCN}^-$ Equilibrio (mol/L)	K $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$
1	0,000176197	0,0012	0,0003	0,0010238	0,0001238	1390
2	0,000145211	0,00105	0,00045	0,00090479	0,00030479	527
3	0,000131127	0,0009	0,0006	0,00076887	0,00046887	364
4	0,000100141	0,00075	0,00075	0,00064986	0,00064986	237
5	$9,30986 \cdot 10^{-5}$	0,0006	0,0009	0,0005069	0,0008069	228
6	$5,50704 \cdot 10^{-5}$	0,00045	0,00105	0,00039493	0,00099493	140
7	$6,21127 \cdot 10^{-5}$	0,0003	0,0012	0,00023789	0,00113789	229

Figura 14: Resultados experimentales de la constante de equilibrio

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla de la figura 14, donde la última columna recoge el valor calculado para la constante de equilibrio de cada una de las mezclas analizadas. Los cálculos se han realizado utilizando una hoja de cálculo que se anexa como Anexo II del presente trabajo. Para calcular el valor medio de la constante de equilibrio no se incluyeron los valores de las muestras 1 y 2 porque las concentraciones del complejo coloreado probablemente están fuera del rango lineal de la ley de Lambert-Beer.

## 10. Resultados y conclusiones

Los datos de la bibliografía muestran una variedad muy amplia para el valor de la constante de este equilibrio, llegando a oscilar entre  $126 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}$  y  $1259 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}$ . Nosotros tomaremos como valor de referencia el encontrado en la obra de Burriel Martí (1985) igual a  $158 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}$ . No obstante a lo anteriormente apuntado, queda clarísimo que es una determinación difícil por la variedad de factores o condiciones experimentales que pueden afectar al valor de esta constante de equilibrio. Algunas de las posibles causas que pueden provocar estas dispersiones, podrían ser las siguientes:

- Limitaciones de la ley de Lambert-Beer. Esta ley está enunciada suponiendo unas condiciones que si no se cumplen exactamente, pueden aparecer desviaciones de la misma. Los supuestos teóricos que se deben cumplir son los siguientes:
  - La radiación ha de ser sea monocromática y si no es exactamente así, habrá desviaciones a la ley que dependerán del margen de longitudes de onda y de la amplitud de la banda policromática.
  - Que sólo haya procesos de absorción. Para evitar procesos diferentes a la absorción el haz incidente debe ser perpendicular a la muestra y las disoluciones han de ser diluidas, homogéneas, exentas de turbidez y no fluorescentes.
  - Que no se modifique la especie química absorbente. La especie absorbente no debe modificar su naturaleza al variar su concentración. Ésta suele ser la causa más frecuente de desviaciones a la ley ya que a veces es imposible mantener estrictamente esta condición. Las asociaciones iónicas o moleculares, la disociación de complejos y ácidos poco estables, la solvatación de especies, etc., pueden ocasionar desviaciones a la ley de Beer.



- Efecto de la fuerza iónica. Los equilibrios en los que participan especies iónicas son afectados por la presencia de todos los iones de la disolución. Estrictamente hablando, la constante de equilibrio termodinámica es el cociente de las actividades<sup>d</sup> de cada especie en el equilibrio y no el de sus concentraciones. Cuando la fuerza iónica es baja la actividad de cada especie es muy parecida a su concentración y el cociente de concentraciones tiende al valor de la verdadera constante termodinámica, que es el que se obtendría por extrapolación a fuerza iónica nula. Sin embargo en la experiencia realizada, la fuerza iónica es constante y elevada y en estas condiciones, las correcciones necesarias exigirían conocimientos que se escapan de los adquiridos hasta hoy por los alumnos que realizaron esta experiencia. Por ello la constante de equilibrio obtenida es válida, estrictamente, sólo en estas condiciones de fuerza iónica.
- Formación de otras especies, también coloreadas, con el mismo ligando  $\text{SCN}^-$  pero de orden superior  $n \geq 2$ . Este factor nos parece poco probable que haya influido en el resultado obtenido porque se han realizado las medidas de equilibrio en exceso de ión férrico.
- La recta de calibrado construida, a partir de 5 puntos experimentales, presentó un factor de correlación lineal de 0,98 (ver figura 9), valor que sin ser demasiado bajo, tampoco es demasiado alto. Es decir que consideraríamos conveniente construir la recta de calibrado con más valores de concentración para el complejo tiocianato férrico (comprendidos entre 0 y  $7,5 \cdot 10^{-5}$  M) y obtener una mejor correlación lineal.
- En los casos en los que la concentración de la especie coloreada,  $\text{FeSCN}^{2+}$ , es más elevada (muestras 1 y 2 de la figura 14) los valores obtenidos para la constante de equilibrio presentan mayor discrepancia con el valor de referencia, porque probablemente para estos valores de concentración no se cumplirá la ley de Lambert-Beer utilizada, por estar fuera de su rango de validez (figura 5).

---

<sup>d</sup> La actividad,  $a$ , esta relacionada con la concentración,  $C$ , mediante el coeficiente de actividad,  $\gamma$ , siendo  $a = \gamma \cdot C$

A pesar de todo lo expuesto consideramos que hemos demostrado que independientemente de las concentraciones iniciales, las especies químicas reaccionan de tal forma que el sistema evoluciona hacia una situación de equilibrio, que bajo nuestras condiciones de trabajo, puede describirse por un valor de constante de equilibrio igual a

$$K = 240 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L a } 19 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

## 11. Bibliografía

- Baeza Baeza, J. J. El equilibrio químico. Departamento de Química Analítica, Universidad de Valencia. Disponible en <http://www.uv.es/baeza/equili.html>
- Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1985). Química Analítica Cualitativa. Madrid: Paraninfo. Págs.348-49.
- Marín García, M. L. (2004) *Bases químicas del medio ambiente: manual de laboratorio*. Página 41. Disponible en Internet  
<http://books.google.es/books?id=Mp-HKeeRzbAC&lpg=PA43&ots=dZkyCzkDTl&dq=constante%20de%20equilibrio%20hierro%20sulfocianuro&pg=PA46#v=onepage&q=constante%20de%20equilibrio%20hierro%20sulfocianuro&f=false>
- Masjuan, M. D., Pelegrín, J. (2009). *Química 2 Bachillerato*. Barcelona: Casals. Tema 6: Páginas.147-184.
- Oro, L. A., Andreu, J. L., Fernández, M. C., Pérez-Torrente, J. (1997). *Química*. Madrid: Santillana. Páginas: 65, 67 y 69.
- Petrucci, R. H., Harwood, W. S., Herring, F. G. (2003). *Química General*. Madrid: Prentice Hall. Páginas: 627-629.
- Práctica 2. Determinación espectrofotométrica de  $\text{MnO}_4^-$ . Laboratorio integrado E.P.S. de Algeciras. Universidad de Cádiz Disponible en Internet.  
<http://www.uca.es/grup-invest/corrosion/integrado/P2.pdf>

- Práctica n° 7, Equilibrio químico. 1<sup>er</sup> cuatrimestre de 2004. Química General e Inorgánica I. Universidad de Buenos Aires. Disponible en:  
[www.q1.fcen.uba.ar/materias/qi1/doc/GTP07mod.pdf](http://www.q1.fcen.uba.ar/materias/qi1/doc/GTP07mod.pdf)
- PASCO<sup>®</sup> (2009/2010). *Physics & Engineering Education*. California (USA). Página 46.