



FICHA GENERAL 2: EXPERIMENTOS Y CÁLCULOS

El objetivo principal de este entorno es determinar la **constante de equilibrio estándar** (ver apéndice 1 de la Ficha General 1.1), $K^\ominus$, del siguiente proceso homogéneo: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$. Lee detenidamente toda la ficha antes de empezar a trabajar. Planifica tu trabajo (búsquedas bibliográficas, procedimientos experimentales, tratamientos matemáticos, etc.) de la manera más eficiente posible. Este entorno sirve para repasar y afianzar los conceptos termodinámicos desarrollados en el entorno del equilibrio heterogéneo. Asimismo, supone un avance en la metodología experimental que se aplicará para determinar la concentración de una sustancia en disolución: las tradicionales valoraciones ácido-base serán sustituidas por métodos espectroscópicos. El esqueleto fundamental de este entorno está basado en un artículo, publicado en 1998, de C. L. Cobb y G. A. Love [Cobb *et al.*, 1998].

1. Pon en un tubo de ensayo 3 gotas de una disolución de FeCl_3 0,033 M y 3 gotas de NH_4SCN 0,25 M. Observa el color. Diluye el contenido del tubo con agua desionizada hasta que el color de la disolución sea rojo pálido. Agita el tubo ligeramente y reparte esta disolución diluida recién obtenida en cuatro tubos de ensayo. Deja el primero como testigo, añade 5 gotas de FeCl_3 0,033 M al segundo, 5 gotas de NH_4SCN 0,25 M al tercero y un pequeño cristal de NH_4Cl al cuarto. Observarás cambios de color en todos los casos. ¿Sabes explicar cuál es su origen? Puedes consultar [DuBois, 1937].

2. Busca en la bibliografía especializada ([Wagman *et al.*, 1982], [Weast, 1984], [Weast, 1989] y [Lide, 2004]) los valores de la energía de Gibbs estándar de formación, $\Delta_f G^\ominus$, de todas las especies implicadas en el equilibrio de formación del complejo FeSCN^{2+} en disolución acuosa. ¿Existen discrepancias entre las distintas fuentes bibliográficas? Calcula el valor de la constante de equilibrio estándar a partir de los datos termodinámicos recogidos.

⚠ ¡Maneja con mucha precaución el HClO_4 comercial!

3. Prepara 250 mL de una disolución de KSCN 0,002 M a partir del correspondiente reactivo comercial. Prepara 250 mL de una disolución de HClO_4 2,0 M a partir del correspondiente reactivo comercial. Utilizando estas dos disoluciones prepara 100 mL de una disolución (que denominaremos ①) que simultáneamente sea 0,0002 M en KSCN y 0,5 M en HClO_4 . Repite este proceso 3 veces más (debes preparar, en total, 4 disoluciones ①). Junto con todas estas disoluciones, dispones de una disolución¹ que es, simultáneamente, 0,0990 M en Fe^{3+} y 0,5 M en HClO_4 (y que denominaremos ②).

4. Mezcla 100 mL de una de las disoluciones ① con 3 mL de la disolución ②. La coloración que aparece es debida al complejo FeSCN^{2+} . ¿Por qué hay que utilizar en la preparación del complejo una disolución tan diluida de KSCN? ¿Por qué se realiza la reacción en un medio fuertemente ácido (HClO_4 0,5 M)? Consulta las siguientes referencias bibliográficas para encontrar las respuestas: [Cotton *et al.*, 1986] y [Ramette, 1963].

¹Agradecemos la colaboración del Dr. José Ramón Barreira, Profesor Titular de Universidad del Área de Química Analítica, tanto en la preparación de la disolución como en la posterior determinación volumétrica del contenido en Fe^{3+} mediante una dicromatometría con un indicador visual.

5. Mide el **espectro de absorción** (*absorption spectrum*), en la zona del visible, del complejo FeSCN^{2+} y localiza la **longitud de onda** (*wavelength*), λ , a la cual la **absorbancia (decimal)** (*decadic absorbance*), A , es máxima. Representa gráficamente (A .vs. λ) el espectro.

6. No es posible aplicar directamente la ley de Bouguer–Lambert–Beer para obtener la concentración de FeSCN^{2+} puesto que desconoces el valor del **coeficiente de absorción molar (decimal)** (*decadic molar absorption coefficient*), ε , del complejo a esa longitud de onda. Pero existen varios métodos gráficos que permiten obtener simultáneamente el valor de la constante de equilibrio «aparente», K_c , y del coeficiente de absorción molar. Revisa las siguientes publicaciones ([Frank *et al.*, 1947] y [Ramette, 1963]) para encontrar la descripción de uno de esos métodos.

7. Diseña un experimento que, por aplicación de un método gráfico, te permita obtener K_c y ε . Presenta tu proyecto al profesor antes de comenzar su ejecución.

8. Calcula la constante de equilibrio estándar, $K^\ominus$, a partir de la constante de equilibrio «aparente», K_c , aplicando los diversos modelos teóricos (límite de Debye–Hückel, Debye–Hückel extendido, Guntelberg y Davies) que utilizaste en el otro entorno para corregir la falta de idealidad de la disolución.