DETERMINACION POR VIA CALORIMETRICA
DE
ENTALPIAS DE REACCIONES EN DISOLUCION

Por

Juan Ascanio Casanova

La Laguna - España
Agosto 1975

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA * BIBLIOTECA *

A mi esposa

Pilar E. Padilla Bravo

Don Felipe Brito Rodríguez, Profesor Titular de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela,

CERTIFICO: Que el presente trabajo ha sido realizado en los Laboratorios de Equilibrios en Disolución de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y que este ejemplar ha sido revisado por mi, como Director del mismo.

Caracas, 20 de Enero de 1975

REPUBLICA DE VENEZUELA
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
UNIVERSIDAD CENTRAL - CARACAS

D. Benito Rodriguez Rios, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Laguna.

CERTIFICO que el presente trabajo ha sido realizado bajo mi supervisión, y que este ejemplar ha sido revisado por mi como Ponente del mismo.

FACULTAD DE CIENCIAS * QUIMICA INORGANICA *

MEMORIA que, para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, presenta el Licenciado D. Juan Ascanio Casanova.

La Parte experimental del presente trabajo ha sido realizada en los Laboratorios de Equilibrios en Disolución de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, durante los años 1968-1973, bajo la dirección del Dr. D. Felipe Brito Rodriguez, Profesor Titular de Química Inorgánica, y Director del Grupo Equilibrios en Disolución, Facultad de Ciencias, UCV, a quien deseo expresar mi gratitud por su preocupación y consejos.

Asimismo, quiero testimoniar mi gratitud al Dr. D. Benito Rodriguez Rios, Catedrático de Química Inorgánica en la Universidad de La Laguna, ponente de esta Memoria.

Finalmente quiero expresar mi agradecimiento a las siguientes personas e instituciones: Profesores Salvador Mateo, Hans Kaehler, M. Goncalves, a los colaboradores del Grupo Equilibrios en Disolución, Facultad de Ciencias de UCV, y Centro de Cálculo de la Facultad de Ingeniería de la UCV.

I N D I C E G E N E R A L

CAPITULO 1 ;	Introducción	1
CAPITULO 2 ;	Construcción de un calorímetro	18
CAPITULO 3 ;	Hidrólisis de iones metálicos	46
CAPITULO 4 ;	Neutralización de ácidos débiles	78
CAPITULO 5 ;	Complejos de iones metálicos	101
APENDICE		113
CONCLUSIONES GENERALES		121

C A P I T U L O 1 I N T R O D U C C I O N

1.1	Generalidades	2
1.2	Equilibrio químico y estabilidad	4
1.3	Entalpía y Entropía	5
1.4	Escala de actividades	7
1.5	Balances de masas y de calor	10
1.6	Método de medida y datos primarios	13
1.7	Tratamiento de los datos	13
1.8	Bibliografía	16

INTRODUCCION

1.1 Generalidades

Los iones metálicos, y en consecuencia los procesos de formación de sus complejos en disolución, juegan un papel fundamental en un amplio número de diferentes procesos geoquímicos, como son la estructuración de suelos, mares, y yacimientos minerales e hidrotermales[1], ó bioquímicos, tales como los procesos fisiológicos y la evolución química y biológica de los seres vivos.[2,3,4]

Algunas de las cuestiones que plantea el estudio de tales sistemas, relativos a la composición y estabilidad de las especies que lo constituyen ó bien a la velocidad y mecanismos de sus reacciones de formación, pueden ser contestadas satisfactoriamente buscando cuerpos ordenados de hipótesis, es decir, modelos que ajusten un cúmulo de observaciones extraidas de la situación real durante el proceso de evolución del sistema hacia el equilibrio, ó una vez alcanzado éste.[5]

De ahi que, si bien la termodinámica, como la cinética, no pueden por si solas dar una explicación del fenómeno quí-

mico, exista un interés profundo por el conocimiento preciso de ambos aspectos en los procesos de formación de partículas en disolución para la interpretación de tales situaciones naturales.

Aunque, desafortunadamente, este conocimiento solo proporciona información parcial acerca de la estructura de las especies ó de la naturaleza de las fuerzas que hacen posible la existencia de tales agrupamientos y no otros, ofrece la posibilidad de encontrar determinadas correlaciones de utilidad aun en el supuesto de que no se dispusiera de una teoria capaz de explicarlas.

Actualmente se dispone de una extensa y bien fundamentada información en lo que se refiere a constantes de equilibrio[6], pero escasa en cuanto a sus aspectos termoquímicos y cinéticos.

El presente trabajo concierne solamente al primero de estos dos últimos aspectos. Describe la construcción de un calorímetro para valoraciones entálpicas[7,8], discute los resultados obtenidos en la medida de las entalpias de reacción para determinados sistemas, y presenta ciertas correlaciones termodinámicas de interés en la formación de complejos en disolución.

1.2 Equilibrio químico y estabilidad

La interacción en disolución de dos ó mas reactivos, A, B, C, para formar uno ó varios compuestos, $A_pB_qC_r$, en breve (p,q,r), de acuerdo al esquema de reacción química,

$$p\,A + q\,B + r\,C \rightleftharpoons A_pB_qC_r \qquad (1.1)$$

viene reflejada por el valor de la energía libre normal correspondiente, mediante la relación,

$$\Delta G^{\circ}_{pqr} = -\,R\,T\,\ln \beta_{pqr} \qquad (1.2)$$

siendo β_{pqr} la constante de equilibrio correspondiente a la reacción (1.1).

Es evidente que un valor positivo de ΔG implica una constante de equilibrio muy pequeña. Para que el sistema alcance el equilibrio basta la formación de pequeñas cantidades de producto. Se dice entonces que los reactivos son termodinamicamente estables con respecto a la formación de los productos.

Por el contrario, un valor negativo grande de ΔG supone una constante de equilibrio elevada. En consecuencia, para alcanzarse el equilibrio deben formarse grandes canti-

dades de producto, lo que significa inestabilidad de los reactivos.

La variación de energía libre ΔG depende unicamente de los estados inicial y final del sistema por lo que la estabilidad termodinámica es independiente del mecanismo de la reacción. A veces, sin embargo, existiendo condiciones termodinamicamente favorables para la transformación de una especie química, debido a impedimentos cinéticos relacionados con el mecanismo de la reacción, esta procede a velocidades tan lentas que su medida resulta prácticamente imposible. Se dice entonces que la especie química es cinéticamente estable respecto de esa reacción.

1.3 Entalpia y Entropía

A efectos de analizar los factores que influyen en la estabilidad termodinámica de un compuesto $A_pB_qC_r$, conviene expresar la energia libre desdoblada en dos términos[9], según la relación,

$$\Delta G^{\circ}_{pqr} = \Delta H^{\circ}_{pqr} - T \ \Delta S^{\circ}_{pqr} \qquad (1.3)$$

El cambio de entalpia ΔH^{o}_{pqr} da cuenta de la diferencia entre las energías de enlace y solvatación en el compuesto $A_pB_qC_r$ y los reactivos A, B, y C, respectivamente, además de las energías de reestructuración posibles, en tanto que ΔS^{o}_{pqr}, cambio de entropía, está relacionado, entre otras cosas, con el desorden que acompaña a la reacción.

En general complejos estables son el resultado de una gran ganancia en entropía ó una disminución grande en entalpia. En el primer caso los enlaces formados son esencialmente electrostáticos, mientras el segundo indica una marcada contribución covalente al enlace.

Mientras el cambio de entropía se calcula a partir de la expresión,

$$\Delta S^{o}_{pqr} = (\Delta H^{o}_{pqr} + R\,T \ \ln \beta_{pqr})\ T^{-1} \qquad (1.4)$$

el cambio de entalpia se obtiene independientemente por medidas directas del calor de reacción mediante calorímetros especiales construidos al efecto, aunque se dispone de métodos indirectos basados en la dependencia de las constantes de equilibrio con la temperatura.[10]

1.4 Escala de actividades

Experimentalmente se ha demostrado[11] que en disoluciones concentradas de una sal inerte los coeficientes de actividad de reactivos y productos permanecen constantes, dentro de los errores experimentales, siempre y cuando las concentraciones se mantengan a un nivel inferior al 20 % de la concentración de los iones del medio.

Esto, hace posible usar concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas, como son la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc, lo que ha dado lugar, en los últimos años, a que en el estudio de equilibrios iónicos complicados se haya impuesto el uso del método del medio iónico.

Analogamente a la elección del estado de referencia para el establecimiento de la tradicional escala de actividades en disolución acuosa, se ha definido una nueva escala, conocida como "escala de actividades del medio iónico", en la que se considera que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente, es decir, el medio iónico puro.[11,12,13]

Aunque esto pudiera parecer inconsistente, es termodinámicamente tan correcto como lo tradicional; en esencia la diferencia estriba, solamente, en que se utiliza una escala

de referencia distinta.[12]

En efecto, la actividad de una especie X en disolución viene dada por la expresión,

$$\{X\} = e^{-\mu_X^{\circ}(RT)^{-1}} \cdot e^{\mu_X(RT)^{-1}} = f_X \cdot |X| \qquad (1.5)$$

siendo μ_X el potencial químico, $|X|$ la concentración de X en equilibrio, f_X su coeficiente de actividad, y μ_X° una constante que define la escala de ectividades.

Al cambiar de una a otra escala de actividades, μ_X° se desplaza en una cantidad constante, lo que implica que todas las actividades se multiplican por un mismo factor.

Por otra parte, según la ley de acción de masas, las constantes de equilibrio para la reacción (1.1) vienen dadas por la expresión,

$$\beta_{pqr} = \Phi_{pqr} \cdot \mathcal{H}_{pqr} \qquad (1.6)$$

donde,

$$\Phi_{pqr} = f_{pqr} \cdot f_A^{-p} \cdot f_B^{-q} \cdot f_C^{-r} \qquad (1.7)$$

y

$$\mathcal{H}_{pqr} = c_{pqr} \cdot a^{-p}\, b^{-q}\, c^{-r} \qquad (1.8)$$

son, respectivamente, los cocientes de los coeficientes de actividad y de las concentraciones en equilibrio, del complejo (p,q,r), c_{pqr}, y de los reactivos A, a, B, b, y C, c.

De esta manera, las constantes termodinámicas de equilibrio se definen como,

$$\log \beta_{pqr} (= \log \Phi_{pqr} + \log \mathcal{K}_{pqr}) = \lim_{\Phi \to 1} \log \mathcal{K}_{pqr} \quad (1.9)$$

Cuando se usa el agua pura como disolvente, $\mathcal{K}_{pqr}$, conocida como constante estequiométrica, no es realmente constante por cuanto Φ_{pqr} varia considerablemente con la concentración (Figura 1.1); $\log \beta_{pqr}$ se calcula entonces por extrapolación.

En el caso en que se usa un medio iónico inerte de elevada concentración si, como hemos dicho, se mantienen las concentraciones de los reactivos y productos mucho mas bajas que la de los iones del medio, puesto que Φ_{pqr} se mantiene constante y por definición igual a la unidad, se tiene, (Figura 1.2)[14],

$$\log \mathcal{K}_{pqr} = \log \beta_{pqr} \quad (1.10)$$

En consecuencia, contrariamente al caso clásico del

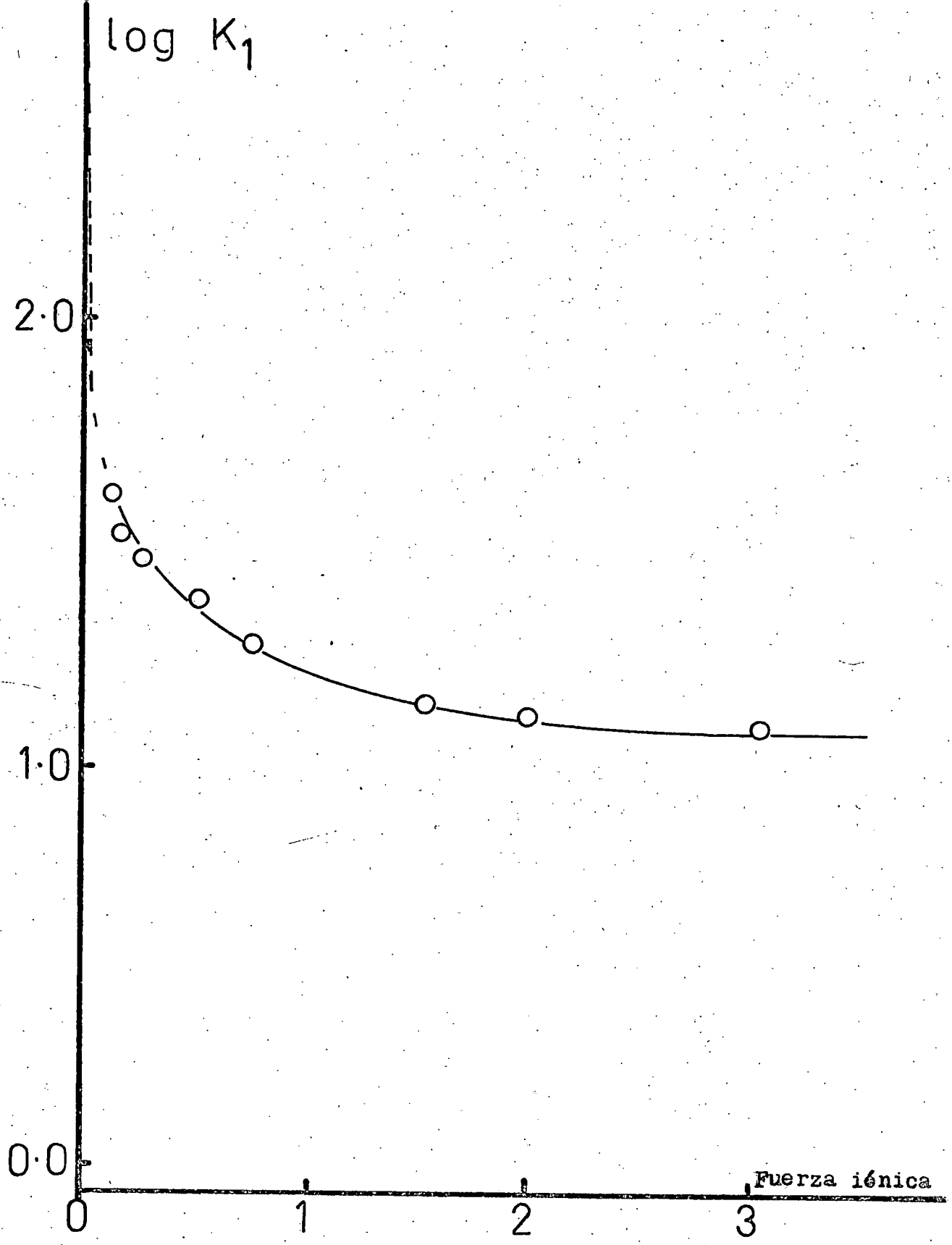


Figura 1.1 : Representación de la variación de la primera constante de ionización, K_1, del H_2SO_4 con la fuerza iónica,[6], tabla 56 en la escala tradicional de actividades.

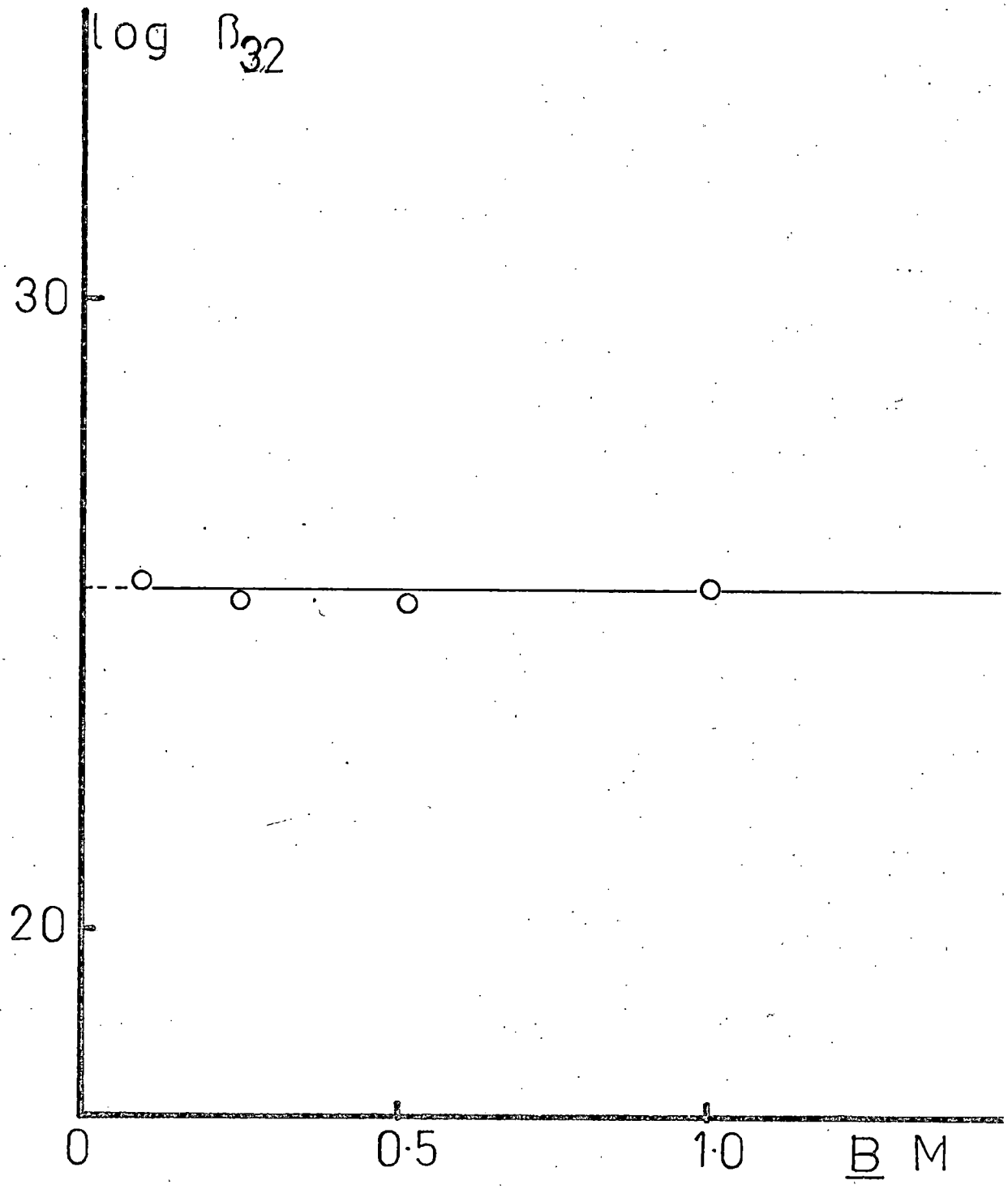


Figura 1.2 : Representación de la variación de la constante de equilibrio β_{32} con la concentración para la hidrólisis del Mn^{2+} en $(Na_2, Mn)SO_4$ 1.5 M[14], en la escala de actividades del medio iónico.

agua pura como disolvente, $\mathcal{H}_{pqr}$ puede considerarse como la constante termodinámica β_{pqr} en el medio iónico elegido como disolvente, en el presente trabajo KCl 3 M, y por tanto,

$$c_{pqr} = \beta_{pqr} \cdot a^p \, b^q \, c^r \qquad (1.11)$$

de aquí la ventaja de esta escala sobre la tradicional.

1.5 Balances de masas y calor

Si por definición de estados de referencia se hacen, arbitrariamente, iguales a cero las entalpías molares parciales de los reactivos y de los iones del medio en la disolución acuosa a 25 °C, entonces la entalpía para la formación de un mol de $A_pB_qC_r$, definida como, $\Delta H^o_{pqr} = \sum \Delta H^o$ (productos) $- \sum \Delta H^o$(reactivos) , se reduce a,

$$\Delta H^o_{pqr} = L_{pqr} \qquad (1.12)$$

donde L_{pqr} es el calor absorbido por el sistema para la

formación de un mol de complejo (p,q,r) a temperatura constante. En estas condiciones, en cualquier instante durante una valoración en la cual se añaden v ml de disolución T, de composición A_T, a v_o ml de disolución S de composición (A_o, B_o, C_o), las concentraciones totales (analíticas) A, B, C, de los reactivos, y el calor ΔQ desarrollado en cada adición, vienen dados por las ecuaciones,

$$\underline{A} = (v_o\ A_o + v\ A_T)\ /\ (v_o + v) \qquad (1.13)$$

$$\underline{B} = (v_o\ B_o)\ /\ (v_o + v) \qquad (1.14)$$

$$\underline{C} = (v_o\ C_o)\ /\ (v_o + v) \qquad (1.15)$$

$$\Delta Q = v \cdot \alpha_T + \sum L_{pqr}\ n'_{pqr} - \sum L_{pqr}\ n''_{pqr} \qquad (1.16)$$

donde las sumatorias representan el contenido calórico del sistema antes y después de la adición, α_T el calor de dilución por unidad de volumen de la disolución T, y n_{pqr} el número de moles del compuesto $A_pB_qC_r$.

Por otra parte, y teniendo en cuenta (1.11), los reactivos A, B, y C, deben satisfacer cada uno, respectivamente, los siguientes balances de masas,

$$\underline{A} = a + \sum\sum\sum p\,\beta_{pqr}\, a^p\, b^q\, c^r \qquad (1.17)$$

$$\underline{B} = b + \sum\sum\sum q\,\beta_{pqr}\, a^p\, b^q\, c^r \qquad (1.18)$$

$$\underline{C} = c + \sum\sum\sum c\,\beta_{pqr}\, a^p\, b^q\, c^r \qquad (1.19)$$

Se ha demostrado que en un medio iónico constante, de elevada concentración, las entalpias molares parciales pueden considerarse constantes,[15] y los calores de dilución, así como posibles desviaciones del comportamiento ideal, despreciables, con lo que (1.16) se transforma en,

$$\Delta Q = \sum l_{pqr}\, \Delta n_{pqr} \qquad (1.20)$$

donde $\Delta n_{pqr} = n'_{pqr} - n''_{pqr}$

A efectos del tratamiento de los datos, conviene resaltar que, tal como se plantea el balance de calor este debe llevar el signo con que se mide, es decir, positivo si se libera.

1.6 Método de medida y datos primarios

Como se mencionó en el parágrafo 1.3, el método calorimétrico directo es la técnica mas adecuada para la determinación de los efectos caloríficos asociados con la formación de complejos en disolución, ya que el método de obtención de estos parámetros por la variación de las constantes de equilibrio con la temperatura está sujeto a considerable incertidumbre.[16] Por este motivo, así como las constantes de equilibrio se determinan por medidas de fem a temperatura y medio iónico constantes, las entalpias de reacción correspondientes se deben determinar, en forma indepemdiente, por medidas del calor de reacción en idénticas condiciones.

En el Capítulo 2 de este trabajo se dan detalles del método de medida, y en los capítulos 2, 3 y 4, se presentan los datos primarios (v_e, H_e, B_e, C_e, A_T, v, ΔQ), su obtención, tratamiento en base a los modelos propuestos , y la discusión de los resultados obtenidos.

1.7 Tratamiento de los datos

En general, cuando se estudia un sistema por calorimetria ya se dispone de un modelo de NK complejos,

$$(p, q, r, \beta_{pqr})_{NK} \qquad (1.21)$$

casi siempre a partir de medidas de fem, bien ajustado, con lo que el cálculo de las entalpias molares parciales L_{pqr} puede realizarse convenientemente por métodos gráficos.[17] Sin embargo, en sistemas complicados, y especialmente como método para refinar parámetros, conviene utilizar sistemas para minimizar apropiados tal como el método de mínimos cuadrados.[18] LETAGROP-KALLE[19] fue diseñado a tales efectos.

En general, el problema estriba en encontrar los valores de L_{pqr} que proporcionen el mejor ajuste a través de las ecuaciones (1.13) y (1.17), (1.14) y (1.18), (1.15) y (1.19), y (1.16). Naturalmente que para esto es necesario escoger un criterio apropiado.[5] Por ejemplo, y así se llevó a cabo en el presente trabajo, se puede emplear la función,

$$Q^{*}(\underline{A}, \underline{B}, \underline{C}, (p, q, r, \beta_{pqr})_{NK}, (L_{pqr})_{NK}) \qquad (1.22)$$

y usar como criterio que sea mínima la función,

$$U = \sum (\Delta Q - \Delta Q^{*})^2 = \sum (DQ)^2 \qquad (1.23)$$

Puesto que U se puede considerar una función de las

constantes β_{pqr} y L_{pqr}, y de ciertos parámetros de errores sistemáticos KS en A_o, B_o, C_o, etc.,

$$U\left((\beta_{pqr})_{NK}, (L_{pqr})_{NK}, (KS)_{NKS} \right) \qquad (1.24)$$

manteniendo invariantes las constantes de equilibrio si el modelo disponible estuviera bien ajustado, ó variándolas adecuada y sistemáticamente, así como algunos de los NKS parámetros de determinados errores KS, en caso contrario, podriamos encontrar el modelo ampliado,

$$\left((p, q, r, \beta_{pqr}, L_{pqr})_{NK}, (KS)_{NKS} \right) \qquad (1.25)$$

que haga mínimo (1.24) ó bién la dispersión,[20]

$$\sigma(\Delta Q) = \left(U/(n - NK) \right)^{1/2} \qquad (1.26)$$

siendo n el número de datos experimentales.

1.8 Bibliografía

1 R. M. Garrels y Ch. L. Christ, "Solutions, Minerals, and Equilibrium", Harper, Nueva York (1965)

2 M. Calvin, "Chemical Evolutions", University Press, Oxford (1969)

3 N. M. Hughes, "The Inorganic Chemistry of Biological Process", John Wiley & Son, Londres (1972)

4 J. E. Falk, "Porphyrins and Metal of Porphyrins", Elsevier, Nueva York (1964)

5 F. Brito, "Hidrólisis de iones metálicos", Facultad de Ciencias, U.C.V., Caracas (1971)

6 L. G. Sillen y A. E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", The Chemical Society, Publicación Especial Nº 17, Londres (1964)

7 K. Schlyter, Trans. of the Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia, 132 (1959)

8 Jordans, Records of Chemical Progress, 19, 193 (1959)

9 D. A. Johnson, "Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry", Cambridge University Press, (1968)

10 S. J. Aschroft y C. Mortimer, "Thermochemistry of Transitions Metal Complexes", Academic Press, Londres (1970)

11 G. Biedermann y L. G. Sillen, Arkiv Kemi, 5, 425 (1952)

12 L. G. Sillen, "Master Variables and Activity Scales", Advances in Chemistry Series, 67(3), 45 (1967)

13 J. Owen y L. King, J. Am. Chem. Soc., 65, 1612 (1943)

14 S. Fontana y F. Brito, Inorg. Chim. Acta, 2, 179 (1968)

15 K. Schlyter, Trans. of the Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia, 152 (1960)

17 J. Ascanio y F. Brito, Anales de Quim., (Madrid), 13, 385, (1959)

18 M. Ingri y L. G. Sillen, Arkiv Kemi, 23 , 97 (1964)

19 R. Arnek, Ibidem, 32 , 81 (1970)

20 Zurmuhl, "Matematica aplicada para Ingenieros y Físicos", Traducción de la 3ª Edición Alemana, Editorial Labor, Barcelona (1964)

C A P I T U L O 2 CONSTRUCCION DE UN CALORIMETRO

2.1 Calorimetría 19

2.2 Calorímetro 20

2.3 Sistema de inyección 22

2.4 Sistema de calibrado eléctrico 22

2.5 Sistema de medida y registro de la temperatura 24

2.6 Calibrado eléctrico 26

2.7 Calibrado químico 32

2.8 Test calorimétrico: $CrO_4^{=}$ - H^+(KCl 3M, 25 ºC) 34

2.9 Bibliografía 45

CONSTRUCCION DE UN CALORIMETRO

2.1 Calorimetria

Hasta el momento la forma mas conveniente de llevar a cabo la medida de las entalpias de reacción por el método calorimétrico, en el presente caso a partir de la determinación de la cantidad de calor involucrada en las reacciones químicas en disolución, consiste en medir las variaciones de temperatura durante la valoración de un reactivo frente a otro en calorímetros especiales construidos a este propósito ya que, esto, permite cubrir un amplio intervalo de concentraciones.

La necesidad de obtener medidas de gran precisión en sistemas que implican pequeños efectos caloríficos, ha provocado el desarrollo de técnicas de medida a nivel semi- y micro-calorimétrico.[1,2]

En este capítulo se describe la construcción, características, funcionamiento y comportamiento, del calorímetro isoperibólico[3] con entorno isotérmico utilizado en el presente trabajo.

2.2 Calorímetro

En su construcción se trató de unificar los detalles de calorímetros anteriores,[4,5,6,7] que parecieron los mas apropiados para nuestros propósitos, al mismo tiempo que se introdujeron algunas modificaciones.

Consta, (Figura 2.1) de un cilindro metálico hueco de tapa ajustable, a la que se fija, mediante tuerca, una celda de reacción ó vaso calorimétrico, de vidrio, de 250 ml de capacidad. A través de la tapa la celda va provista de los siguientes elementos:

- Un agitador, 1 , de PVC, accionado por un motor síncrono (Sandblond & Stone) de 375 rpm.
- Una resistencia de platino, 2 , que forma parte del sistema de calibrado eléctrico.
- Un receptáculo, que termina en una cápsula de oro, 3 , llene de aceite. En el se introduce el termister que forma parte del sistema de medida de la temperatura.
- Un dispositivo para enfriar, 4 , que consiste en una trampa de vidrio cerrada por una válvula de Bunsen. En su interior se evapora eter insuflando aire por medio de una pequeña bomba peristáltica.

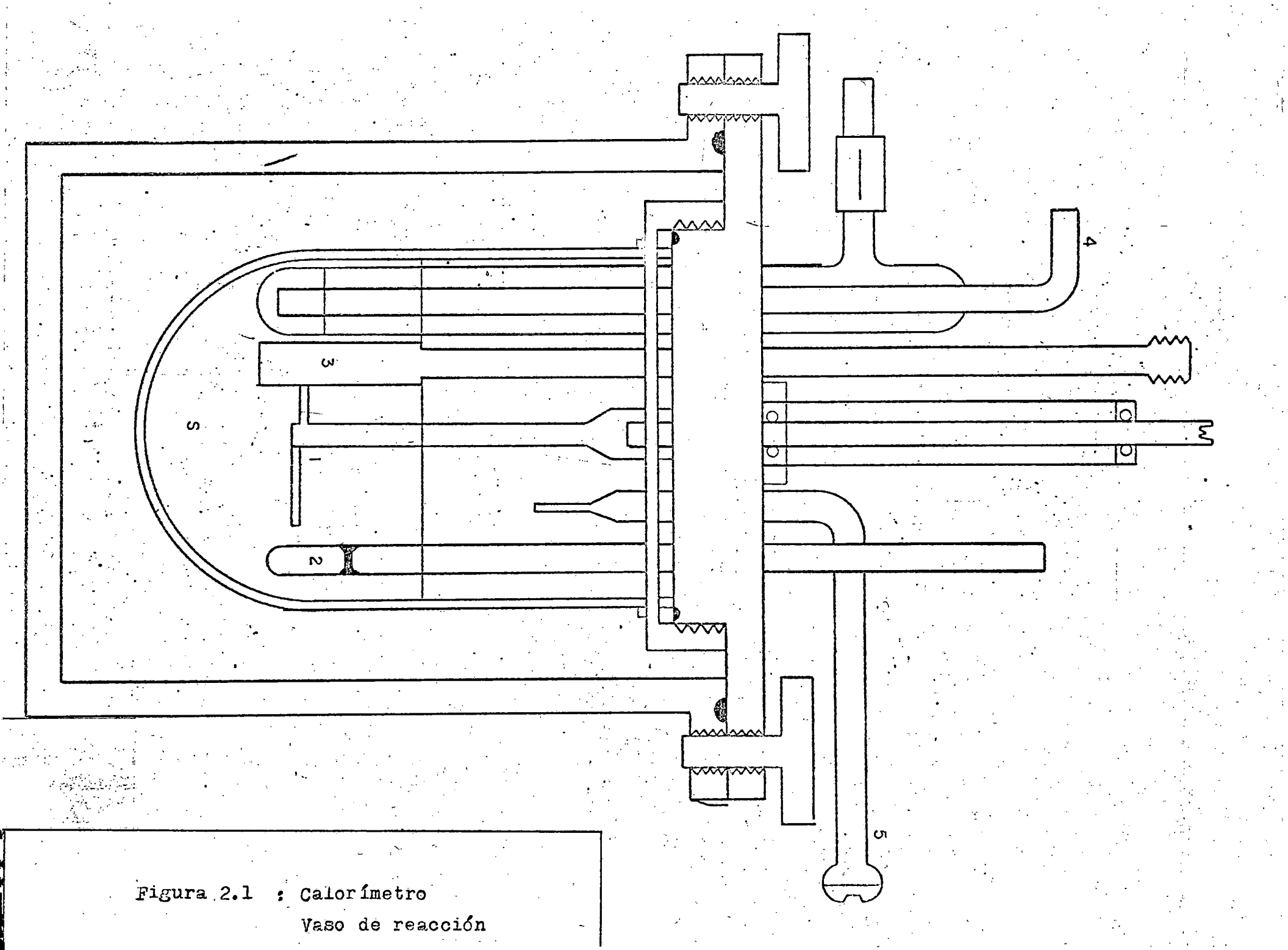


Figura 2.1 : Calorímetro
Vaso de reacción

La tapa, además, va provista de agujeros que permiten la entrada de gases para trabajos especiales, y la punta de bureta, 5 , en que termina el sistema de inyección.

El calorímetro se halla instalado en una habitación cuya temperatura se mantiene a 25.0 ± 0.1 °C.

Una vez lleno el calorímetro con la disolución S de uno de los reactivos, y conectado el sistema de inyección que contiene la otra disolución T , se procede a sumergirlo en un termostato de agua, (Figura 2.2), que está constituido por un depósito de acero inoxidable de dobles paredes, 1 y 2 , entre las que se ha colocado lana de vidrio como material aislante , 3 . La temperatura del termostato se mantiene a 25.000 ± 0.001 °C aprovechando para su refrigeración el frio producido por la evaporación del agua, cuyo nivel se mantiene constante, 4 , y como fuente de calor una resistencia, 5 , de 850 vatios, controlada por un termoregulador proporcional, 6 , (Yellow Springs Inst. Modelo 72).

Antes de comenzar el calibrado ó una valoración se esperó, para alcanzar el equilibrio térmico, por lo menos de dos a cinco horas.

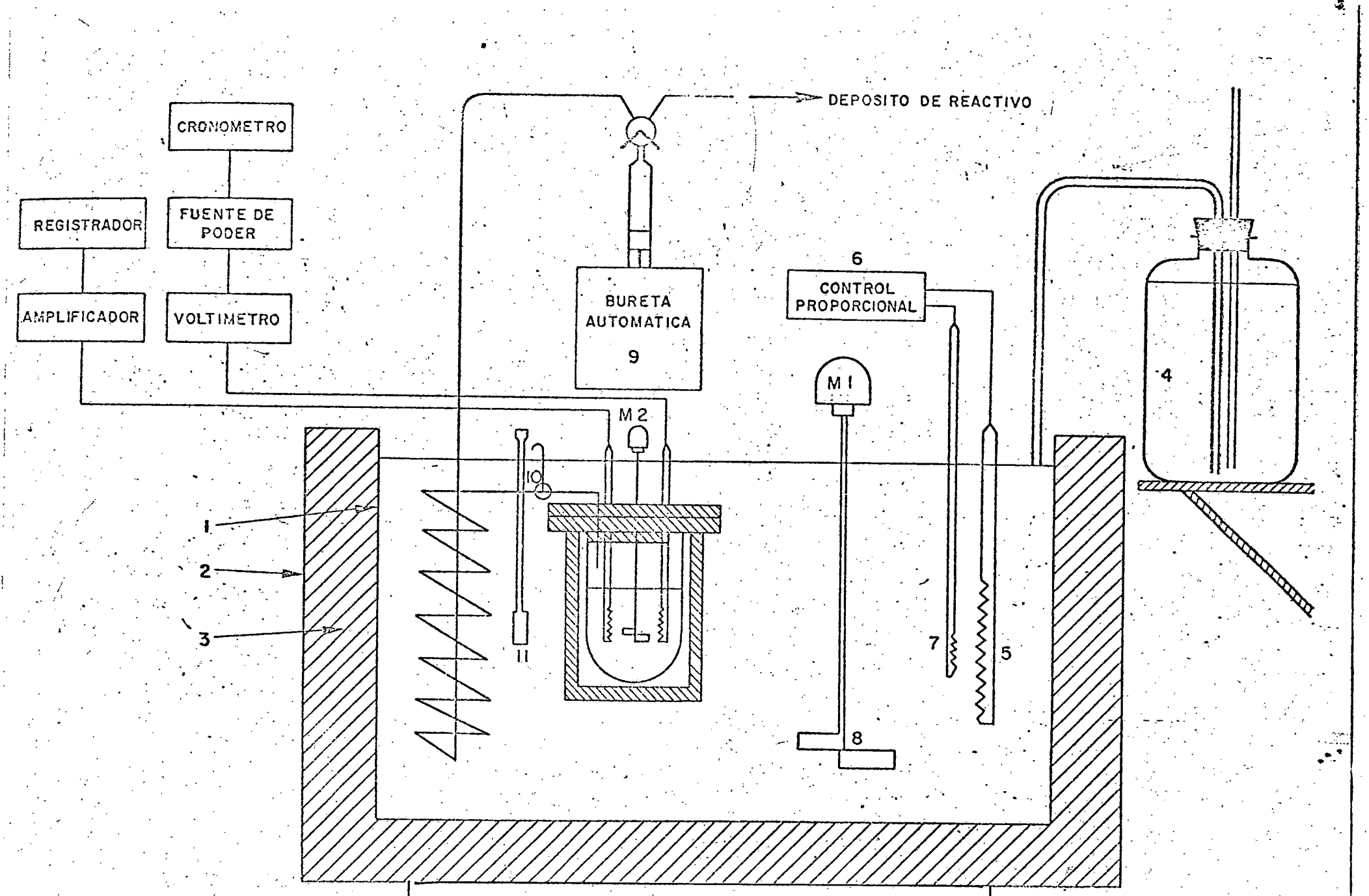


Figura 2.2 : Calorímetro;
Esquema general

2.3 Sistema de inyección

La valoración de la disolución S se llevó a cabo inyectando T por medio de una bureta automática (Metrhom E-415), 9 , (Figura 2.2), conectada al calorímetro a través de un tubo de vidrio de 4 mm de diámetro. Este tubo tiene una sección en espiral, con capacidad para 50 ml, que va sumergido en el baño de agua.

Durante el tiempo esperado para alcanzar el equilibrio térmico, la llave, 10 , se mantiene abierta hacia la punta que permite drenar la disolución T .

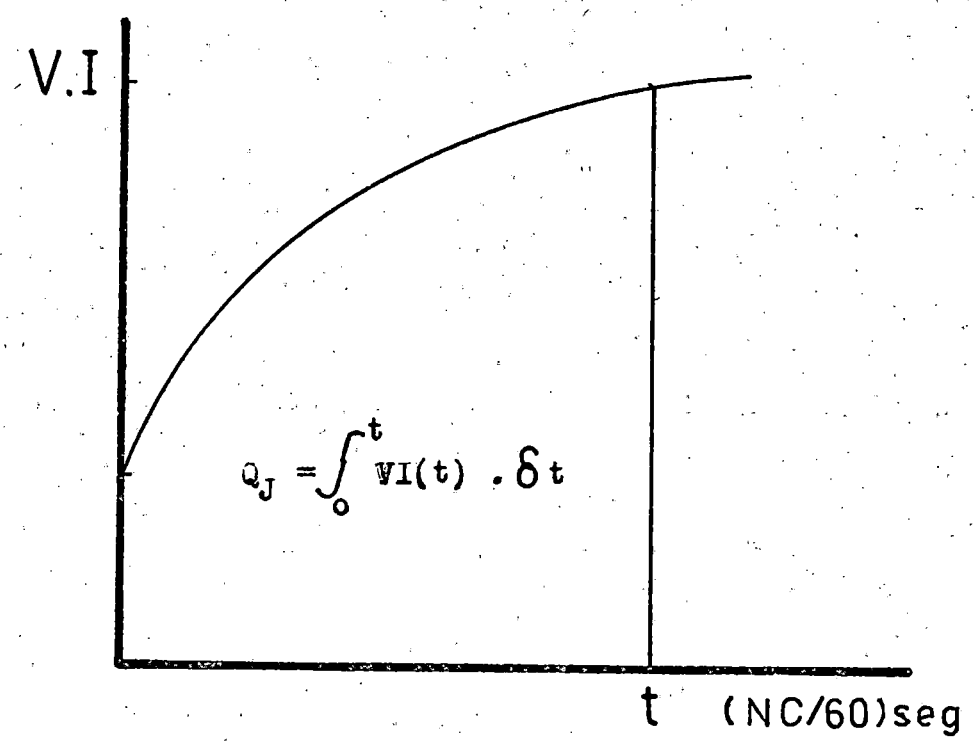
2.4 Sistema de calibrado eléctrico

Generalmente, el calibrado eléctrico se efectua generando por efecto joule una cantidad de calor, $Q = I^2R\ t$, medida lo mas exactamente posible. Para ello se utilizan materiales, como la manganina, cuya resistencia, R , varía poco con la temperatura, y fuentes de potencial de voltaje, V , constante. De esa manera se consigue que, durante el tiempo que se genera calor, la intensidad, $I\ (= V\ R^{-1})$, se mantenga constante con lo que Q se evalúa facilmente.

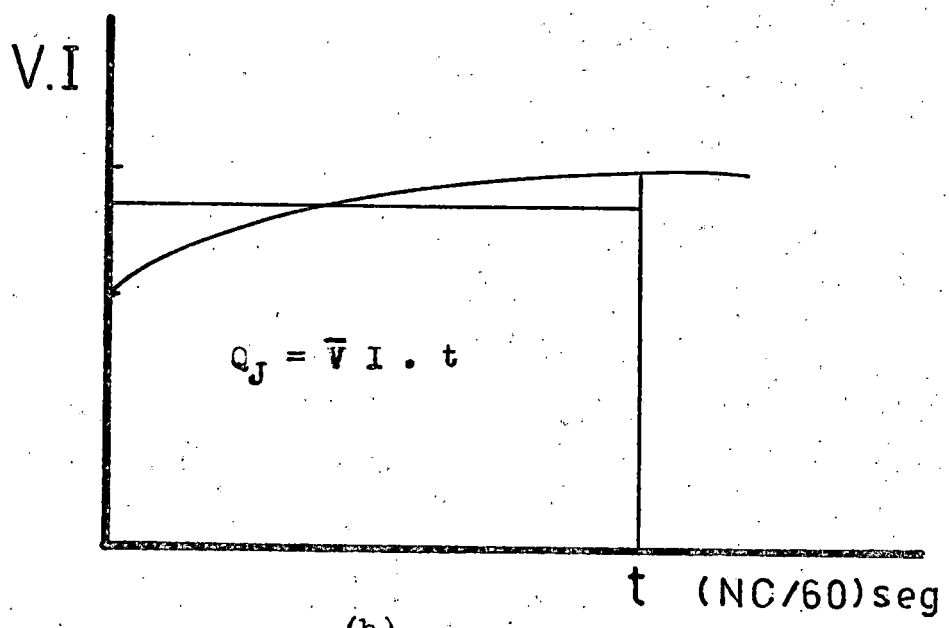
Nosotros hemos preferido, a objeto de dar mayor versa

tilidad, utilizar resistencias construidas con hilo de platino aunque su valor, $R = R_0(1 + \alpha\, t\,^{o}C)$, cambia con la temperatura, y operar con fuentes de potencial de intensidad, I, constante. De esta forma, el calor generado por efecto joule, Q_J, viene dado por el área bajo la curva VI(t), (Figura 2.3a), barrida durante el tiempo t, utilizando para su cálculo un integrador analógico. Los resultados mostraron que, si el flujo de calor con que se opera es pequeño, es decir, para bajas intensidades de corriente, $I < 50$ mA, el potencial, V, se mantiene constante durante la producción del efecto joule. En consecuencia VI se mantiene constante y la situación es similar al caso tradicional. Para intensidades $50\ mA < I < 100\ mA$, el potencial crece lentamemte en cuyas condiciones, si no se dispone de un integrador, se pueden tomar muestras de V cada 10 seg., aproximadamente, y usar como valor para el cáculo de Q_J la media arítmética $\bar{V}$, (Figura 2.3b). En nuestro caso el calibrado eléctrico se efectuó generando una cantidad de calor $Q_J = 0.2390\ \bar{V}I\ t$ cal., utilizando una resistencia de platino (Degussa W 85 K I, 100 Ω, 0 °C) y corriente contínua de intensidad, I, constante, proveniente de una fuente de potencial capaz de proporcionar hasta 100 mA con una precisión superior al 0.02 %.

La caida de potencial V, a través de la resistencia de calibración, se midió con un potenciómetro digital (Hewlett - Packard, 3460 A).



(a)



(b)

Figura 2.3 a,b : Cálculo de Q_J cuando se opera con resistencias, R , variables con la temperatura, y fuentes de potencial de intensidad, I , constantes.

NC ; número de ciclos

$\bar{V}$; media del potencial

La intensidad de corriente, I , se calculó de la caida de potencial a través de una resistencia patrón (Leeds & Northrup 4025 V , 10 Ω) montada en serie con la resistencia de calibración.

El tiempo, t , se midió con un contador de ciclos (Nuclear Chicago, Modelo 8775) sincronizado con el circuito anterior.

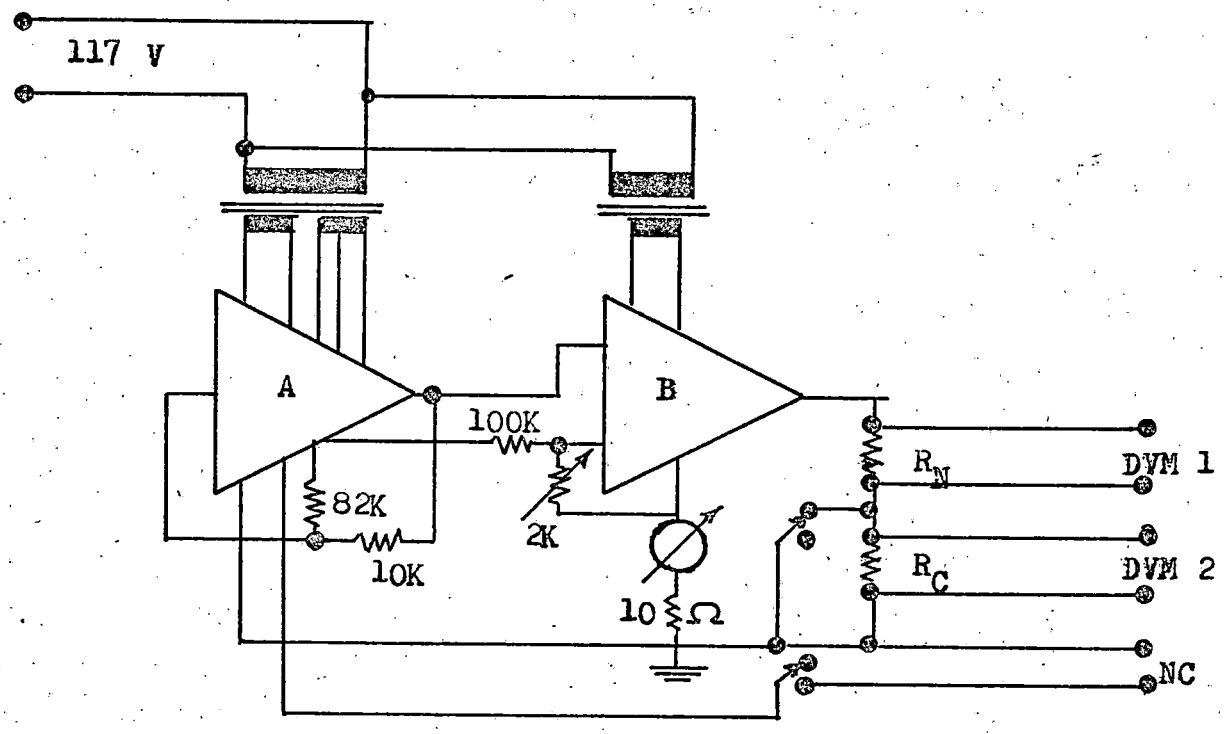
La Figura 2.3, muestra un esquema eléctrico simplificado.

2.5 Sistema de medida y registro de la temperatura

Las variaciones de la temperatura se midieron con un termistor (Veco A 60, 2000 Ω , 25 ºC) que forma parte de un puente de corriente contínua, tipo Wheatstone modificado, alimentado por una pila alcalina de 1.5 voltios. La señal que sale del termistor es amplificada por un amplificador operacional (Digital Equipment Corporation A 207, Serie A), y finalmente adaptada a la impedancia de entrada del registrador de papel (Kipp & Zonen, Modelo BD 123-661 E).

La Figura 2.4, muestra un esquema eléctrico simplificado.

La forma de operar es la siguiente: después del perio



A ; fuente de potencial constante

B ; fuente de intensidad constante

R_C; resistencia de calibración

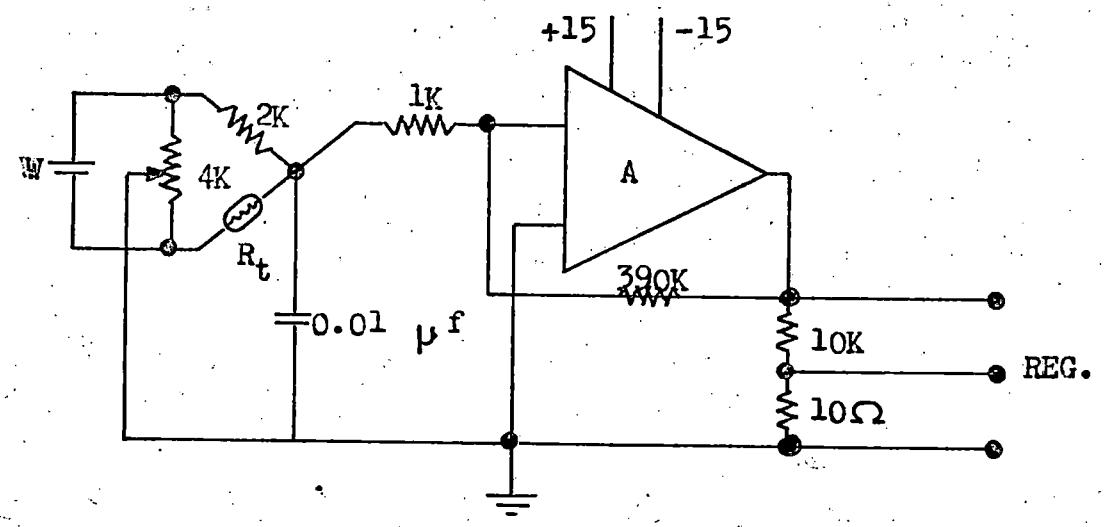
R_N; resistencia patrón

DVM 1 ; voltímetro digital

DVM 2 ; voltímetro digital

NC ; contador de ciclos

Figura 2.3 : Esquema eléctrico simplificado del sistema de calibrado.



W ; pila alcalina, 1.5 Volt.

R_t; termistor, 2000 Ω

A ; amplificador operacional

REG. ; registrador de papel

Figura 2.4 : Esquema eléctrico simplificado del sistema de medida y registro de la temperatura.

de de equilibrio térmico se introduce el termistor en el receptáculo 4 ,(Figura 2.2), análogo a 3 ,(Figura 2.1), de tal manera que llegue al nivel medio de la cápsula de oro. De esta manera se registra una línea base $\overline{LB}$,(Figura 2.5, a, b), que fija la posición correspondiente a 25.000 ± 0.001 °C, que se toma como referencia para medir los efectos caloríficos. A continuación se introduce el termistor en el receptáculo 3 ,(Figura 2.1), tomando las mismas precauciones anteriores, y se pone en marcha el motor de agitación M2 , (Figura 2.2).

La agitación, el efecto joule del termistor, y la posible pérdida de calor, crean un efecto térmico que se traduce en el registro en líneas de pendiente constante $\overline{AB}$ y $\overline{FG}$.

En el instante en que el índice del registrador cruza la referencia se provoca el efecto calorífico, químico ó eléctrico, que es registrado según la línea BF .Esto supone un desplazamiento $\overline{IF}$ $(=\delta + \delta_0)$, distancia horizontal entre los puntos B y F situados, respectivamente, inmediatamente antes de producirse el efecto calorífico o inmediatamente después de cesar su influencia; δ es el desplazamiento neto producido por el efecto calorífico, y δ_0 el que hubiera tenido lugar en caso de no provocarse éste.

A continuación se enfría el vaso calorimétrico median

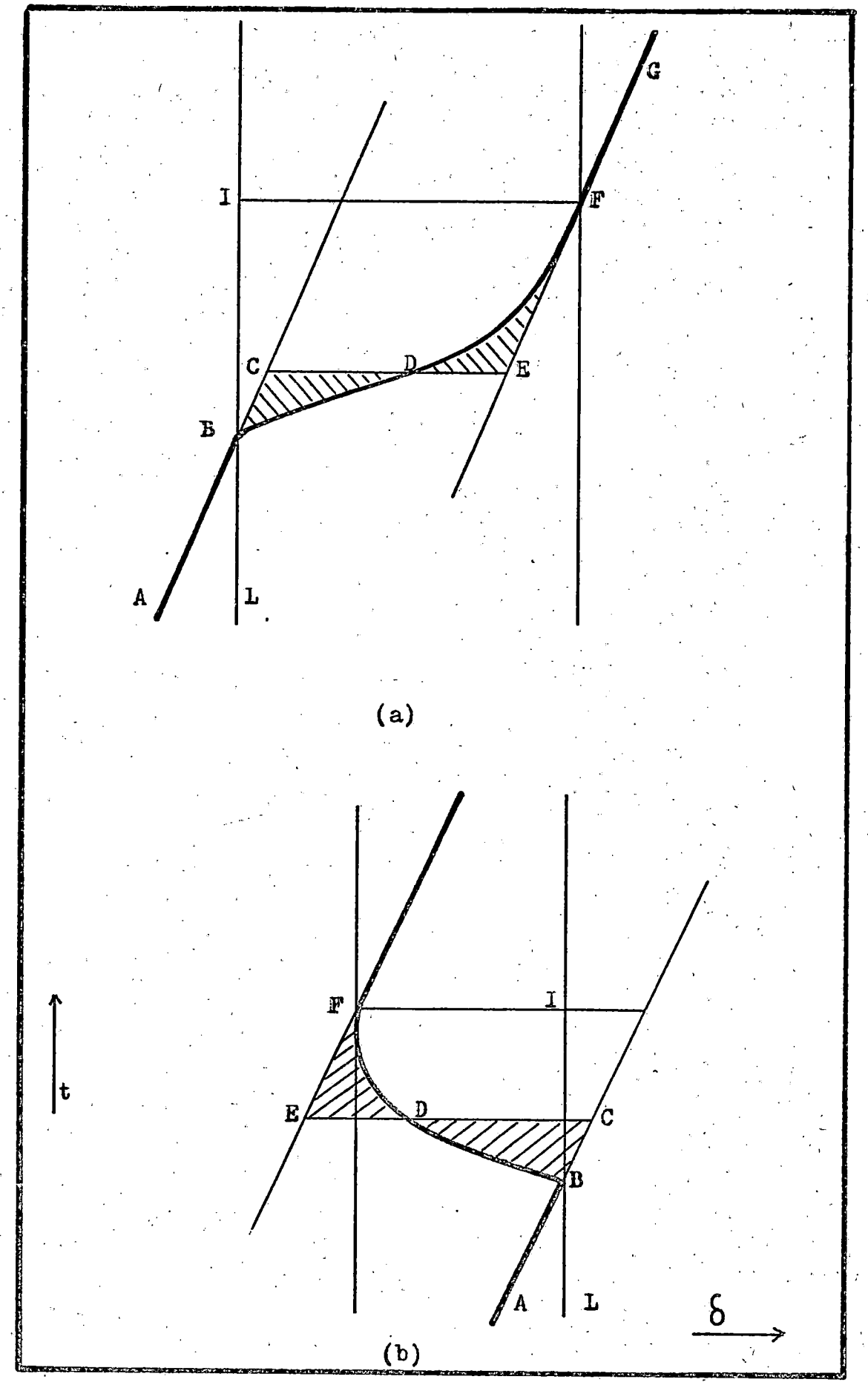


Figura 2.5 a , b : Registros de efectos caloríficos

te el dispositivo 4 , (Figura 2.1), hasta una temperatura ligeramente inferior a la de referencia, si el efecto calorífico supone liberación de calor, (Figura 2.5 a), ó se espera su recuperación si se ha producido absorción de calor (Figura 2.5 b). El proceso se repite sucesivamente.

Cuando los tramos rectos antes y después del efecto calorífico no tienen la misma pendiente, lo cual va asociado, generalmente, al cambio de volumen de la disolución S, hemos encontrado que la mejor medida de δ (= $\overline{CE}$), se obtiene cuando las áreas rayadas BCD y BDF son equivalentes.

2.6 Calibrado eléctrico

En cualquier instante, durante el calibrado, debe cumplirse el balance de calor,

$$Q = Q_J + Q_A + Q_b - Q_P \qquad (2.1)$$

Q , Calor acumulado en el vaso calorimétrico

Q_J , Calor producido por efecto joule

Q_A , Calor generado por agitación

Q_t , Efecto joule del termistor

Q_P , Calor perdido

además, por definición,

$$Q = (C + \rho c v_{tot}) \phi \qquad (2.2)$$

C , Capacidad calorífica media, aparente, del calorímetro

ρ ,(c) , densidad, (calor específico) de la disolución S

v_{tot}, volumen inicial de disolución S

v , volumen añadido de disolución T

ϕ , diferencia de temperatura final é inicial

y teniendo en cuenta que los desplazamientos registrados son proporcionales a ϕ ,

$$\delta + \delta_o = k \phi \qquad (2.3)$$

Puede escribirse,

$$Q = (C + \rho c\, v_{tot})\, k^{-1}\, \delta + (C + \rho c\, v_{tot})\, k^{-1}\, \delta_o \qquad (2.4)$$

Cuando, $Q_J = 0$, $\delta = 0$, es decir,

$$(C + \rho c\, v_{tot})\, k^{-1}\, \delta_o = Q_a + Q_t - Q_p^o \qquad (2.5)$$

donde Q_p^o es el calor perdido en estas condiciones.

Combinando las ecuaciones (2.1). (2.4), y (2.5), se tiene,

$$Q_J = (Q_p - Q_p^o) + (C\, k^{-1} + \rho c\, k^{-1}\, v_{tot})\, \delta \qquad (2.6)$$

Por otra parte, como en la práctica la diferencia de temperatura final e inicial es muy pequeña, se puede hacer, sin cometer gran error,

$Q_p = Q_p^o$, es decir $Q_p - Q_p^o = 0$, con lo que (2.6) toma la forma,

$$\frac{Q_J}{\delta} = K + \gamma \cdot v_{tot} \qquad (2.7)$$

siendo, $K = C\, k^{-1}$ y $\gamma = \rho c\, k^{-1}$

La Tabla 2.1 , muestra los resultados del calibrado eléctrico obtenido durante el calibrado químico, y las Tabla 2.2 y Tabla 2.3, sendos calibrados eléctricos en distintas escalas de sensibilidad, s , del registrador.

Tabla 2.1

S KOH 0.1000 M

T HCl 0.5004 M

v_o 100.09 ml

s 2.5 mV

v_{tot}	I Amp	V volt	60 t seg	Q cal	δ mm
100.09	0.08512	9.466	2007	6.442	84.0
102.09	0.08515	9.468	4013	12.886	164.2
104.10	0.08507	9.463	4003	12.836	160.8
108.10	0.08517	9.476	3017	9.699	117.0
110.10	0.08519	9.475	4011	12.897	152.5
114.10	0.08513	9.466	3950	12.680	145.2
120.09	0.08532	9.487	4006	12.917	140.8

$$V = (7.66 \pm 0.02) \, 10^{-4}$$

Tabla 2.2

v_e 100.09 ml

$\underline{s}$ 0.5 mV

v_{tot}	I Amp	V volt	60 t seg	Q cal	δ mm
100.09	0.05001	5.517	509	0.559	33.5
	0.05004	5.521	1004	1.105	66.5
	0.05000	5.516	1539	1.691	101.0
	0.05004	5.520	2167	2.384	143.5
120.10	0.05004	5.520	508	0.559	28.0
	0.05006	5.525	1004	1.106	55.5
	0.05005	5.523	1787	1.968	98.0
	0.05004	5.521	2180	2.399	120.0
140.10	0.05005	5.522	504	0.555	23.5
	0.05005	5.523	1008	1.110	46.5
	0.05005	5.523	1806	1.989	85.0
	0.05004	5.520	2479	2.728	116.5
160.10	0.05004	5.520	508	0.559	21.0
	0.05004	5.519	1015	1.117	41.5
	0.05004	5.519	2005	2.206	83.0
	0.05004	5.521	2508	2.760	103.5

$$\gamma = (1.67 \pm 0.01) 10^{-4}$$

Tabla 2.3

v_o 100.09 ml

$\underline{s}$ 0.25 mV

v_{tot}	I Amp	V volt	60 t seg	Q cal	δ mm
100.09	0.02026	2.226	1009	0.181	22.0
	0.05001	5.520	245	0.279	34.5
	0.04997	5.513	460	0.503	61.5
	0.05004	5.520	1006	1.107	145.0
120.10	0.02024	2.224	1012	0.181	19.0
	0.05010	5.526	504	0.556	56.5
	0.05000	5.514	1023	1.123	118.0
	0.05006	5.522	1453	1.599	162.5
140.10	0.02026	2.225	1004	0.180	16.0
	0.05004	5.522	507	0.558	48.5
	0.05005	5.522	1008	1.110	97.5
	0.05005	5.522	1508	1.660	146.0
180.1	0.02026	2.226	2011	0.361	24.5
	0.05002	5.516	962	1.057	72.5
	0.06998	7.751	707	1.528	107.0

$$\gamma = (0.81 \pm 0.01) \, 10^{-4}$$

Cuando se traza $\frac{Q_J}{\delta}$ frente a v_{tot}, (Figura 2.6), se obtienen rectas que pasan por el origen de coordenadas, lo que parece indicar que K es despreciable. En consecuencia el comportamiento del calorímetro obedece a la ecuación,

$$Q_J = \gamma \cdot v_{tot} \cdot \delta \qquad (2.8)$$

Si el volumen de la disolución S se mantiene constante, v_{tot}(= constante), (2.7) puede escribirse,

$$Q_J = \lambda \cdot \delta \qquad (2.9)$$

siendo $\lambda = K + \gamma \cdot v_{tot}$

Cuando se traza Q_J frente a δ, (Figura 2.7 y Figura 2.8), se obtienen rectas que pasan por el origen de coordenadas y de pendiente, π (= $\gamma \cdot v_{tot}$) que supone nueva evidencia de que K es despreciable.

2.7 Calibrado químico

La Tabla 2.4 muestra los resultados de la valoración de KOH 0.1000 M, con HCl 0.5004 M. El calor ΔQ desarro

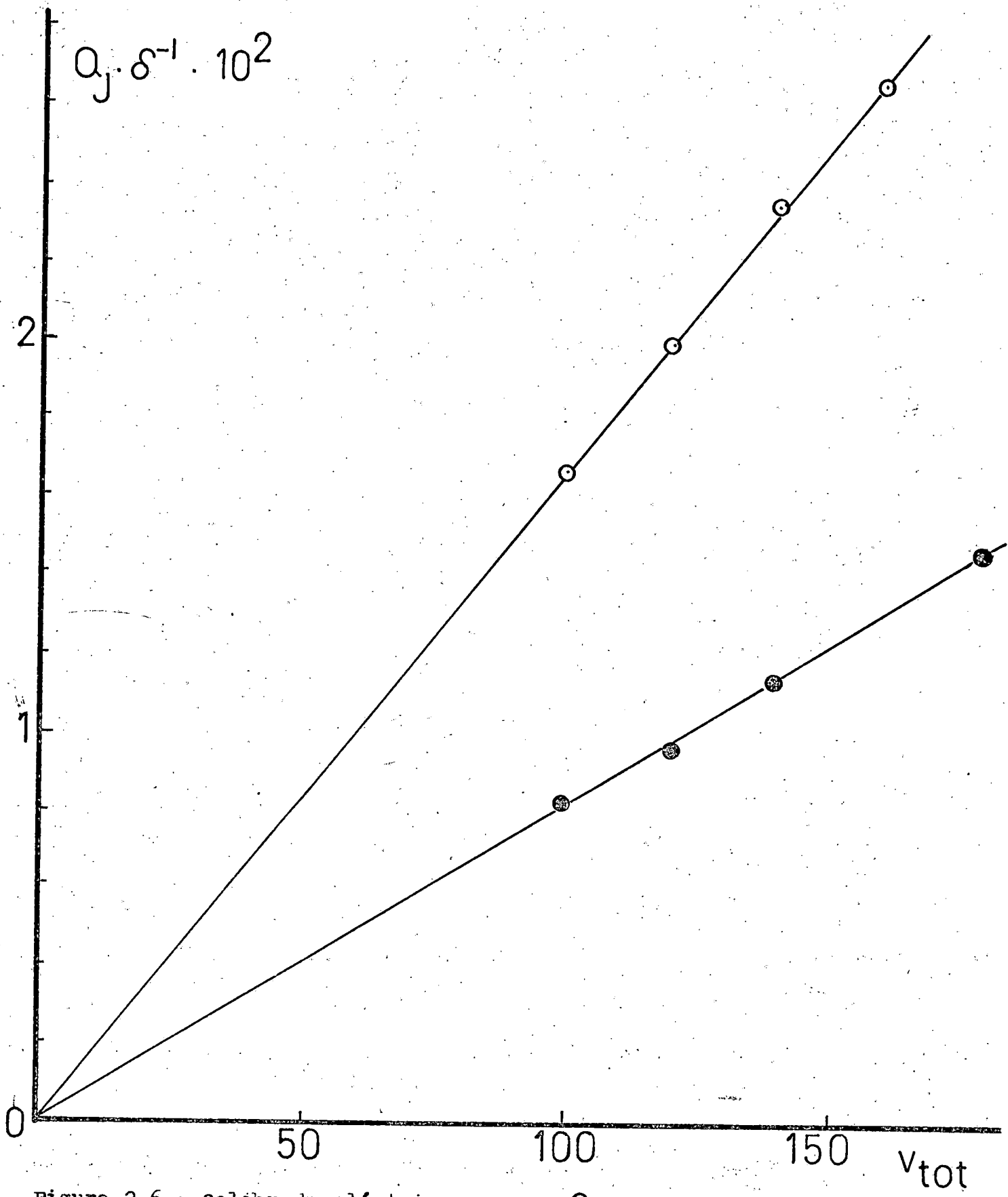


Figura 2.6 : Calibrado eléctrico.

○ datos Tabla 2.2

● datos Tabla 2.3

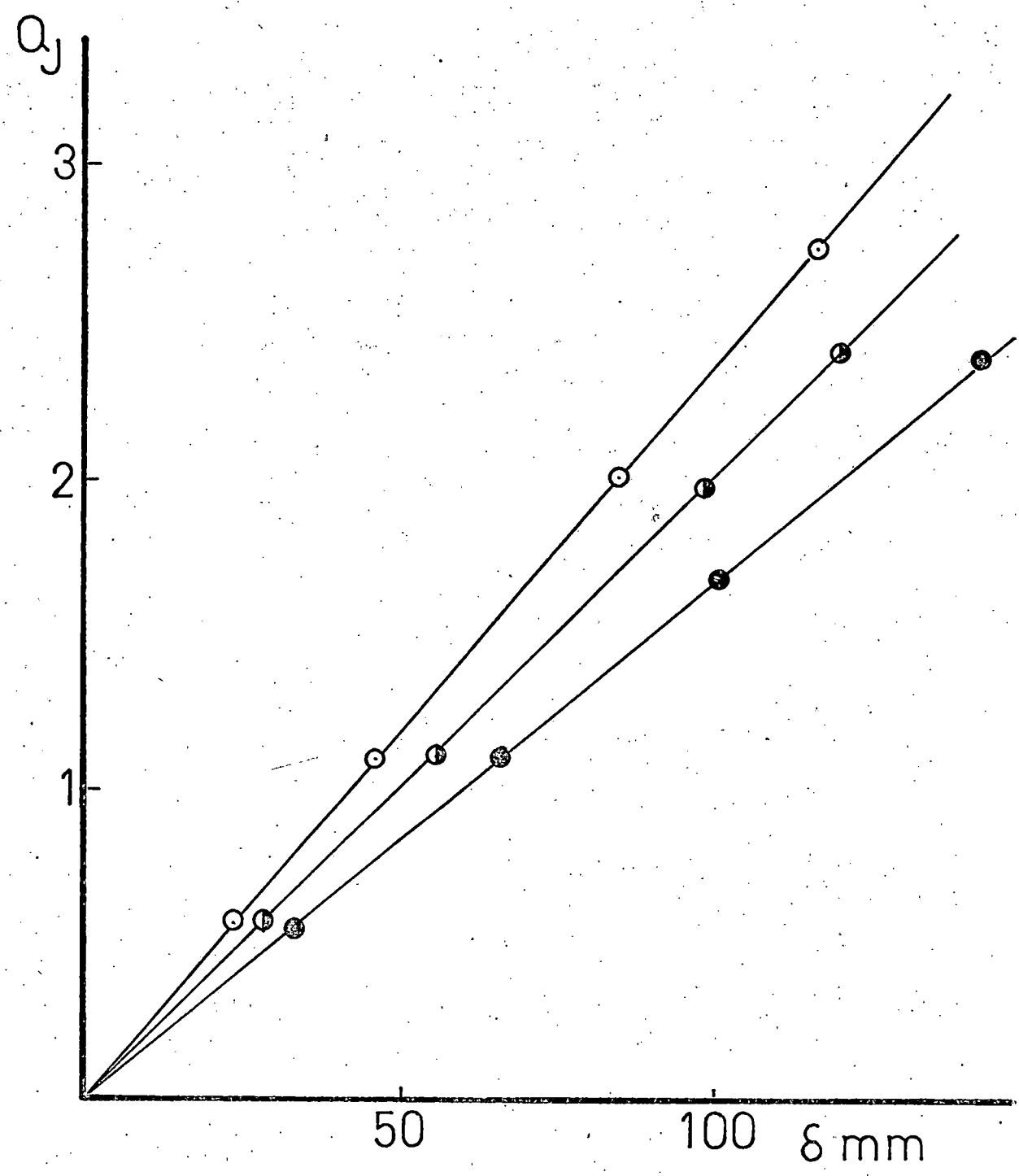


Figura 2.7 : Calibrado eléctrico. Representación de Q_J frente a δ a volumen constante.

● v 100 ml

◐ v 120 "

○ v 140 "

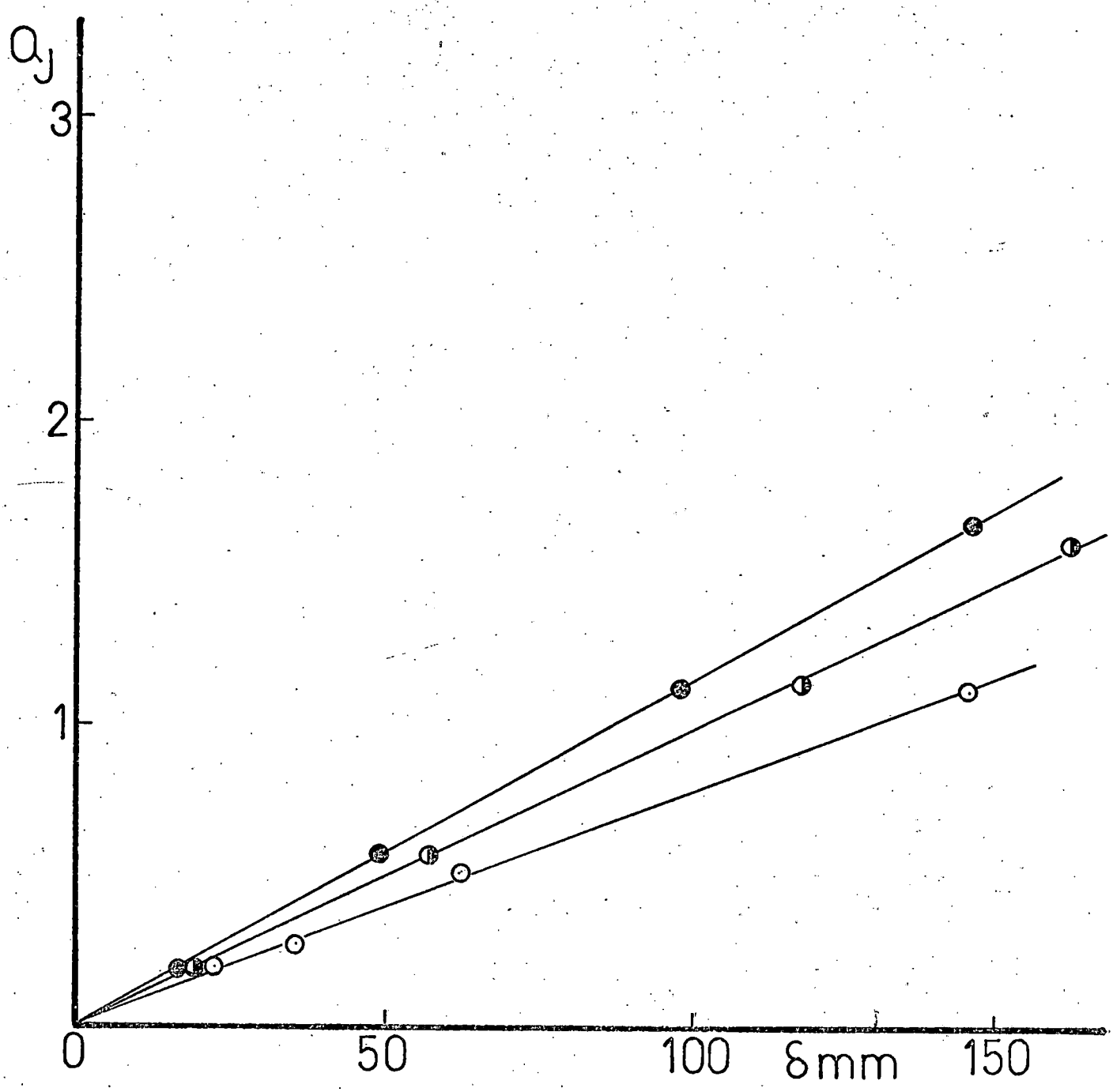


Figura 2.8 : Calibrado eléctrico. Representación de Q_J frente a δ a volumen constante.

○ v 100 ml

◐ v 120 "

● v 140 "

llado en cada adición fué calculado a partir de la ecuación (2.8)

Tabla 2.4

S KOH 0.1000 M

T HCl 0.5004 M

v_o 100.09 ml

s 2.5 mV

v	v_{tot}	δ mm	Δ Q cal	ΔH Kcal. mol^{-1}
2.00	102.09	175.0	13.68	13.67
4.01	104.10	172.2	13.73	13.65
6.02	106.11	168.1	13.67	13.59
8.01	108.10	164.8	13.65	13.70
10.01	110.10	162.3	13.69	13.67
12.01	112.01	159.7	13.71	13.70
14.01	114.01	157.0	13.72	13.71
16.01	116.01	154.0	13.70	13.68
18.01	118.01	151.2	13.68	13.67

El calor de neutralización a dilución infinita ΔH_{∞} ,

$$HCl,\infty\ H_2O + KOH,\infty\ H_2O \longrightarrow KCl,\infty\ H_2O$$

puede calcularse del calor de reacción medido y de los calores de dilución de HCl, KOH, y KCl, conocidos.[8]

El valor estimado $\Delta H_\infty = -13.33$ Kcal. mol^{-1} concuerda muy bien con lo citado en la bibliografía.[5]

Quiero hacer énfasis en la conveniencia de efectuar varias calibraciones a lo largo de una valoración, siempre que sea posible, de tal manera que el calor generado por efecto joule sea aproximadamente igual al liberado en cada adición.

2.8 Test calorimétrico: CrO_4^{2-} (KCl 3M, 25 ºC)

Las reacciones de acidificación de cromatos,

$$p\ H^+ + q\ CrO_4^{2-} \rightleftharpoons H_p(CrO_4)_q^{p-2q} \qquad (2.10)$$

habian sido recién estudiadas,[9,10] en el mismo laboratorio, en KCl 3M y 25 ºC.

Aun cuando no hay evidencia acerca de la composición de las disoluciones ácidas de cromatos en la zona $Z > 1$, (Z = número medio de H^+ ligados por mol de $CrO_4^=$), está bien claro que en el intervalo $1 > Z > 0$, es decir $3 < pH < 9$, solo existen los iones $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^=$, y $CrO_4^=$.

Los datos, (Figura 2.9 , Figura 2.10 , y Figura 2.11), fueron interpretados suponiendo las siguientes reacciones y mecanismos,

$$CrO_4^= + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^- \qquad (2.11)$$

$$2\ HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^= + H_2O \qquad (2.12)$$

Los resultados aparecen resumidos en la Tabla 2.5

Tabla 2.5

$\overleftarrow{k}_{22}$		0.14 ± 0.01	0.109 ± 0.008
$\overrightarrow{k}_{22}$ (= $\beta^*_{22}\ \overleftarrow{k}_{22}$)		16.1 ± 0.9	12.5 ± 0.9
log β_{11}	5.91 ± 0.01		5.90_9 ± 0.00_3
log β^*_{22}	2.05 ± 0.03		2.06 ± 0.03
σ (Z)	0.002		0.00
σ (pH)			0.003
método	equilibrio	cinético gráfico	cinético (RELAX)
referencia	9	9	10

$\overrightarrow{k}_{22}$ y $\overleftarrow{k}_{22}$ constantes de velocidad

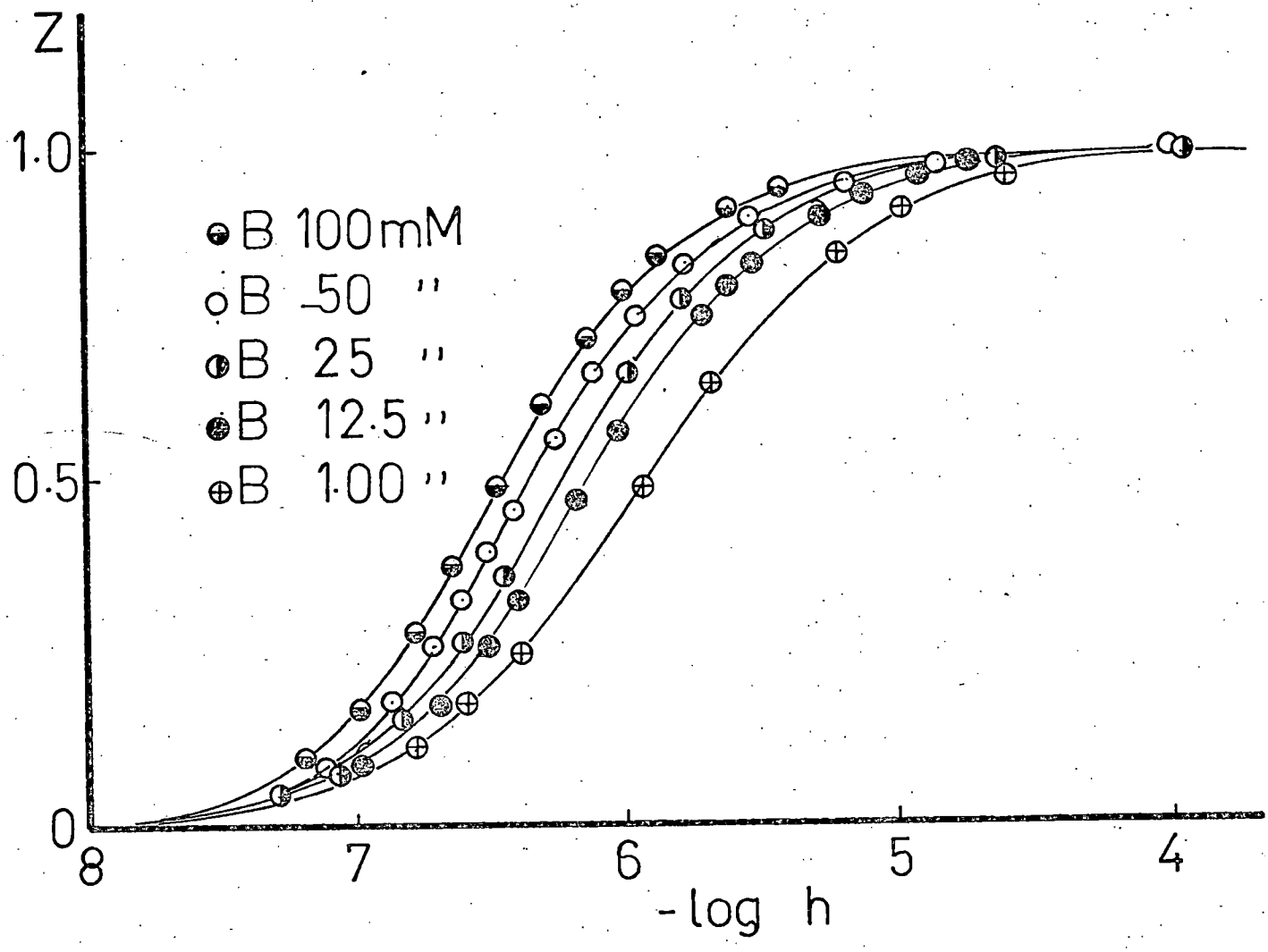


Figura 2.9 : Datos experimentales[9] Z(log h, B); $CrO_4^{=}$ - H^+

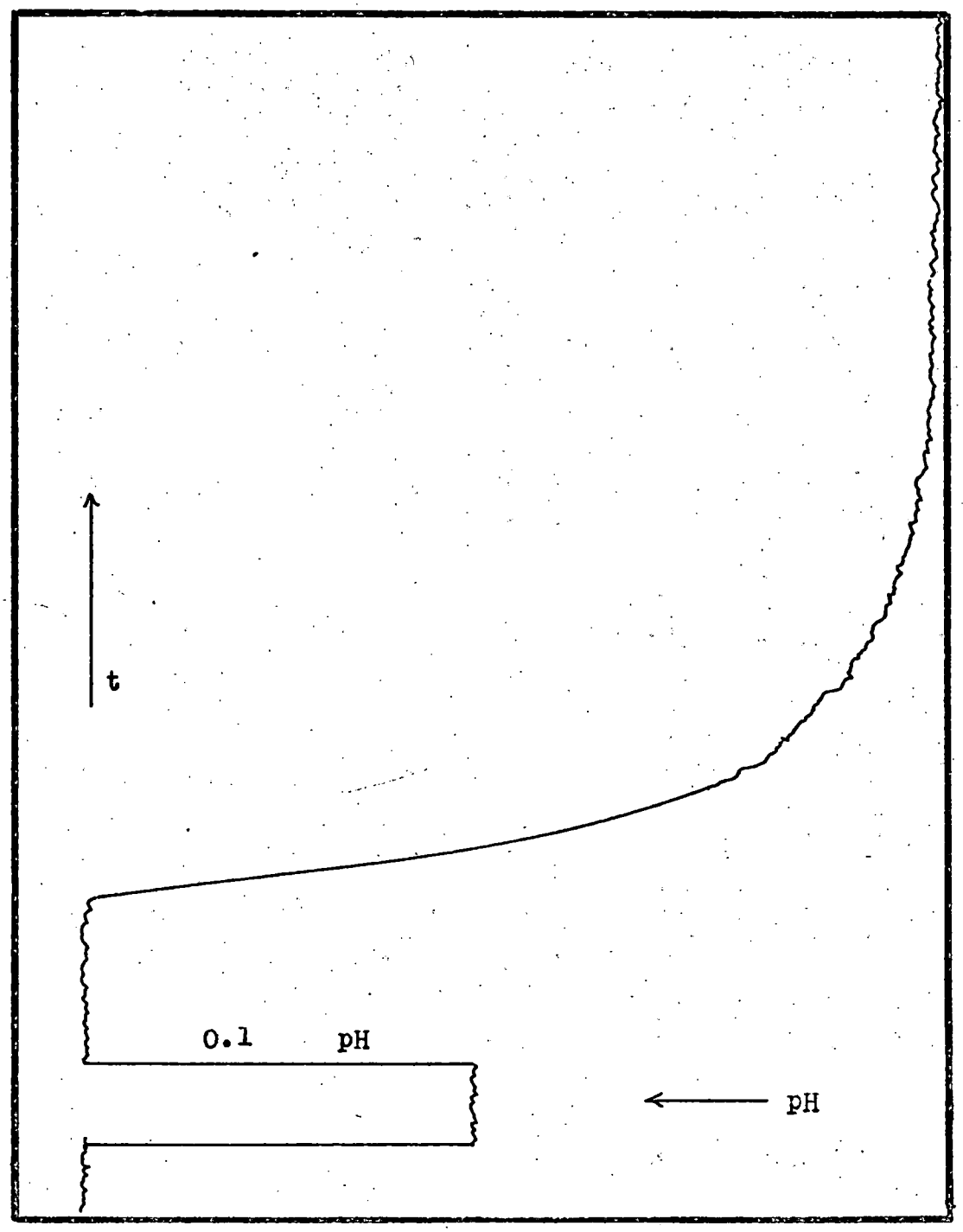


Figura 2.10 : Cinética de relajación.[10] Experimento a B Cte.

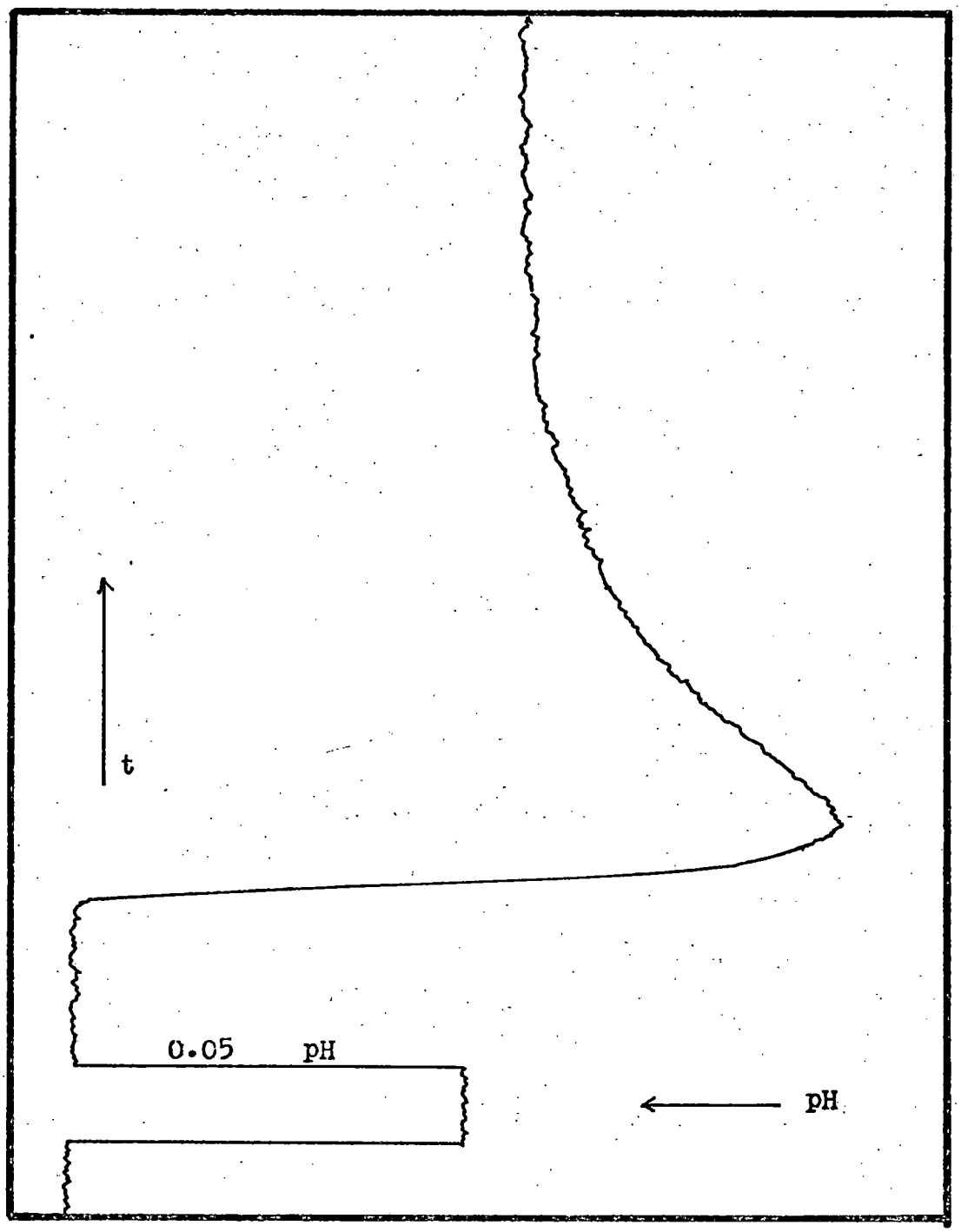


Figura 2.11 : Cinética de relajación.[10] Experimento a Z Cte.

La sencillez y le ajustado del modelo, junto al hecho de disponer de las entalpias de reacción,[11,12] le presentaban como idóneo para un test, es decir, someter a prueba el funcionamiento del calorímetro , si bien el resultado obtenido en el calibrado químico podía tomarse como excelente.

Reactivos, disoluciones y análisis

Se emplearon los siguientes reactivos Merck p.a.:KCl, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, HCl , $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2(H_2O)_6$; las sales de potasio fueron recristalizadas y secadas convenientemente.

Se preparó una disolución madre, $\underline{S}_1$, de cromatos (Z = 0) de la siguiente composición ($CrO_4^=$ $\underline{B}_o$, K^+ 3.000 M, Cl^- (3.000 - 2 $\underline{B}_o$) M), cuyo contenido en Cromo (VI) se valoró frente a Fe (II).

A partir de la disolución madre, por dilución en KCl 3.000 M, se prepararon las restantes disoluciones de la serie $\underline{S}$, Tabla 2.6 .

Tabla 2.6

$\underline{S}$	$\underline{B}_o$	K^+	Cl^-
$\underline{S}_1$	0.200	3.000	2.600
$\underline{S}_2$	0.100	3.000	2.800
$\underline{S}_3$	0.050	3.000	2.900

Por otra parte se preparó una disolución T , de composición (H^+ 1.000 M , K^+ 3.000 M , Cl^- 4.000 M). La concentración A_T , en este caso de H^+, se comprobó valorando frente a carbonato de Talio (I).

Datos experimentales

Conforme a lo indicado en el parágrafo 1.6, los experimentos se llevaron a cabo a 25 ºC valorando v_o ml de disolución S, contenidos en el vaso calorimétrico, por adiciones sucesivas de v ml de la disolución T .

Los resultados experimentales obtenidos en cada valoración (v_o, B_o, H_o, A_T, v , ΔQ), representados graficamente como $\sum \Delta Q/(v_o + v)$ frente a v ,(Figura 2.12), aparecen en las Tabla 2.7 , Tabla 2.8 y Tabla 2.9 . En la parte superior de cada tabla se dan los datos (v_o, B_o, A_T), y en la tabla propiamente dicha (v , (v_o+ v), ΔQ , c_{11}) , donde c_{11} representa la concentración de $HCrO_4^-$ en cada instante de la valoración en el intervalo $1 > z > 0$.

Conviene hacer notar que antes de cada valoración se comprobó, mediante adiciones de S y T , respectivamente , sobre KCl 3 M, que los calores de dilución eran despreciables.

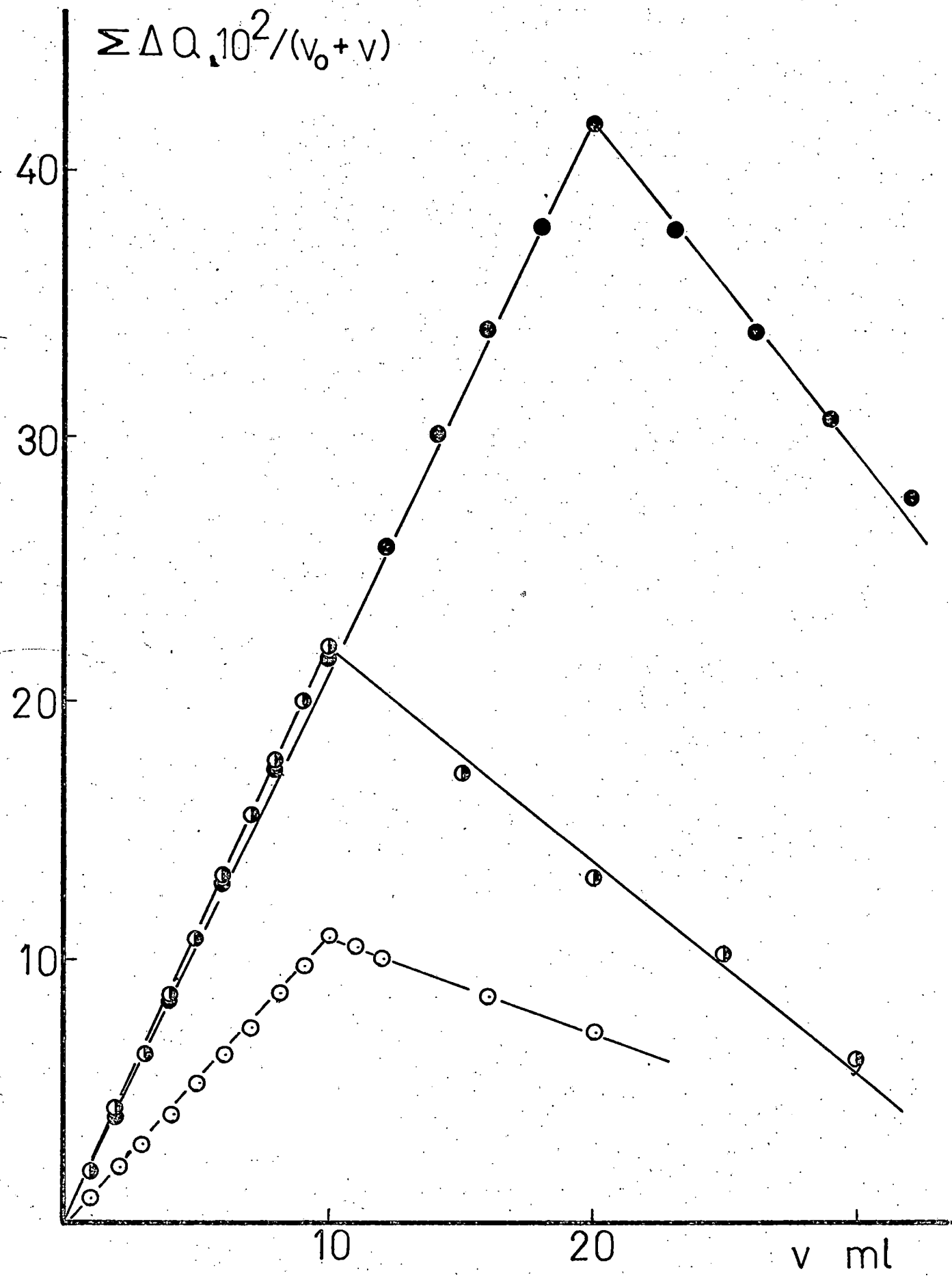


Figura 2.12 :

Efecto térmico observado

$CrO_4^{=}$ (KCl 3M, 25 °C)

● B_o 200 mM, V_o 100 ml

◐ B_o 100 ,, V_o 100 ml

○ B_o 50 ,, V_o 200 ml

Tabla 2.7

v_o = 100.0 ml $\underline{B}_o$ = 0.200 M A_T = 1.000 M

v	v_o+ v	Δ Q	c_{11}
2.00	102.00	3.93	7.31 x 10^{-3}
4.00	104.00	4.72	10.95 "
6.00	106.00	4.96	13.67 "
8.00	108.00	5.04	15.91 "
10.02	110.02	5.13	17.86 "
12.00	112.00	5.12	19.53 "
14.00	114.00	5.27	21.05 "
16.00	116.00	5.23	22.3 "
18.00	118.00	5.26	23.69 "
20.00	120.00	5.21	24.85 "
23.00	123.00	-3.55	
26.00	126.00	-3.43	
29.00	129.00	-3.42	
32.00	132.00	-3.07	
36.00	136.00	-3.70	
40.00	140.00	-3.35	

Tabla 2.8

v_o = 100.0 ml B_o = 0.100 M A_T = 1.000 M

v	$v_o + v$	ΔQ	c_{11}
1.01	101.01	1.91	4.771×10^{-3}
2.00	102.00	2.22	7.316 "
3.00	103.00	2.34	9.293 "
4.00	104.00	2.51	10.946 "
5.00	105.00	2.42	12.387 "
6.00	106.00	2.55	13.673 "
7.00	107.00	2.52	14.841 "
8.00	108.00	2.66	15.951 "
9.00	109.00	2.58	16.910 "
10.00	110.00	2.60	17.838 "
15.00	115.00	-4.62	
17.00	117.00	-1.64	
20.00	120.00	-2.21	
25.00	125.00	-1.70	
27.50	127.50	-1.30	
30.00	130.00	-1.07	
32.50	132.50	-1.01	
35.00	135.00	-0.85	
40.00	140.00	-2.27	

Tabla 2.9

v_o = 200.0 ml $\underline{B}_o$ = 0.050 M A_T = 1.000 M

v	$v_o + v$	ΔQ	c_{11}
1.00	201.00	1.58	2.9613 x 10^{-3}
2.00	202.00	2.02	4.7406 "
3.00	203.00	2.18	6.1350 "
4.00	204.00	2.32	7.3163 "
5.00	205.00	2.31	8.3561 "
6.00	206.00	2.43	9.2934 "
7.00	207.00	2.41	10.1516 "
8.00	208.00	2.50	10.9465 "
9.00	209.00	2.48	11.6887 "
10.00	210.00	2.54	12.3967 "
11.02	211.02	-0.728	
12.00	212.00	-0.81	
16.00	216.00	-2.83	
20.00	220.00	-2.52	

Interpretación de los resultados

Puede observarse, (Figura 2.12), que en el intervalo $0 < Z < 1$, aparece un efecto global exotérmico, tal como se esperaba, en tanto que para $Z > 1$ es endotérmico: este último resultado, que no dejó de ser una sorpresa, motivó la complementación del trabajo[13] con la finalidad de aclarar la situación sobre la composición del sistema en esta zona.

En el presente trabajo solo se discuten los datos correspondientes a valores de $Z < 1$.

Los cambios de entalpias que acompañan a la formación de $HCrO_4^-$, c_{11}, y $Cr_2O_7^=$, c_{22}, a partir de los reactivos $CrO_4^=$, B, y H^+, A, de acuerdo a las definiciones dadas en el Capítulo 1, vienen dadas por la ecuación,

$$\Delta Q = L_{11}\,\Delta n_{11} + L_{22}\,\Delta n_{22} \qquad (2.13)$$

ó bien,

$$\sum \Delta Q = L_{11} \sum \Delta n_{11} + L_{22} \sum \Delta n_{22} \qquad (2.14)$$

Si se tiene en cuenta que al iniciar la valoración, $Z = 0$,

$$\sum \Delta n_{11} = c_{11}^{o}\, v_{o} - c_{11}\,(v_{o} + v) = -\,c_{11}(v_{o} + v) \qquad (2.15)$$ a

$$\sum \Delta n_{22} = c^{o}_{22}\, v_o - c_{22}\,(v_o + v) = -\, c_{22}\,(v_o + v) \qquad (2.15)\ b$$

lo que nos permite escribir,

$$-\sum \Delta Q\,/(v_o + v) = L_{11}\, c_{11} + L_{22}\, c_{22} \qquad (2.16)$$

ó bien teniendo en cuenta que; $c_{22} = \beta^{*}_{22}\, c^{2}_{11}$,

$$-\sum \Delta Q\,/(v_o + v)\, c_{11} = L_{11} + L_{22}\, \beta^{*}_{22}\, c_{11} \qquad (2.17)$$

Cuando se traza $-\sum \Delta Q\,/(v_o + v)\, c_{11}$ frente a c_{11} , (Figura 2.13), se obtiene una recta de ordenada en el origen L_{11}, y pendiente $L_{22}\, \beta^{*}_{22}$; c_{11} $(= \beta_{11}\, b\, h)$ se calculó a partir de los balances de masas,

$$B = b + \beta_{11}\, b\, h + 2\, \beta_{22}\, b^2\, h^2 \qquad (2.18)\ a$$

$$H = h + \beta_{11}\, b\, h + 2\, \beta_{22}\, b^2\, h^2 + Kw\, h^{-1} \qquad (2.18)\ b$$

donde Kw representa el producto iónico del agua en las condiciones experimentales y β_{22} la constante de equilibrio

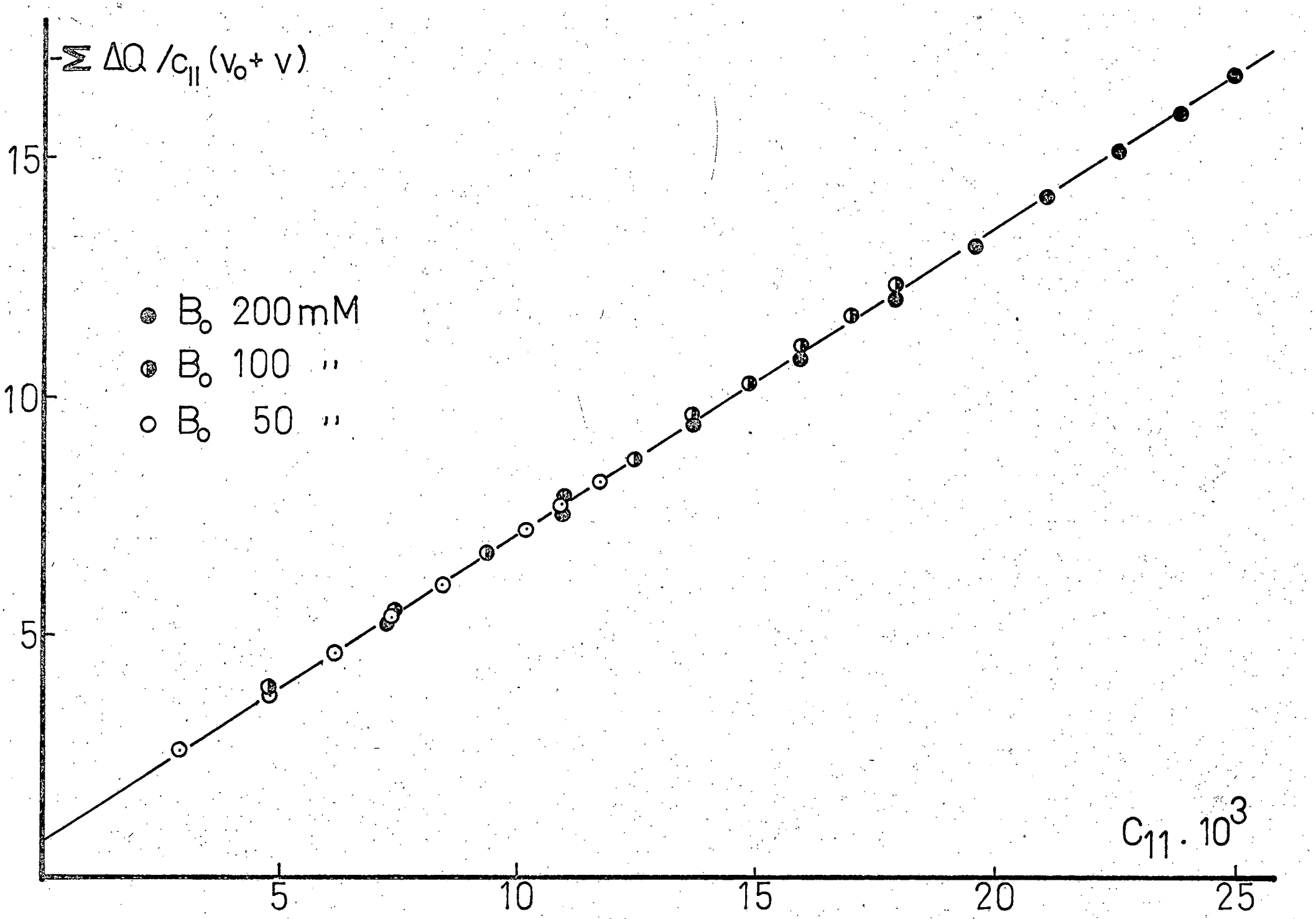

$-\Sigma \Delta Q / c_{11} (v_o + v)$
15
10
5
B_o 200 mM
B_o 100 "
B_o 50 "
$c_{11} \cdot 10^3$
5
10
15
20
25

Figura 2·13

a la reacción,

$$2\ CrO_4^{=} + 2\ H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{=} + H_2O$$

Un cálculo rápido, suficientemente aproximado, de c_{11} puede efectuarse en el supuesto que $\underline{H} >> h$.

Los valores de ΔH_{11} , ΔH^*_{22} y ΔH_{22} calculados, así como su comparación con los disponibles, se resumen en la Tabla 2.8

Tabla 2.8

ΔH_{11}	0.7 ± 0.4	1.08 ± 0.09	-0.7 ± 0.2
ΔH^*_{22}	-4.7 ± 0.3	-4.84 ± 0.22	-4.3 ± 0.5
ΔH_{22}	-3.3 ± 0.7	-2.68 ± 0.04	-5.7 ± 0.1
medio	agua	$NaClO_4$ 3M	KCl 3M
referencia	11	12	este trabajo

es de observar,

- ΔH_{11} cambia de signo en KCl 3M
- ΔH_{22} es mas elevado, en valor absoluto, en KCl 3M
- ΔH^*_{22} es independiente del medio

Si bien las diferencias observadas parecen indicar algún tipo de interacción entre los iones $CrO_4^{=}$ y los iones del medio,[14] cabe señalar que Hepler basó sus cálculos en calores de reacción medidos en disoluciones con $Z > 1$; como se dijo, en esta zona tiene lugar una reacción endotérmica, al menos en medio KCl 3M.

Por otra parte, no debe sorprender la constancia del cambio de entalpía correspondiente a la reacción (2.12). El cambio de entalpía, como el de entropía ó energía libre, no depende del camino de la reacción. En consecuencia, conocidos ΔH_{11} y ΔH_{22},

$$\Delta H^{*}_{22} = \Delta H_{22} - 2\,\Delta H_{11}$$

con lo que los efectos de interacción con los iones del medio, si los hay, se compensan.

Finalmente, de acuerdo con las variaciones del sistema observadas en los experimentos de cinética de relajación, no es posible suponer error en la medida de los calores de reacción, durante la valoración, por falta de tiempo para alcanzar el equilibrio. Nuestra situación es similar a la del experimento a B Cte, (Figura 2.10), ya que la variación de B con cada adición es pequeña.

2.9 Bibliografía

1 H. A. Skinner, J. M. Sturtevant y S. Sunner; "Advances in Operation of Reaction Calorimetry and Experimental Thermochemistry", Interscience Pub., Vol. II, Londres (1962)

2 E. Calvet and H. Prat; "Recent Progress in Microcalorimetry", Translated from the French, Macmillan Co, Nueva York (1963)

3 Weisberger y Rossiter; "Physical Methods of Chemistry" Vol. I , 5ª Parte,

4 K. Schlyter; Trans. Royal Inst. of Techn.,Estocolmo, Suecia, 132 (1959)

5 P. Gerding, I. Leden y S. Sunner; Acta Chem. Scand., 17 , 2190 (1963)

6 S. Johansson; Arkiv Kemi, 24 , 189 (1965)

7 R. Arnek y W. Kakolovicz; Acta Chem. Scand., 21 , 1449 (1967)

8 F. D. Rossini; "Select Values of Chemical Thermodinamic Properties", N. B. S. , Circular 500, Washington (1952)

9 S. Mateo y F. Brito; Anales de Fis. y Quim. , Madrid 64 B, 115 (1968)

10 C. Hernandez; Trabajo especial de Grado, U. C. V. Caracas (1968)

11 L. Hepler; J. Am. Chemi. Soc., 80 , 6181 (1958)

12 R. Arnek; Arkiv Kemi, 32 , 55 (1957)

13 J. Ascanio y F. Brito; en preparación

14 W. H. Banks, E. C. Righellato, and C. W. Davies ; Trans. Faraday Soc., 27 , 621 (1931)

C A P I T U L O 3 HIDROLISIS DE IONES METALICOS

3.1 $H_2O == H^+ + OH^-$ (KCl 3M, 25 ºC) 47

Estructura del agua

Reactivos, disoluciones y análisis 51

Datos experimentales 51

Interpretación de los datos 52

3.2 VO^{2+} (KCl 3M, 25 ºC) 54

Comportamiento de las disoluciones acuosas de VO^{2+}

Reactivos, disoluciones y análisis 57

Datos experimentales 59

Interpretación de los datos 62

3.3 V^{3+} (KCl 3M, 25 ºC) 67

Comportamiento de las disoluciones acuosas de V^{3+}

Reactivos, disoluciones y análisis 70

Datos experimentales 71

Interpretación de los datos 72

3.4 Bibliografía 76

3.1 $H^+ - OH^-$; (KCl 3M , 25 °C)

La estructura del agua

El análisis de los líquidos por rayos X , revela que la probabilidad de encontrar un átomo en un elemento de volumen a una distancia dada, r_a , de otro que se toma como referencia, aumenta para ciertos valores de r_a lo que se traduce en máximos en las curvas que resultan cuando se toma como ordenada dicha probabilidad, y como abscisa la distancia r_a al átomo de referencia, es decir, en las curvas de distribución radial. Del área de la curva bajo dichos máximos puede determinarse el número de moléculas, probables, correspondientes a cada esfera de corrdinación.

Mientras que las moléculas del H_2S se encuentran esencialmente dispuestas en un enpaquetamiento compacto, la distribución de las moléculas de H_2O en el água líquida se desvia considerablemente de tal empaquetamiento.

Por cuanto la difracción de los rayos X producida por los átomos O , es mucho mayor que la producida por los átomos H, las curvas de distribución radial del agua reflejan solamente la disposición de los átomos de oxígeno, encontrándose que tal distribución indica de 4 a 5 vecinos inmediatos.

Tal distribución puede explicarse admitiendo en el agua líquida una estructura similar a la del hielo, estructura a-

bierta del tipo wurtzita,[1] lo que corresponde a átomos de oxígeno tetraedricamente dispuestos. En esta estructura se postula que el átomo de oxígeno que ocupa el centro del tetraedro, está unido por enlaces híbridos sp^3, a través de puentes de hidrógeno, a los otros cuatro que ocupan los vértices. Aunque los dos hidrógenos covalentes debieran encontrarse mas próximos del átomo de oxígeno correspondiente que los otros dos, a 1/3 de la distancia entre los oxígenos, debido a la movilidad del protón no es posible distinguir entre ellos.[1,2]

Dicha estructura se mantiene extensamente cuando el hielo funde de tal manera que, a medida que aumenta la temperatura, la densidad del agua varía dependiendo de dos factores de efectos contrapuestos. Por una parte se rompen los puentes de hidrógeno y la estructura tiende hacia formas mas compactas aumentando la densidad, y por otra la expansión térmica aleja las moléculas haciendo que ésta disminuya. Así, hasta los 4°C en que ambos efectos se equilibran, aumenta la densidad. A partir de este punto la densidad decrece continuamente con el aumento de temperatura hasta que se alcanza el punto de ebullición.

Tal asociación a bajas temperaturas, complica la descripción de las especies presentes en H_2O. Así, la disociación del agua que generalmente se escribe como,

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (3.1)$$

ó bien,

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (3.1)a$$

debe ser un proceso mucho mas complejo donde, probablemente, las especies correspondientes sean $H_9O_4^+$ y $H_7O_4^-$.

El elevado calor de reacción entre el H^+ y el OH^- en disolución acuosa, así como la variación positiva de entropía que la acompaña, sugieren, respectivamente, una unión de marcado caracter covalente en los enlaces H-O del agua, y que la extensión del orden que ejercen los iones sobre las moléculas de agua es de mayor alcance que el de las propias moléculas de agua entre si.

Estructuras tales como las de la Figura 3.1a,b y c, acordes con la estequiometría del agua, las observaciones apuntadas, y medidas de conductividad, han sido sugeridas.

En general, como consecuencia de la hidratación de los iones, la estructura del agua es mas ó menos afectada tanto por la concentración como por la naturaleza de los electrolitos disueltos. Esto se traduce en que la energia libre de disociación del agua, como la de los iones complejos presentes en las disoluciones acuosas, varía con el medio iónico y su concentración.

En la Tabla 3.1 puede observarse la variación de la

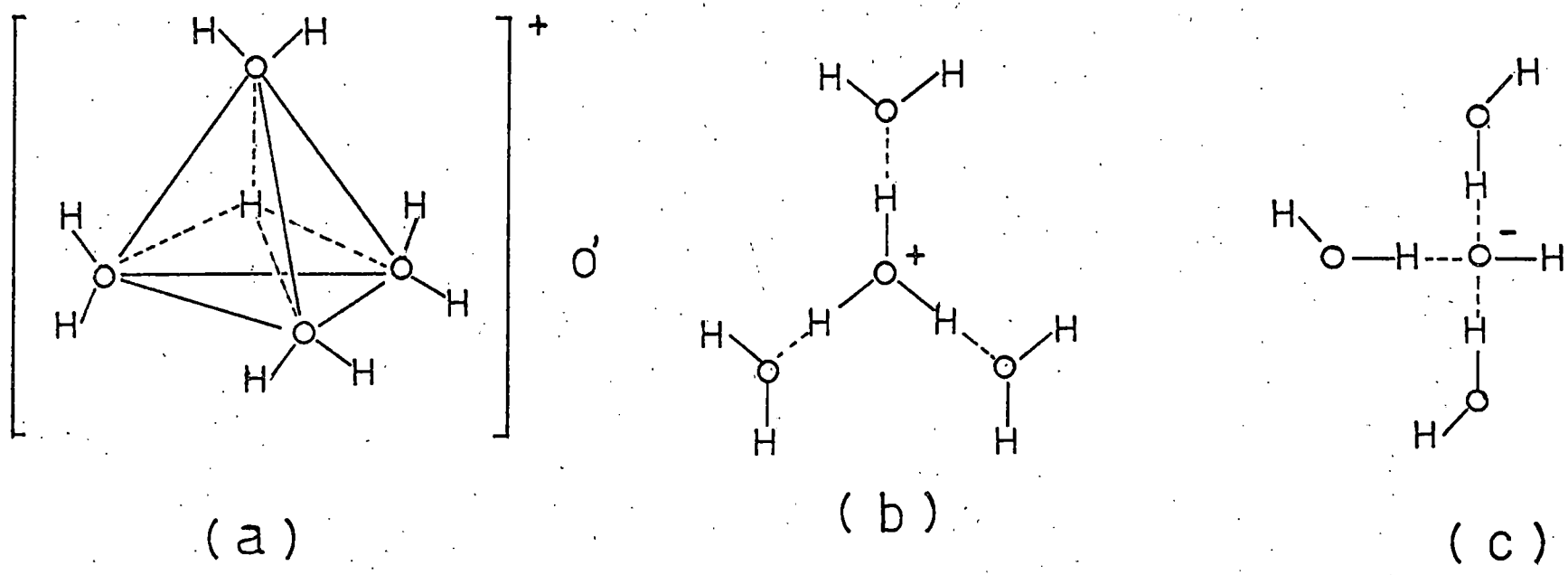


Figura 3.1: a) $H_9O_4^+$; b) $H_9O_4^+$; c) $H_7O_4^-$

entalpía de disociación del agua con el medio iónico.[3]

Tabla 3.1

Medio	ΔH Kcal. mol^{-1}
H_2O, dil. infinita	13.33
H_2O, $\mu = 0.1$	13.47
NaCl, 3M	13.96
$NaClO_4$, 3M	13.10
$NaNO_3$, "	13.62
KNO_3, "	13.52
$LiNO_3$, "	14.19
$LiClO_4$, 3M	13.50
Dioxano-agua 50%	13.82

La secuencia observada, $Cl^- > NO_3^- > ClO_4^-$, para los aniones, y $Li^+ > Na^+ > K^+$, para los cationes, es lo que cabría esperar de un modelo electrostático.

Por este motivo, nuestros primeros pasos dirigidos a la búsqueda de información sobre entalpías de reacciones en disolución acuosa se encaminaron hacia la determinación del calor molar de ionización del agua en KCl 3M y 25 °C, medio que normalmente usamos en nuestras investigaciones.

Reactivos, disoluciones y análisis

Se usaron los siguientes reactivos Merck p.a.; HCl , KOH , KCl recristalizado dos veces[4], y Tl_2CO_3 recristalizado dos veces[5].

A partir de estos reactivos se prepararon las siguientes disoluciones; 1 medio iónico, 2 hidróxido sódico , 3 ácido clorhídrico.

1 La disolución de KCl 3M se preparó por pesada, disolución de la sal y aforo.[6]

2 La disolución de K(OH,Cl) 3M, OH^-, A_T= 100,36mM y Cl^- 2900 mM.

3 La disolución de (K,H)Cl 3M, H^+ , H_o= - A_o = 510.80 mM.

Datos experimentales

Siguiendo la técnica ya descrita, se valoraron v_o ml de disolución 3 , colocados en el calorímetro, por adiciones, sucesivas, de v ml de la disolución 2.

Los datos experimentales de la valoración, (v_o, A_o, B_o, C_o, A_T, v, ΔQ), Tabla 3.2, aparecen representados graficamente, (Figura 3.2), como $-\sum \Delta Q$ frente a v.

Los calores de dilución de los reactivos en el medio iónico, KCl 3M, resultaron ser despreciables.

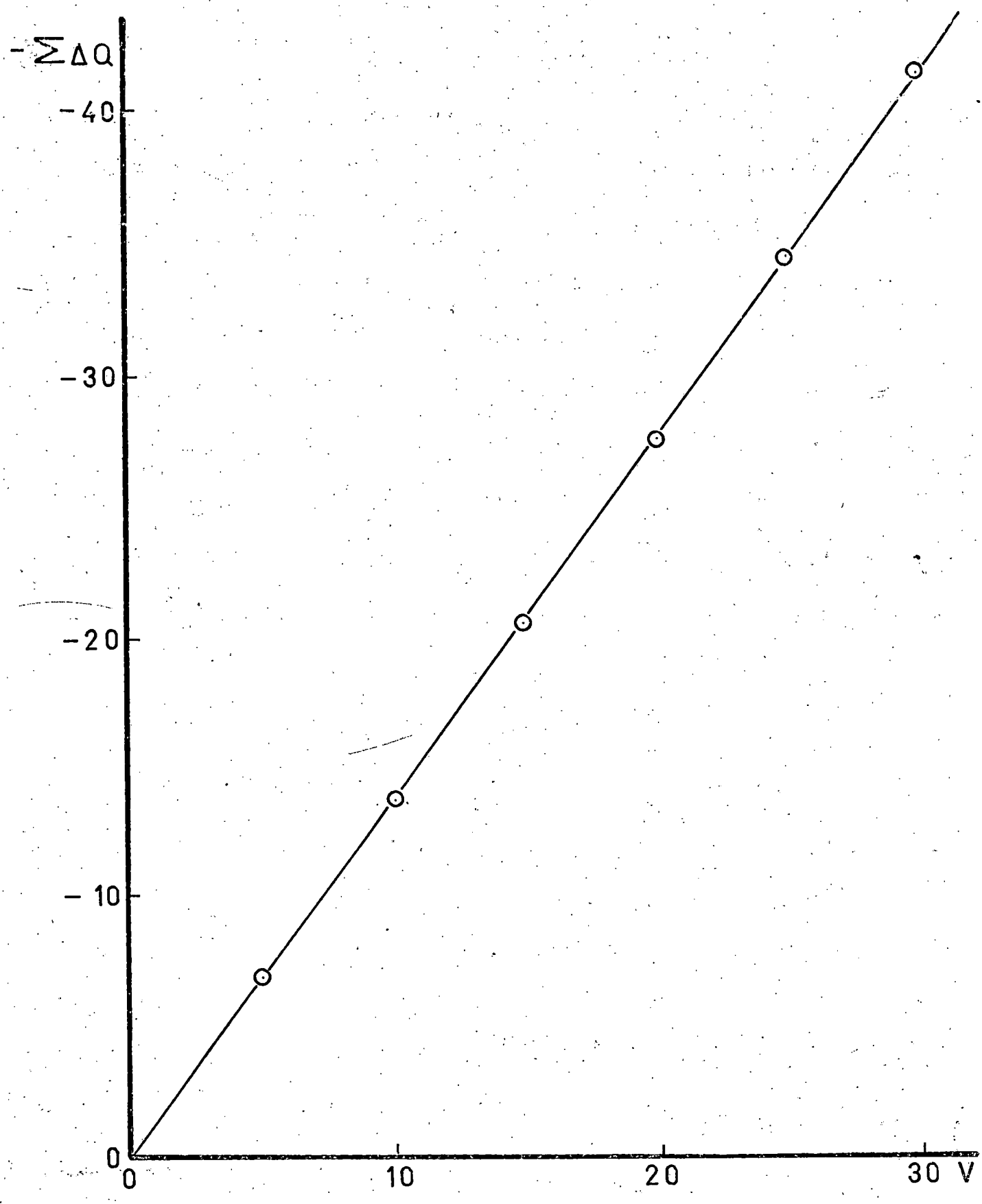


Figura 3.2 : Valoración entálpica, $H^+ - OH^-$ (25 °C, KCl 3M)

Tabla 3.2

VO=1.00010E+02 ml

AO=-HO=-5.10800E-01 BO=0.00000E+00 CO.0.00000E+00 AT=1.00360E-01 M

V	Q EXP	D Q	C 100	C -100
5.00	6.884	-0.008	0.000	481.699
10.00	6.822	0.054	0.000	455.245
15.00	6.887	-0.012	0.000	431.090
20.00	6.932	-0.056	0.000	408.948
25.00	6.866	0.010	0.000	388.578
30.00	6.864	0.012	0.000	369.774

Interpretación de los resultados

La reacción (3.1), de disociación del agua, obviamente está incluida en el esquema de reacción (1.1) para q=r=0 y p = 1 .

Siendo OH^- (100) , el complejo, ó bien H^+ (-100), se tiene,

$$c_{100} = \beta_{100} \cdot h^{-1} = a = Kw \cdot h^{-1} \qquad (3.2)$$

y para el balance de masas,

$$\underline{A} = a - Kw \cdot a^{-1} \qquad (3.3)$$

De acuerdo con (1.20),

$$\Delta Q = L_{100} \; \Delta n_{100} = -L_{-100} \; \Delta n_{-100} \qquad (3.4)$$

Si la valoración se efectua en medio alcalino, pH > 8,

$$-\sum \Delta Q = L_{H_2O} \; H_T \; v \qquad (3.5)$$

siendo L_{H_2O} el calor molar de formación del agua a partir de sus iones en disolución.

Si la valoración, como es nuestro caso, tiene lugar en medio ácido, pH < 6 ,

$$-\sum \Delta Q = L_{H_2O} \; A_T \; v \qquad (3.6)$$

Cuando se traza $-\sum \Delta Q$ frente a v ,(Figura 3.2), se obtiene una recta que pasa por el origen y de cuya pendiente puede calcularse L_{H_2O}.

Si se desea mantener inalteradas las ecuaciones generales, en particular la (1.13), en el tratamiento de los datos por computación digital, debe tenerse en cuenta que las concentraciones H , de las disoluciones ácidas, se introducen en los datos como A , es decir cambiadas de signo.

El valor $-L_{H_2O} = L_{100} = 13.70 \pm 0.10$ Kcal.mol^{-1}, calculado, fue posteriormente refinado por LETAGROP.

3.2 Hidrólisis de VO^{2+} (25 °C , KCl 3 M)

El vanadio, como todos los metales de transición, presenta una química variada y muy interesante en todos sus estados de oxidación que comprende desde -1 a +5 .

El estado de valencia +4 , y en particular el ión vanadilo VO^{2+}, que existe tanto en estado sólido, fundido y vapor, como en disolución, ha sido objeto en años recientes de numerosos y variados estudios experimentales y teóricos. Se han preparado gran cantidad de complejos estables que, a su vez, han sido investigados por diversos métodos experimentales.

El ión VO^{2+} constituye, seguramente, uno de los iones diatómicos mas estables conocidos, y es, probablemente tam-

bién, el mas estable de los sistemas d^1, dándole cierta similitud al ión Cu^{2+} (d^9), por lo que es de esperar que forme complejos de gran estabilidad.

Experimentalmente se ha demostrado que el ión vanadilo forma, en general, complejos mucho mas fuertes[7] que otros iones bivalentes de similar tamaño y con simetría esférica, probablemente debido[8] a que su carga efectiva es mayor que dos[9], en razón de la alta electronegatividad del oxígeno ligado. Esto ha dado pie para situarlo en la llamada serie de Irving - Williams de iones metálicos divalentes de la primera serie de transición, en base a la estabilidad de sus complejos con varios agentes quelatantes.[7,10]

Respecto a sus reacciones de hidrólisis,

$$q\ VO^{2+} + p\ H_2O \rightleftharpoons (VO)_q(OH)_p^{2q-p} + p\ H^+ \qquad (3.7)$$

se comporta como un ión ligeramente ácido, que a pH $>$ 2 forma complejos $(VO)_q(OH)_p^{2q-p}$, cuya composición (p, q) y constantes de equilibrio, β_{pq}, en diferentes medios iónicos, se reunen en la Tabla 3.3 .

TABLA 3.3

(p, q)	$-\log \beta_{pq}$					
(2, 2)	6.90 ± 0.03	6.91 ± 0.03	7.50 ± 0.03	7.18 ± 0.07	8.01 ± 0.07	7.45 ± 0.04
(1, 1)	5.8 ± 0.2	6.1 (5.8)		5.44 ± 0.05	6.30 ± 0.05	6.4 (5.6)
(2, 1)		10.5 ± 0.05				10.0 (9.7)
(1, 2)			3.75 ± 0.05			
$\sigma(Z)$	0.002_4	0.002_0	0.001_9			0.002_1
medio	$NaClO_4$ 3 M		$MgSO_4$ 1 M	KNO_3 0.1 M		KCl 3 M
ºC	25		25	25	0.4	25
referencias	13	14	15	11	11	16

En cuanto a los calores de formación de estos compuestos, solamente se dispone de los valores en KNO_3 0.1 M, calculados a partir de la dependencia de sus constantes de equilibrio con la temperatura[11]. En el presente apartado se da cuenta de los resultados obtenidos a 25 °C, en KCl 3 M por medio de medidas calorimétricas.[12]

Reactivos, disoluciones y análisis

Se utilizaron los siguientes reactivos: V_2O_5 IKB p.a., argón GIV, sulfuro de hierro, resinas de intercambio iónico, cloruro y bicarbonato potásicos Merck p.a.

La disolución primaria $(VO, 2H)Cl_2$, de composición aproximada en vanadio (IV), ácido y cloruro: B_{oo} 0.5 M, H_{oo} 0.1 M, y C_{oo} 1.1 M, respectivamente, se preparó[6] por reducción en caliente de una suspensión de V_2O_5 en ácido clorhídrico, filtración del azufre formado y expulsión del exceso de reductor por ebullición y burbujeo de argón. Su contenido en cloro y en vanadio (IV) se determinó como sigue[6]: Una cantidad de disolución exactamente pesada se eluyó a través de una resina de intercambio iónico en forma ácida; el eluado y las aguas de lavado hasta reacción neutra, recogidos y enrasados en un matrás aforado, se valoraron frente a $KHCO_3$ recristalizado y seco[4]. A continuación se extrajo el vana-

dio(IV) eluyendo con H_2SO_4 2 N, valorándolo con $KMnO_4$ 0.1 N. B_{oo} también se determinó por oxidación a vanadio(V) en H_2SO_4 3 N, agregando $KMnO_4$ 0.1 N en ligero exceso, ebullición para destruir este último y expulsar el cloro formado y finalmente, valoración frente a hierro(II) valorado.[6]

A partir de esta disolución , HCl valorado, y $KHCO_3$ y KCl recristalizados y secos, se prepararon dos disoluciones de la siguiente composición en VO^{2+} B M, H^+ H M, Cl^- Cl M y K^+ K M:

	B	H	Cl	K
1	B_o	H_o	3.000	3.000- H_o - 2 B_o
2	0	0.10000	3.000	2.900

El CO_2 producido en la preparación de la disolución 1 fue expulsado brbujeando, durante unas doce horas, argón purificado y presaturado a 25 °C en KCl 3 M.

A continuación se dan los valores de B_o y H_o para las cuatro series de experimentos llevados a cabo:

	B_o	$H_o \cdot 10^3$
I	0.4000	-10.73
II	0.2000	-17.07
III	0.1000	- 8.19
IV	0.0500	- 3.11

Los valores de H_o consignados fueron obtenidos por medio de medidas de fem[6], valorando la disolución 1 frente a 2.

Analogamente, las valoraciones entálpicas[8] fueron llevadas a efecto valorando v_o(=100.01) ml de la disolución 1, contenidos en el vaso de reacción del calorímetro, en atmosfera de argón, por adiciones sucesivas de v ml de disolución 2: el paso de gas se suspendió antes de cada adición, reanudándose luego de registrado el cambio de temperatura.

Datos experimentales

En las Tablas 3.4, Tabla 3.5, Tabla 3.6 y Tabla 3.7, se dan los datos experimentales (v_o, B_o, C_o, A_o, A_T, v, ΔQ), el volumen total VTOT(=v_o+ v), y las concentraciones C 110 y C 220 de $VOOH^+$ y $(VO)_2(OH)_2^{2+}$, respectivamente, calculados.

Tabla 3.4

V0=1.00010E+02 ml

B0=4.00000E-01 A0=-H0=1.07300E-02 C0=0.00000E+00 AT=-HT=-1.00000E-01 M

V	VTOT	Q EXP	C 110	C 220
0.00	100.01	0.00	1.605E-04	5.766E-03
2.00	102.01	1.37	1.454E-04	4.730E-03
4.00	104.01	1.34	1.294E-04	3.751E-03
6.00	106.01	1.30	1.125E-04	2.833E-03
8.00	108.01	1.23	9.430E-05	1.990E-03
10.10	110.11	1.19	7.390E-05	1.222E-03

Tabla 3.5

V0=1.00010E+02 ml

B0=2.00000E-01 A0=-H0=1.70700E-02 C0=0.00000E+00 AT=-HT=-1.00000E-01 M

V	VTOT	Q EXP	C 110	C 220
0.00	100.01	0.00	1.962E-04	8.622E-03
1.01	101.02	0.68	1.896E-04	8.046E-03
2.01	102.02	0.66	1.829E-04	7.487E-03
3.11	103.12	0.74	1.754E-04	6.886E-03
4.51	104.52	0.94	1.656E-04	6.141E-03
6.01	106.02	0.99	1.548E-04	5.368E-03
7.51	107.52	1.00	1.436E-04	4.619E-03
9.01	109.02	0.99	1.319E-04	3.896E-03
10.61	110.62	1.05	1.187E-04	3.154E-03
12.01	112.02	0.91	1.063E-04	2.531E-03
14.11	114.12	1.35	8.592E-05	1.653E-03

Tabla 3.6

VO=1.00010E+02 ml

BO=1.00000E-01 AO=-HO=8.19000E-03 CO=0.00000E+00 AT=-HT=-1.00000E-01 M

V	VTOT	Q EXP	C 110	C 220
0.00	100.01	0.00	1.363E-04	4.160E-03
1.50	101.51	0.98	1.229E-04	3.382E-03
3.01	103.02	0.99	1.084E-04	2.629E-03
4.11	104.12	0.71	9.695E-05	2.104E-03
5.51	105.52	0.88	8.066E-05	1.457E-03
7.01	107.02	0.89	6.033E-05	8.266E-04

Tabla 3.7

VO=1.00010E+02 ml

BO=5.00000E-02 AO=-HO=3.11000E-03 CO=0.00000E+00 AT=-HT=-1.00000E-01 M

V	VTOT	Q EXP	C 110	C 220
0.00	100.01	0.00	8.258E-05	1.527E-03
0.80	100.81	0.50	7.143E-05	1.142E-03
1.70	101.71	0.56	5.719E-05	7.322E-04
2.50	102.51	0.44	4.246E-05	4.036E-04
3.40	103.41	0.36	2.476E-05	1.372E-04

Interpretación de los datos

Los datos fueron interpretados, sucesivamente, por métodos gráficos[17] y de computación digital mediante Letagrop.[18]

Como se desprende de los diagramas de distribución de especies, (Figura 3.3 y Figura 3.4), construidos[16] suponiendo los complejos y constantes de equilibrio que se indican en la última columna de la Tabla 3.3, el compuesto (2, 1) existe en cantidades despreciables en el campo Z(log h, B) empleado, por lo que en el tratamiento de los datos por métodos gráficos solamente se consideraron los complejos (2, 2) y (1, 1).

En este supuesto tenemos,

$$\Delta Q = L_{11}\,\Delta n_{11} + L_{22}\,\Delta n_{22} \qquad (3.8)$$

donde L_{11} y L_{22} representan, respectivamente, las entalpías molares relativas, y Δn_{11} y Δn_{22} las variaciones en el número de moles de cada complejo, definidos según (1.20). Estas últimas cantidades se calcularon para cada punto experimental a partir de las constantes de equilibrio, los valores de las concentraciones analíticas de vanadio y de ácido,

$$\underline{B} = B_o\, v_o \,/\, (v_o + v) \qquad (3.9)$$

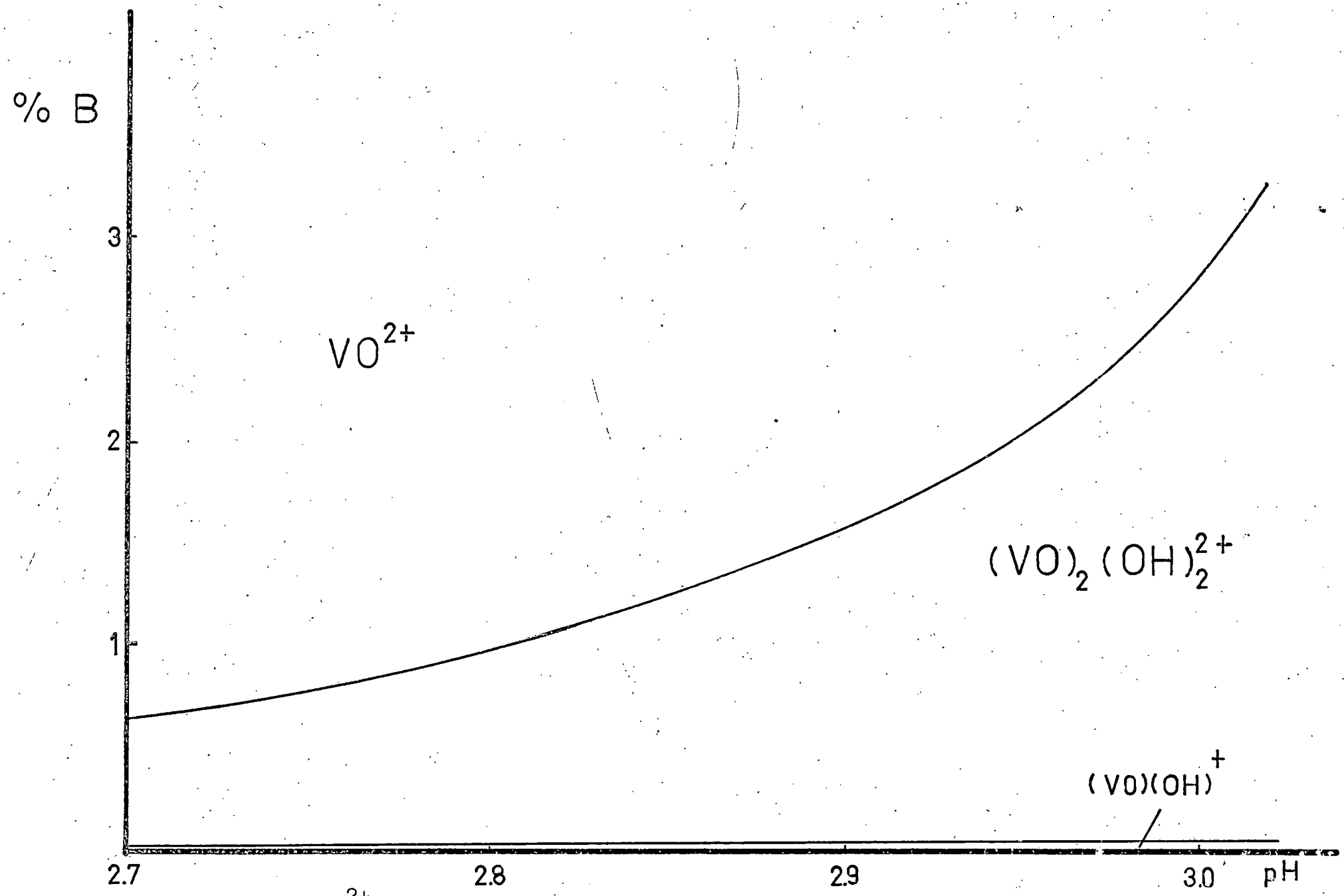


Figura 3.3 : VO^{2+} (KCl 3M, 25 ºC) Diagrama de distribución de especies. B 400 mM

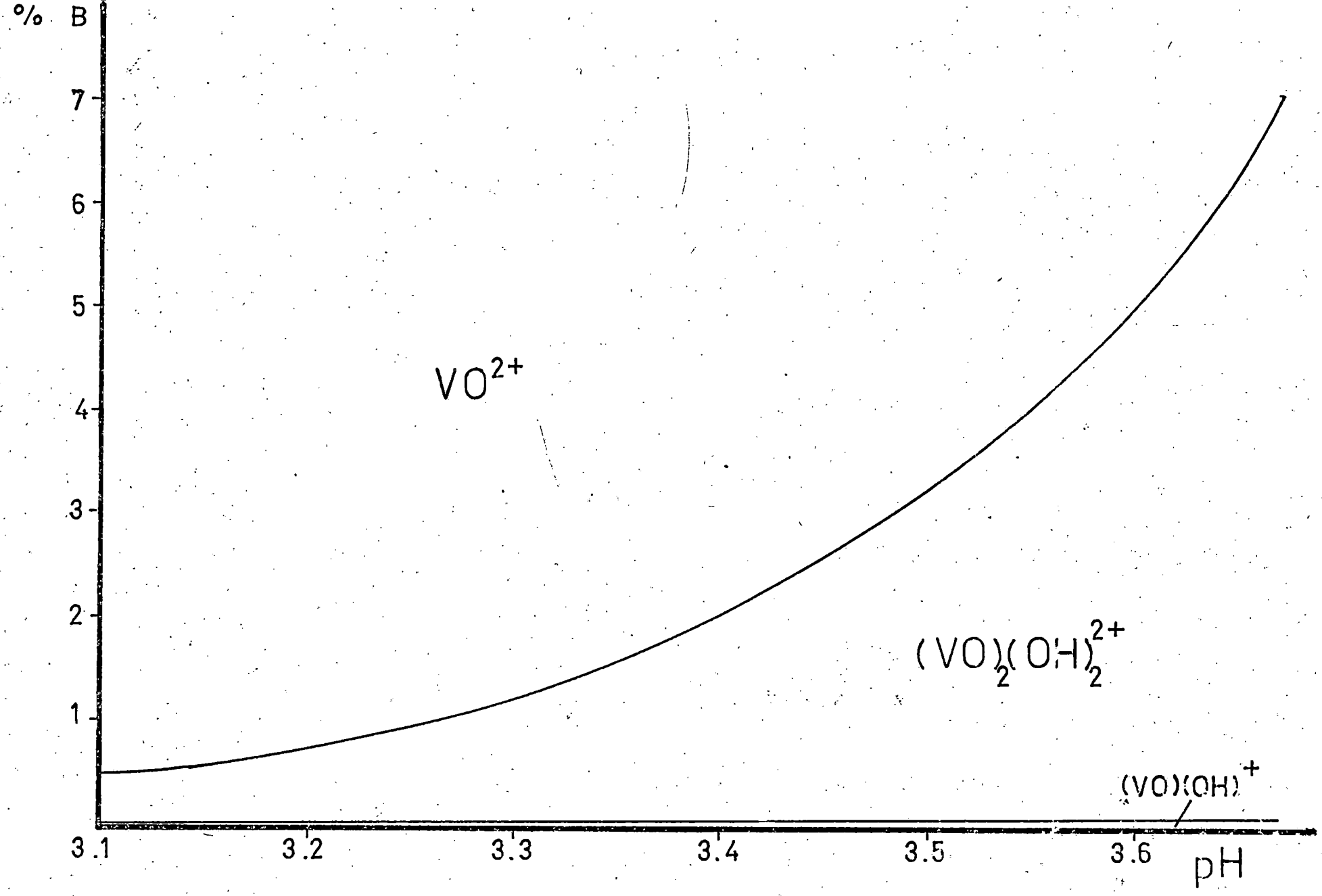


Figura 3.4 : VO^{2+} (KCl 3M, 25 ºC) Diagrama de distribución de especies B 50 mM

$$\underline{H} = (H_o v_o + 0.1000\ v) / (v_o + v)$$

y de los balances de masas correspondientes,

$$h = \underline{H} + \beta_{11}\ b\ h^{-1} + 2\ \beta_{22}\ b^2\ h^{-2} + Kw\ h^{-1}$$

$$\underline{B} = b + \beta_{11}\ b\ h^{-1} + 2\ \beta_{22}\ b^2\ h^{-2} \qquad (3.10)$$

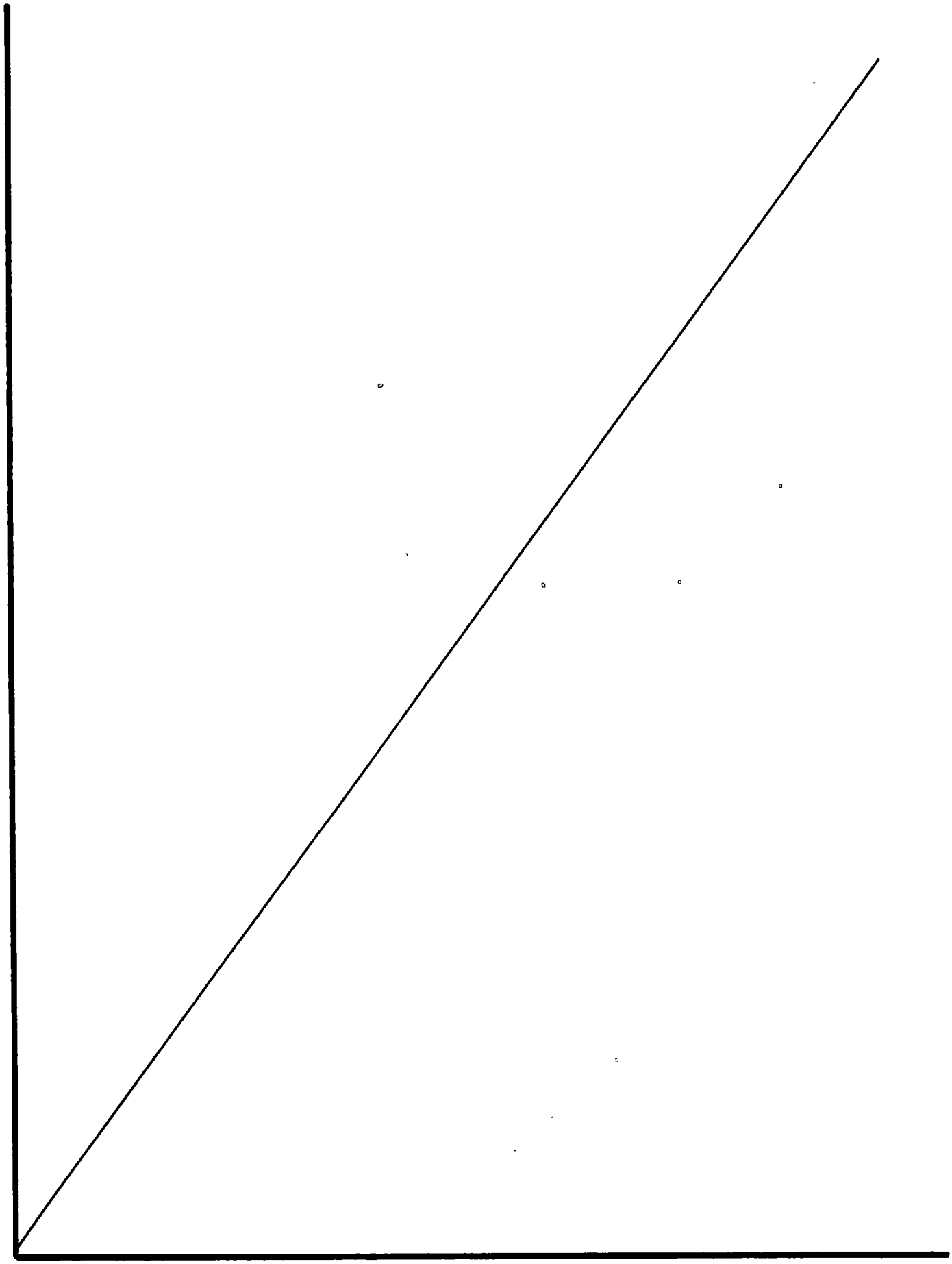
donde b y h representan, respectivamente, las concentraciones en equilibrio de los iones VO^{2+} y H^+.

Cuando se traza $\Delta Q / \Delta n_{11}$ frente a $\Delta n_{22} / \Delta n_{11}$, de acuerdo con (3.8), se obtiene una recta de pendiente L_{22} y ordenada en el origen L_{11}, [(Figura 3.5) (transparencia)].

Los valores obtenidos gráficamente fueron refinados mediante tratamiento de los datos por Letagrop. Se utilizó como criterio de bondad en el ajuste las funciones (1,23) y (1.24).

ΔQ^* se calculó suponiendo pequeñas variaciones, δH_o, en la acidez analítica, pues probablemente es en esa magnitud donde se cometen mayores errores.

Aunque en el intervalo de concentraciones estudiado, la concentración de $VOOH^+$ no es lo suficientemente pequeña para considerarla despreciable, no es lo bastante grande pa



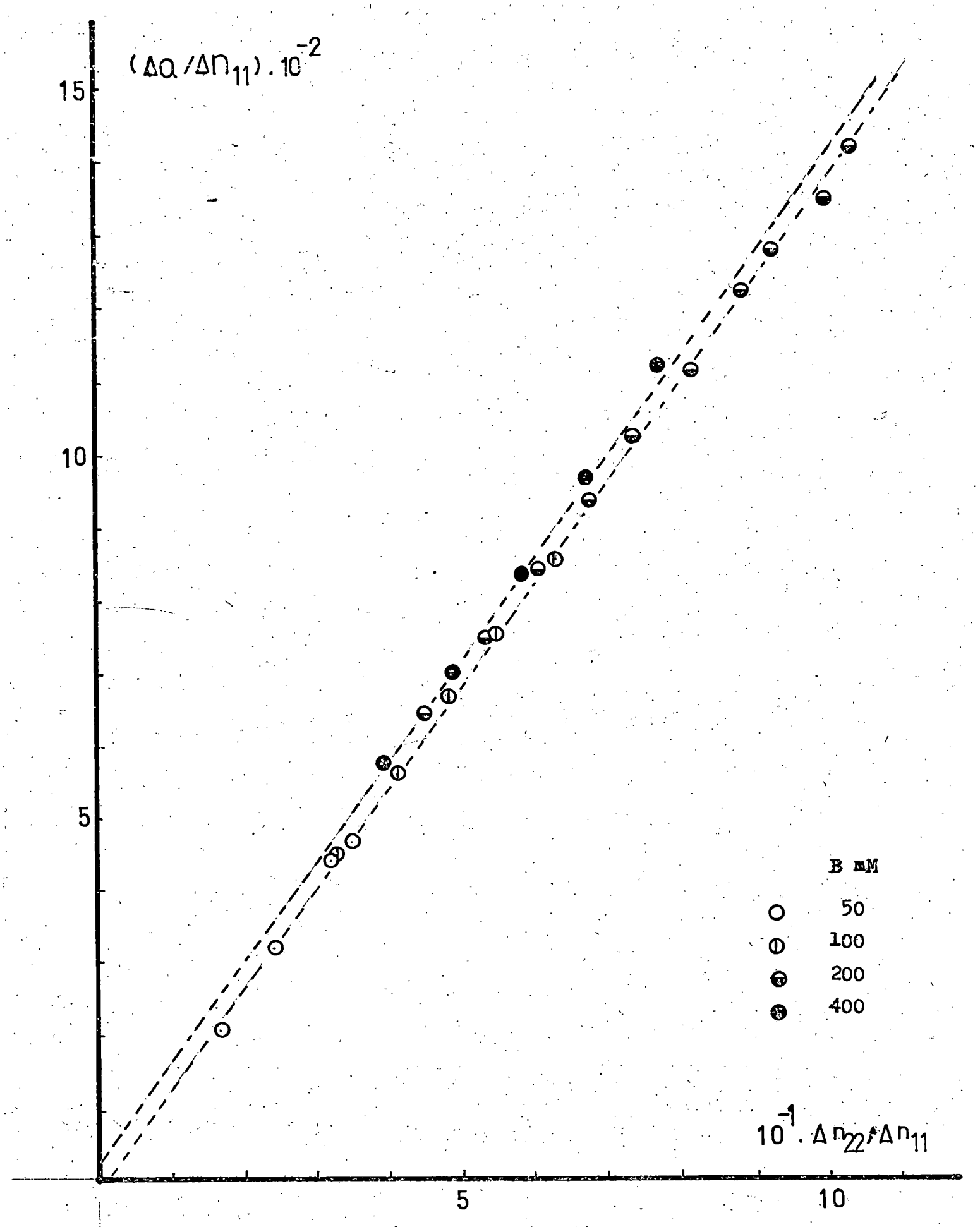


Figura 3.5 : Representación gráfica de la función;

$$\Delta Q / \Delta n_{11} = L_{11} + (\Delta n_{22} / \Delta n_{11}) L_{22}$$

Tabla 3.8

$-\log \beta_{11}$	6.4	6.4	6.4	6.4	6.7 ± 0.4	($\beta_{11} = 0$)
L_{11}	6	13	4 ± 12	3 ± 9	4 ± 3	0
$-\log \beta_{22}$	7.45	7.45	7.45	7.45	7.45	7.35 ± 0.09
L_{22}	13.8 ± 0.3	14.3 ± 0.1	14.0 ± 0.4	13.9 ± 0.2	13.9	13.78 ± 0.08
(ΔQ)		0.013	0.04	0.03	0.04	0.02
$\delta(\Delta Q)$ I						
$\delta(\Delta Q)$ II		0.05				
$\delta(\Delta Q)$ III		0.05				
$\delta(\Delta Q)$ IV		0.05				
δH_o I				- 0.97	- 0.64	- 1.57
δH_o II				- 0.75	- 0.48	- 1.32
δH_o III				- 0.14	- 0.15	- 0.17
δH_o IV		0.20		0.18	0.19	0.20

ra lograr un valor aceptable del calor de reacción correspondiente; bastan ligeros cambios en H_o para producir grandes variaciones en L_{11}. Con mayor razón tampoco fué posible obtener información sobre el complejo (2, 1).

Los resultados de los cálculos se recopilan en la Tabla 3.8 . Las columnas 2, 3 y 4, recogen los resultados manteniendo $\delta H = 0$, con excepción de la serie IV columna 3 , mientras que en las restantes se hizo variar este error. Como se muestra en la columna 6, variando solamente β_{11} y L_{11} se consiguen mejores valores para estos parámetros, aunque el sistema minimiza mejor, columna 7, suponiéndolos nulos si bien ello implica mayores δH_o para las series I y II.

Por tanto, lo mismo que en el caso de las constantes de equilibrio,[16] solamente podemos dar, con seguridad, el calor de reacción del complejo $(VO)_2(OH)_2^{2+}$: $\Delta H_{22} = 13.9 \pm 0.2$ $Kcal.mol^{-1}$, y un valor aproximado para el compuesto $VOOH^+$: $\Delta H_{11} = 4 \pm 3$ Kcal/mol, suponiendo $\log \beta_{11} = -6.7 \pm 0.4$.

Comparando estos valores con los calculados a partir de las constantes de equilibrio en KNO_3 0.1M a 4 °C y 25 °C mediante la ecuación de van t'Hoff : $\Delta H_{22} = 12.6 \pm 1.5$ Kcal mol^{-1} y $\Delta H_{11} = 13.1 \pm 1.1$ Kcal . mol^{-1}; es de notar el buen acuerdo para el complejo (2, 2); no así para el (1, 1), donde la discrepancia es grande.

Volviendo a la Figura 3.5, y observando que los datos

correspondiente a la primera serie, I , de una parte, y el conjunto de las restantes series de otro, parecen situarse en rectas paralelas, líneas de trazos, lo que hace pensar en la posibilidad de un error sistemático en la medida del calor, se ha intentado un nuevo ajuste gráfico bajo este supuesto.

Por cuanto el ión VO^{2+} se comporta como un ácido relativamente fuerte, la valoración entálpica, (Figura 3.6), no pudo usarse para la determinación y comprobación de H_o; obsérvese que las rectas, a los efectos trazadas teóricamente, cuya intersección P daría el volumen equivalente, v_{eq}, no están definidas. Por este motivo, y en razón de su menor valor absoluto, se mantuvo el error δH_o en la serie IV, conservando el valor de la acidez analítica inicial para las restantes, I, II, y III, en este intento de ajuste.

Un valor de $\delta(\Delta Q) = 0.05$ cal., como error sistemático para las series II, III y IV , proporcionó el ajuste de la Figura 3.7 , y los valores $\Delta H_{22} = 14.3 \pm 0.1$ Kcal . mol^{-1} , y $\Delta H_{11} = 13$ Kcal . mol^{-1} , con una desviación normal $\sigma(\Delta Q) = 0.013$ cal. La indeterminación de L_{11} persiste, no obstante, ya que la parte proporcional del calor correspondiente al complejo $VOOH^{+}$ es del mismo orden de magnitud del error de la medida.

En resumen, a continuación se dan las reacciones y los

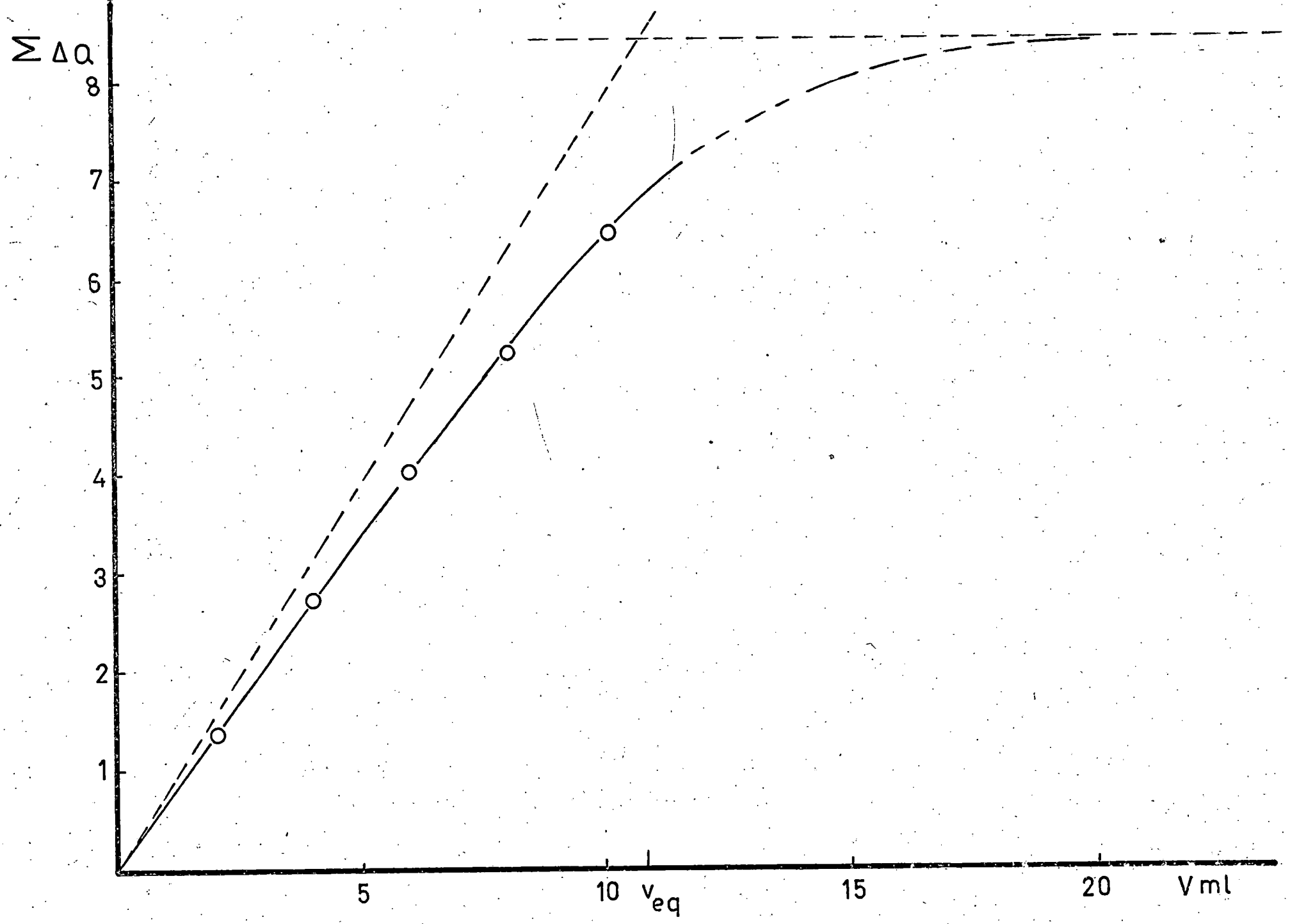


Figura 3.6 : VO^{2+} (KCl 3M, 25 ºC) Valoración entálpica B 400 mM

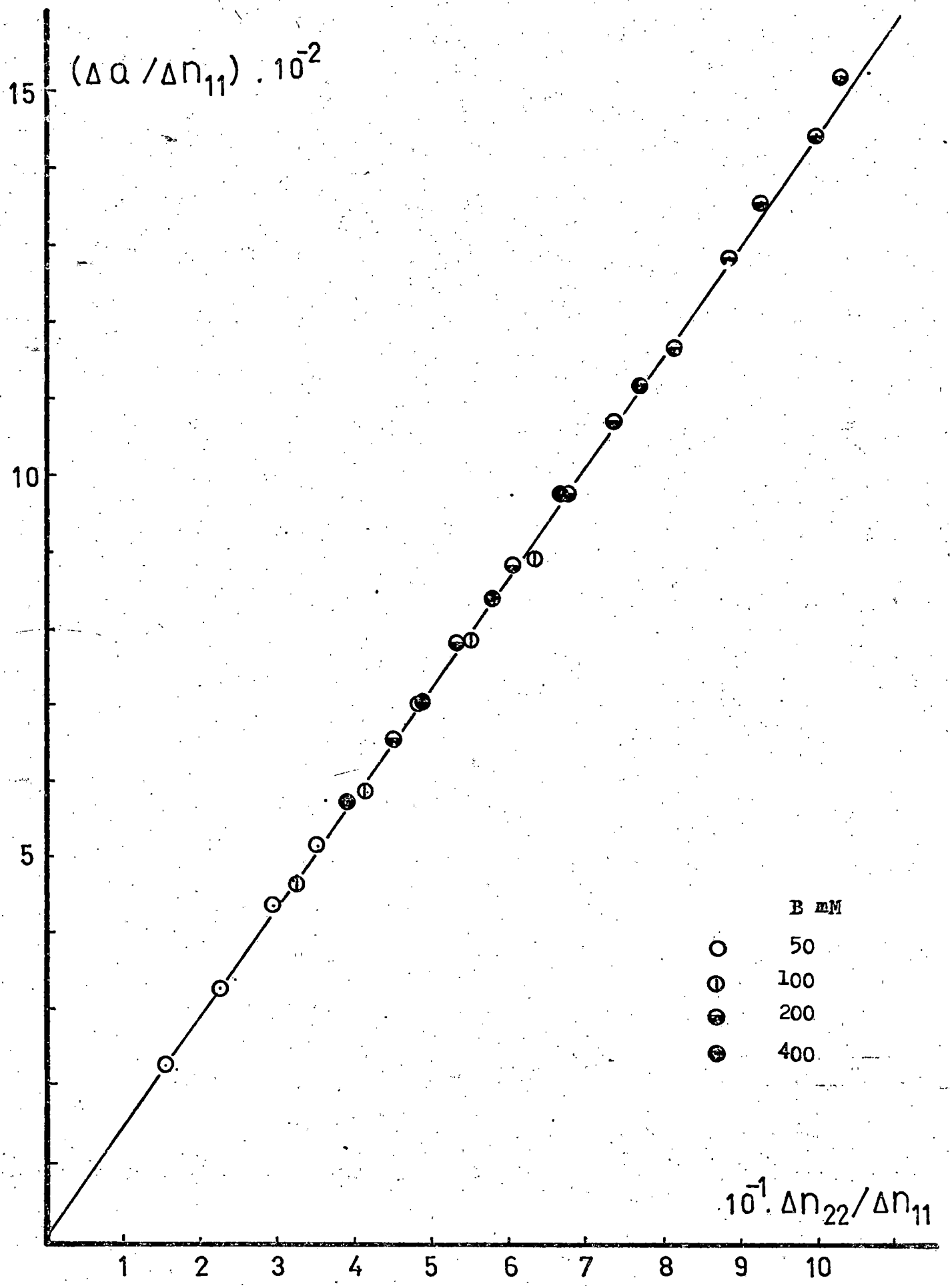


Figura 3.7 : Ajuste de la función $\Delta Q = L_{11}\Delta n_{11} + L_{22}\Delta n_{22}$ supuesto error sistemático.

valores de ΔG, calculados a partir de las constantes de equilibrio correspondientes, ΔH y ΔS.

	ΔG Kcal/mol	ΔH Kcal/mol	ΔS u.e
$VO^{2+} + H_2O \rightleftharpoons VOOH^+ + H^+$	9.1±0.5	<13±	13±
$2\ VO^{2+} + 2\ H_2O \rightleftharpoons (VO)_2(OH)_2^{2+} + 2\ H^+$	10.16±0.05	14.3±0.1	13.9±1

3.3 Hidrólisis de V^{3+} (25 °C, KCl 3 M)

Al igual que el VO^{2+}, los cationes metálicos, en general, se hidrolizan como ácidos mas ó menos fuertes según su carga, tamaño, etc..Además del hidróxido insoluble, se pueden formar cationes básicos solubles que pueden contener mas de un átomo central. Así, la hidrólisis del vanadio (III) se podría esquematizar,

$$q\ V^{3+} + p\ H_2O \rightleftharpoons V_q(OH)_p^{3q-p} + p\ H^+ \qquad (3.11)$$

encuadrada en el esquema de reacción (1.1) para $r = 0$.

El comportamiento de estas disoluciones hidrolizadas, de vanadio(III), antes de la formación de productos insolubles, viene dado[6] por la Figura 3.8; su composición y las correspondientes constantes de equilibrio se reunen en la Tabla 3.9.

En el aspecto cinético,[21] el tratamiento de los datos obtenidos, (Figura 3.9) , fueron interpretados tomando en cuenta las especies presentes en el equilibrio,

$$VOH^{2+} + H^{+} \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$$

$$2\ VOH^{2+} \rightleftharpoons V_2(OH)_2^{4+} \qquad (3.12)$$

$$V_2(OH)_3^{3+} + H^{+} \rightleftharpoons V_2(OH)_2^{4+} + H_2O$$

suponiendo solo las dos primeras reacciones debido a que los expèrimentos se llevaron a cabo en una zona donde el complejo (3, 2) abunda poco.

Los resultados obtenidos,[21] Tabla 3.10 , indican que las reacciones son mucho mas lentas que lo reportado para sistemas análogos; sin embargo, durante los experimentos de calorimetría solo hacia el final de las valoraciones se observaron periodos excesivamente largos en la evolución del calor.

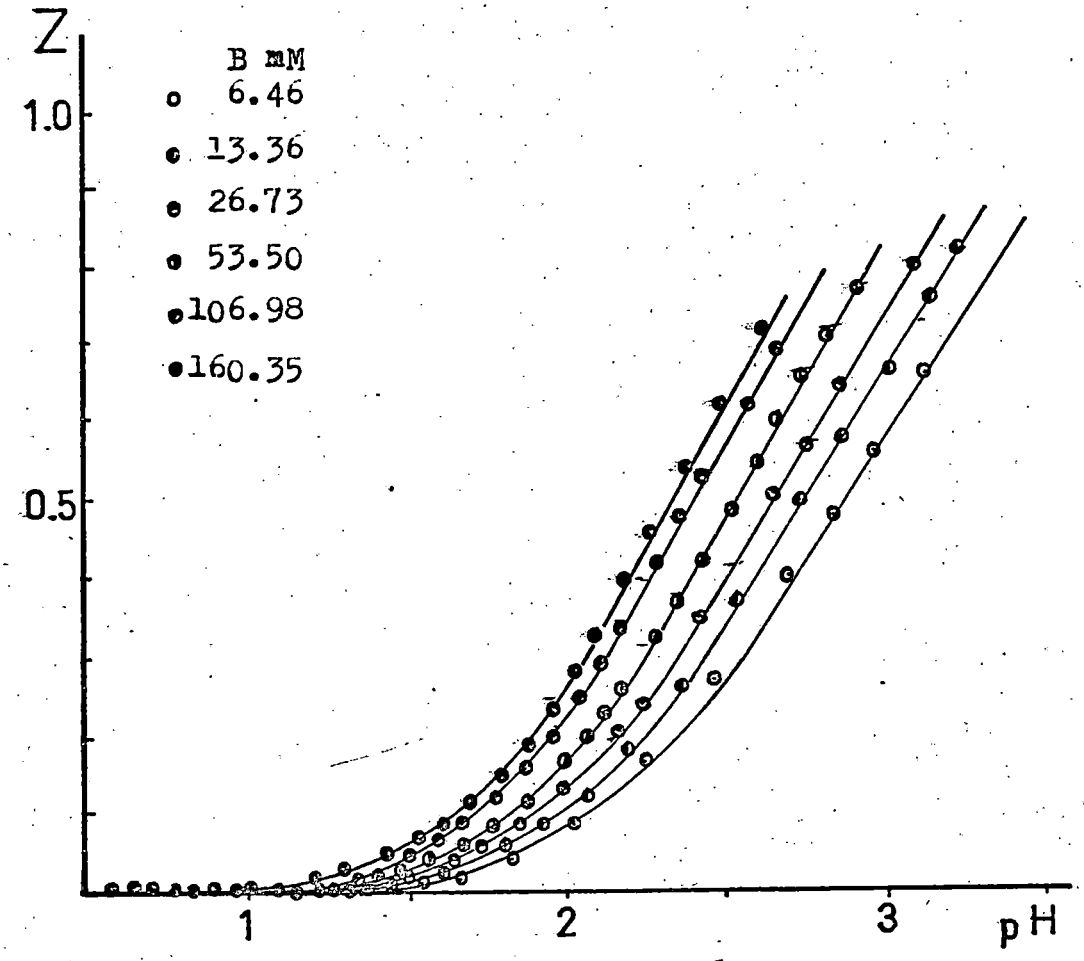


Figura 3.8 : Datos experimentales[6] Z(log h, B) ; hidrólisis V^{3+} (KCl 3M, 25 °C)

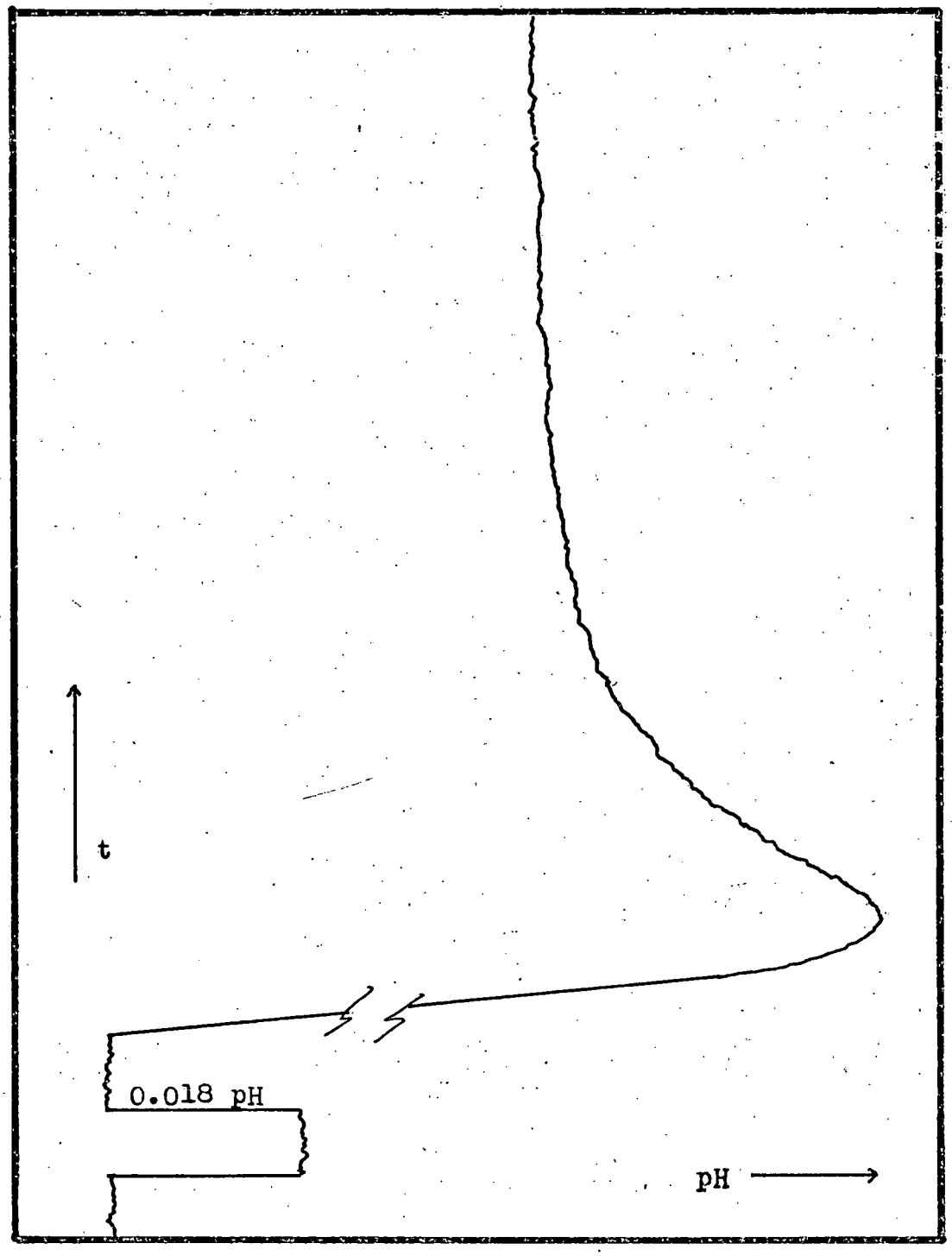


Figura 3.9 : Experimento de relajación a B constante.[21]

Hidrólisis, V^{3+} (KCl 3M, 25 °C)

Tabla 3.9

(p, q)		$-\log \beta_{pq}$	
(1, 1)	3.15±0.05	3.07±0.07	3.07±0.05
(2, 2)	4.10±0.05	3.96±0.05	3.93±0.02
(2, 1)	7.3	7.3 (7.0)	
(3, 2)		8.2 (8.0)	8.2 ± 0.2
método	gráfico	Letagrop	Letagrop
m.i., °C	NaCl 3M, 25	KCl 3M, 25	KCl 3M, 25
referencia	22	23	6
$\sigma(Z)$		0.008_8	0.006_9

Tabla 3.10

$\vec{k}_{11}$	2.2 ± 0.1
$\overleftarrow{k}_{11} = \vec{k}_{11}\beta_{11}$	(1.9 ± 0.1) 10^{-3}
$\overleftarrow{k}_{22}$	(2.5 ± 0.2) 10^{-2}
$\vec{k}_{22} = \overleftarrow{k}_{22}\beta^{*}_{22}$	3.8 ± 0.3

$$\beta^{*}_{22} = \beta_{22}\ \beta_{11}^{-2}$$

Finalmente, en lo que respecta a la termoquímica de las reacciones (3.12) no existe información excepto el valor $-\Delta H_{11}$, calculado por Furman y Garner,[24] para la primera de esas reacciones, a partir de la medida de la variación óptica con la temperatura en disoluciones de perclorato de vanadio(III) (200 - 1000 nm, $NaClO_4$ 1 M, 25 - 50 °C).

Reactivos, disoluciones y análisis

Además de H_2 GIV y Pt, malla grande, platinado, para las reducciones,[14] se utilizaron los mismos reactivos y métodos de análisis que en el apartado anterior, 3.2, por cuanto las disoluciones primarias empleadas aquí fueron de VO^{2+}.

Las disoluciones de vanadio(IV), con B y H perfectamente conocidos, se redujeron cuantitativamente a V^{3+} según el esquema de reacción,

$$VO^{2+} + 1/2\ H_2 + (1-Z)\ H^+ \rightleftharpoons 1/q\ V_q(OH)_{qZ}^{(3-Z)q} + (1-Z)\ H_2O \qquad (3.13)$$

donde Z es el número medio de H^+ disociados por mol de V^{3+} en sus reacciones de hidrólisis,

$$V^{3+} + H_2O \rightleftharpoons VOH^{2+} + H^+$$

$$2\ V^{3+} + 2\ H_2O \rightleftharpoons V_2(OH)_2^{4+} + 2\ H^+ \qquad (3.14)$$

$$2\ V^{3+} + 3\ H_2O \rightleftharpoons V_2(OH)_3^{3+} + 3\ H^+$$

A continuación se dan las concentraciones de V^{3+}, B_o, H^+, H_o, Cl^-, Cl y K^+, K, para cada una de las tres series de experimentos realizados,

	B_o	H_o	Cl	K	M
I	0.200	$-145.36\ 10^{-3}$	3	2.745	
II	0.100	- 72.68 "	3	2.873	
III	0.050	- 36.34 "	3	2.936	

Datos experimentales

Los experimentos se realizaron en atmósfera de argón puro, libre de O_2 y CO_2, y presaturado en KCl 3M a 25 °C, valorando 100.01 ml de las disoluciones de vanadio(III) contenidas en el vaso de reacción del calorímetro, mediante adiciones de v ml de una disolución de ácido clorhídrico de composición (HT 1 M, Cl 3M, K 2 M), concentraciones de H^+, Cl^- y K^+, respectivamente.

Las, Tabla 3.11, Tabla 3.12 y Tabla 3.13, contienen los datos experimentales (v_o, B_o, A_o, C_o, A_T, v, ΔQ) y la Figura 3.10 muestra la valoración entálpica de la serie I, en forma de trazado gráfico $\sum \Delta Q$ frente a v.

Interpretación de los datos

Se puede observar diagramas de distribución de complejos, (Figura 3.11 y Figura 3.12), que en la zona Z(pH, B) barrida en los presentes experimentos, al igual que en los experimentos de cinética, solo existen los complejos VOH^{2+} y $V_2(OH)_2^{4+}$ como únicos productos de hidrólisis en cantidad apreciable por lo que los datos fueron interpretados bajo este supuesto.

Los cambios de entalpía vienen dados por una ecuación análoga a (3.8), por lo que al trazar $\Delta Q / \Delta n_{11}$ frente a $\Delta n_{22} / \Delta n_{11}$, (Figura 3.13), los datos se situaron sobre una recta de pendiente L_{22} = 11.79 ± 0.12 Kcal/mol; y ordenada en el origen L_{11}= 6.55 ± 0.15 Kcal/mol. La bondad del ajuste está dado por la desviación normal $\sigma(\Delta Q)$ = 0.15cal.

Finalmente, la siguiente información resume las reacciones de hidrólisis y los correspondientes valores de ΔG, calculados a partir de las constantes de equilibrio que aparecen tabuladas en la Tabla 3.9, ΔH y ΔS, válidas en KCl 3 M y 25 °C.

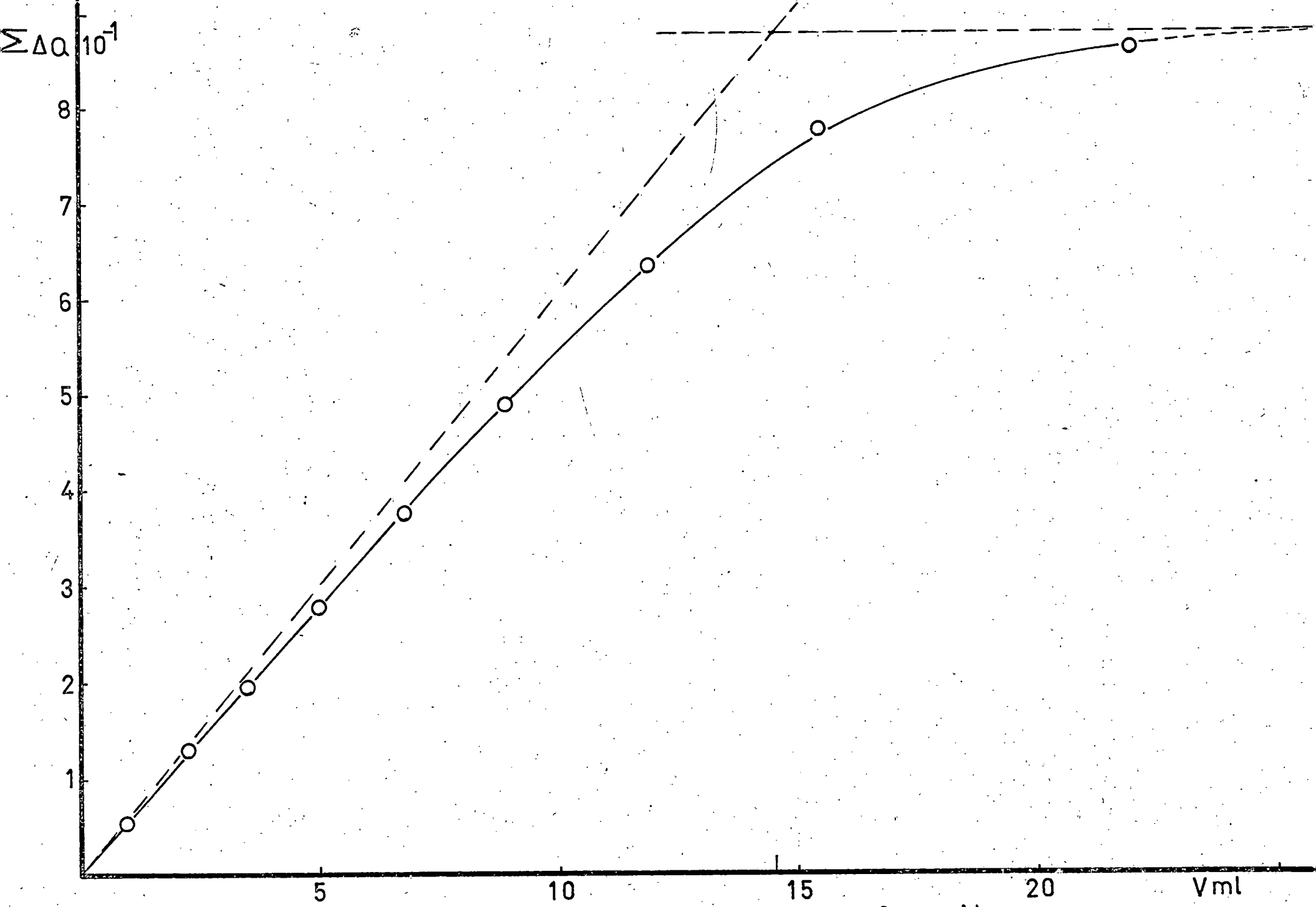


Figura 3.10 : V^{3+} (KCl 3M, 25 ºC) Valoración entálpica

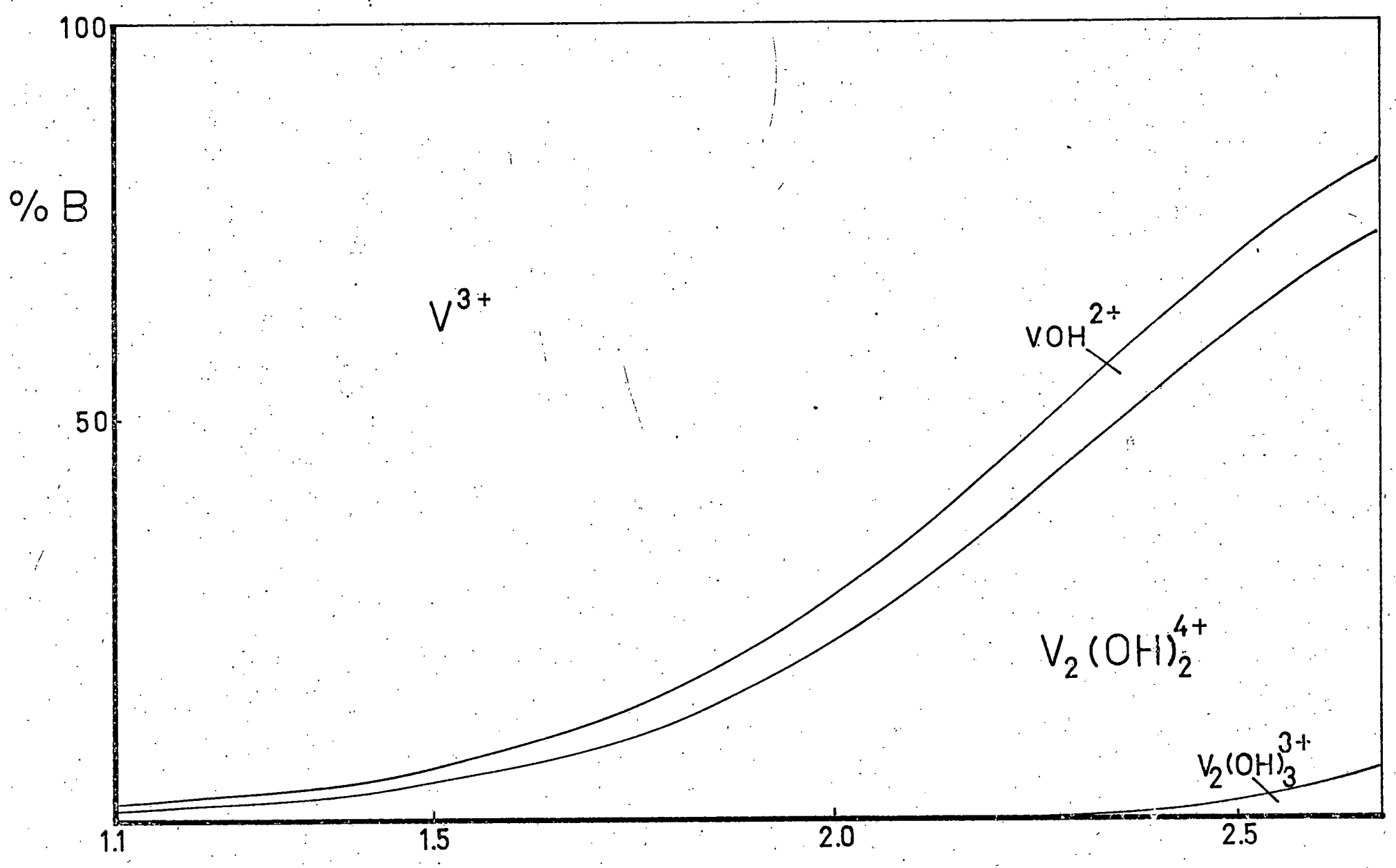


Figura 3.11 : V^{3+} (KCl 3M, 25 ºC) Diagrama de distribución de especies B 50 mM

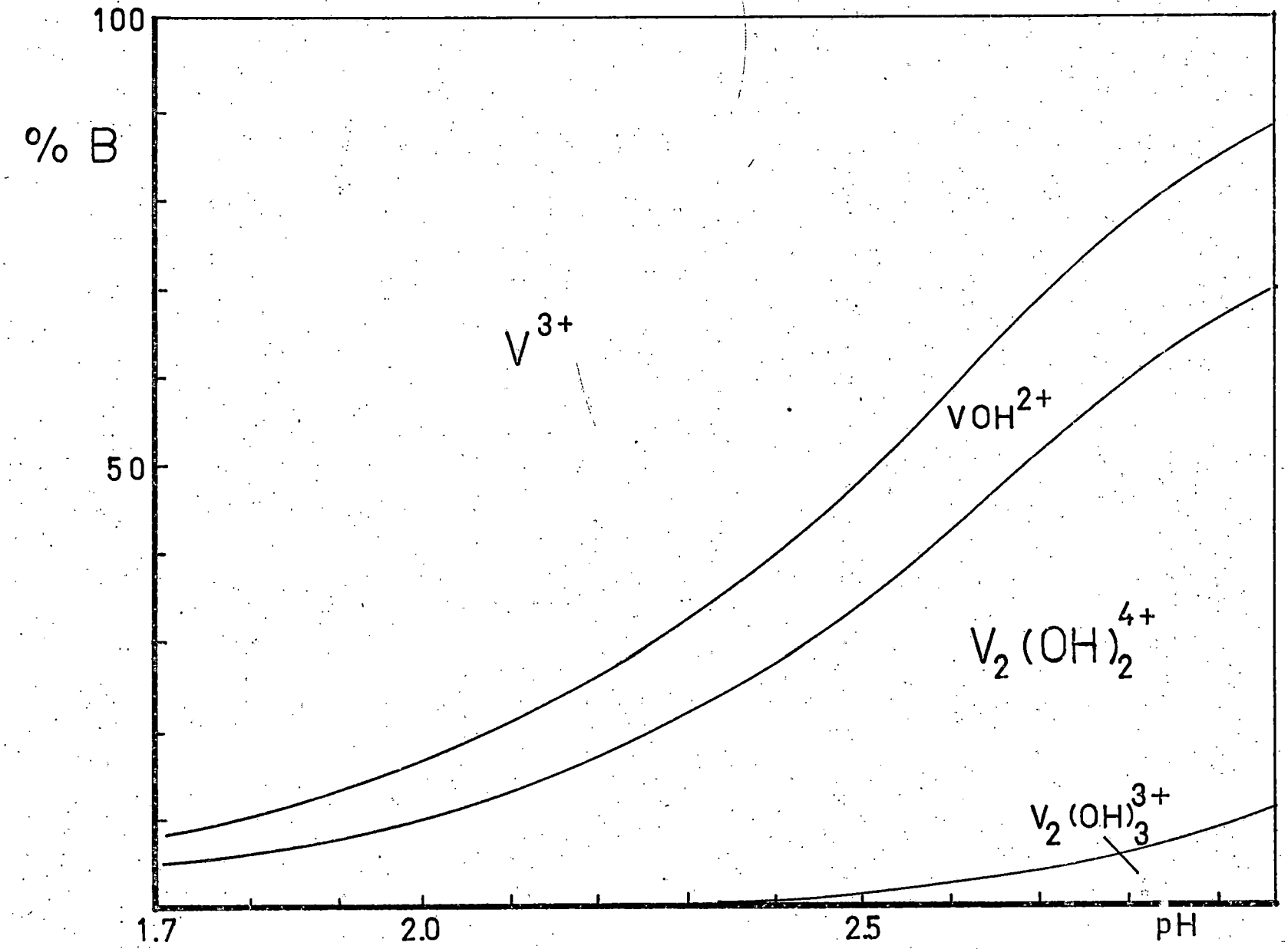


Figura 3.12 : V^{3+} (KCl 3M, 25 ºC) Diagrama de distribución de especies B 200 mM

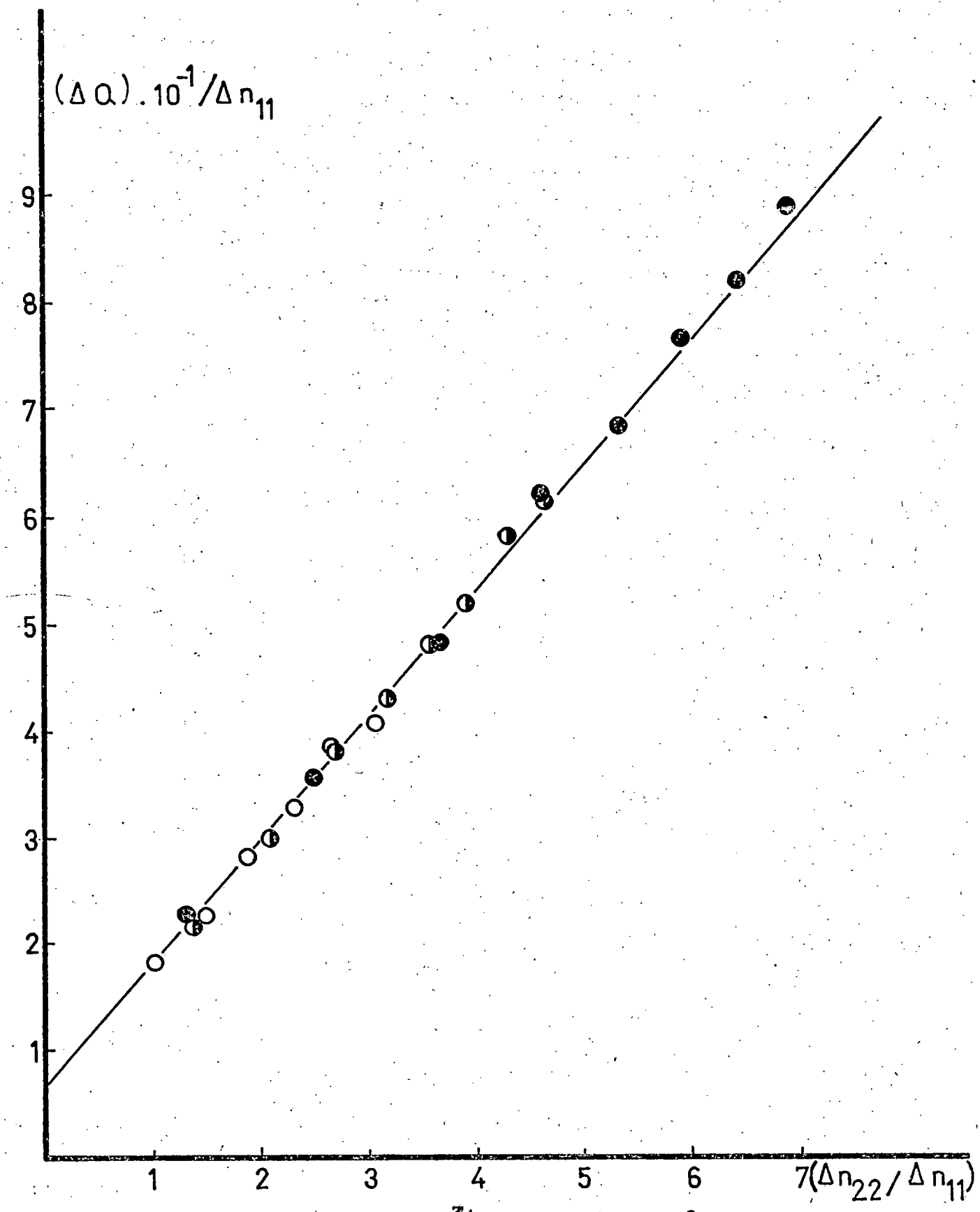


Figura 3.13 : Calorimetría; V^{3+} (KCl 3M, 25 °C)

Función; $\Delta Q / \Delta n_{11} = L_{11} + L_{22} \; \Delta n_{22} / \Delta n_{11}$

Tabla 3.11

VO=1.00010E+02 ml

BO=2.00000E-01 AO=-HO=1.45360E-01 CO=0.00000E+00 AT=-HT=-1.00000E+00 M

V	VTOT	Q EXP	C 110	C 220
-	100.01	-	1.98465E-02	6.38803E-02
1.00	101.01	5.54	1.90482E-02	5.88446E-02
2.30	102.31	7.39	1.79949E-02	5.25166E-02
3.50	103.51	6.68	1.69991E-02	4.68651E-02
5.00	105.01	8.33	1.57239E-02	4.00979E-02
6.80	106.81	9.72	1.41335E-02	3.23964E-02
8.90	108.91	11.15	1.22167E-02	2.42066E-02
11.90	111.91	14.65	9.19610E-03	1.37153E-02
15.50	115.51	13.83	5.58160E-03	5.05270E-03
22.00	122.01	8.99	2.10890E-03	7.21330E-04

Tabla 3.12

VO=1.00010E+02 ml

BO=1.00000E-01 AO=-EO=7.26800E-02 CO=0.00000E+00 AT=-HT=-1.00000E+00 M

V	VTOT	Q EXP	C 110	C 220
-	100.01	-	1.36698E-02	3.03059E-02
0.80	100.81	4.48	1.28432E-02	2.67514E-02
1.70	101.71	4.88	1.18805E-02	2.28914E-02
2.60	102.61	4.78	1.08793E-02	1.91957E-02
3.50	103.51	4.78	9.83450E-03	1.56857E-02
4.40	104.41	4.55	8.74340E-03	1.23982E-02
5.60	105.61	5.76	7.21880E-03	8.45140E-03
7.20	107.21	6.34	5.15420E-03	4.30840E-03
9.40	109.41	5.13	2.90560E-03	1.36920E-03

Tabla 3.13

VO=1.00010E+02 ml

BO=5.00000E-02 AO=-HO=3.63400E-02 CO=0.00000E+00 AT=-HT=-1.00000E+00 M

V	VTOT	Q EXP	C 110	C 220
-	100.01	-	9.31840E-03	1.40825E-02
0.40	100.41	2.08	8.77730E-03	1.24946E-02
1.30	101.31	4.78	7.49660E-03	9.11430E-03
2.11	102.12	3.95	6.28653E-03	6.36630E-03
2.91	102.92	3.52	4.99460E-03	4.04580E-03
3.70	103.71	2.87	3.76720E-03	2.30160E-03
4.91	104.92	2.76	2.29720E-03	8.55880E-04

	ΔG Kcal/mol	ΔH Kcal/mol	ΔS u.e.
$V^{3+} + H_2O \rightleftharpoons VOH^{2+} + H^+$	4.19±0.05	6.55±0.15	7.9±0.2
$2\ V^{3+} + 2\ H_2O \rightleftharpoons V_2(OH)_2^{4+} + 2\ H^+$	5.36±0.03	11.79±0.12	21.6±0.1

3.4 Bibliografía

1 M. J. Sienko, y R. A. Plane ; "Physical Inorganic Chemistry", Benjamin, Nueva York (1963)

2 J. P. Hunt ; "Metal Ions in Aqueous Solutions" , Benjamin, Nueva York (1963)

3 H. Ohtaki ; Inorg. Chem., 6 808 (1967)

4 I.M.Kolthoff, y V. Stenger ; "Volumetric Analisis" Vol II, Interscience Pub. Inc., Nueva York (1958)

5 L. G. Sillen ; "Some Laboratory Methods" , Department of Inorganic Chemistry" , KTH , Estocolmo (1959)

6 S. Mateo, y F. Brito ; Anales de Fis. y Quim. (Madrid) 64B, 115 (1968)

7 R. Trujillo, y F. Brito; Anales de Fis. y Quim. (Madrid), 53B, 441 (1957)

8 S. Arlhand, y L. Kullberg ; Acta Chem. Scand., 25, 3457 (1971)

9 R. Larsson, y G. Nunziata ; Ibidem, 24, 1 (1970)

10 J. Selbin ; Chem. Rev., 65, 153 (1965)

11 M. T. Khan, y A. Martell ; J. Am. Chem. Soc., 90, 6011 (1968)

12 J. Ascanio, M. Franceschetto, y F. Brito ; Anales de Quim., 70, 465 (1974)

13 H. Rossotti, y F. Rossotti ; Acta Chem. Scand., 9, 1177 (1955)

14 F. Brito ; Anales de Fis. y Quim., (Madrid), 62B, 193 (1966)

15 A. Diaz ; Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV, Caracas (1966)

16 S. Mateo, y F. Brito ; Anales de Fis. y Quim. (Madrid) 68, 37 (1972)

17 J. Ascanio y F. Brito ; Anales de Quim. 69, 177 (1973)

18 L. G. Sillen, y B. Warnqvist ; Arkiv kemi, 31, 315(1969)

19 R. Arnek ; Ibidem, 32, 81 (1970)

20 R. Zurmuhl ; "Matemática Aplicada para Ingenieros y Físicos", Editorial Labor, Barcelona (1964), pag. 302

21 Mate S. Mateo, y H. Kaehler, y F. Brito ; ASOVAC, Caracas (1970)

22 L. Pajdowski ; "Theory and Structure of Complexes Compounds" , Pergamon Press, Oxford (1964) pag. 588

23 F. Brito ; Anales de Fis. y Quim. (Madrid), 62B, 193 (1966)

C A P I T U L O 4 NEUTRALIZACION DE ACIDOS DEBILES

4.1	Acidos débiles	79
4.2	HOOC-COOH, (KCl 3M, 25 ºC)	80
	Reactivos, disoluciones y análisis	80
	Datos experimentales (fem)	81
	Interpretación de los datos (fem)	82
	Datos experimentales (calorimetría)	89
	Interpretación de los datos (cal.)	89
4.3	CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3, (KCl 3M, 25 ºC)	93
	Reactivos, disoluciones y análisis	94
	Datos experimentales	95
	Interpretación de los datos	97
4.4	Bibliografía	100

4.1 Acidos débiles

Las reacciones de formación de ácidos débiles a partir de sus iones en disolución,

$$p\,H^+ + r\,C \rightleftharpoons H_pC_r \qquad (4.1)$$

están contempladas en el esquema general de reacción (1.1), para $q = 0$.

En el presente capítulo, como ejemplo de la aplicación de la calorimetría al estudio de tales reacciones, se contempla la determinación de las entalpías de disociación del ácido oxálico, HOOC-COOH, y de la acetilacetona CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3.

Aparte del interés que el estudio de tales reacciones pudiera tener como consecuencia de que la estabilidad de los complejos, en general, depende de la fuerza básica del ligando, la elegeión de estos sistemas estuvo determinada por nuestro interés particular en sus respectivos complejos con el ión vanadilo, VO^{2+}, parte del programa de investigación que venimos desarrollando acerca de la química del vanadio.

Aunque el interés, aquí, atañe solo al aspecto calorimétrico, fué necesario calcular, como paso previo, las constantes de acidez en las mismas condiciones, KCl 3M y 25 °C, en ambos sistemas, por métodos de fem.[1] Por este motivo, aun

que supone apartarse del tema central, se da una breve reseña de su cálculo.

4.2 HOOC-COOH ; (KCl 3 M, 25 °C)

El ácido oxálico, aparte de sus aplicaciones analíticas, es uno de los agentes complejantes mas ampliamente conocidos. No obstante, el trabajo mas reciente , relativo al cálculo de sus constantes de estabilidad, se debe a E. G. Moorhead y N. Sutin[2] ; estos autores estudiaron el sistema en $NaClO_4$ 3M y 25 °C, y encuentran los valores siguientes para las constantes sucesivas: $\log K_1 = 3.801 \pm 0.003$, y $\log K_2 = 1.26 \pm 0.03$. En cuanto al aspecto termoquímico , lo mas significativo[3] parece ser el valor ΔH_1=1.659Kcal/mol ($\mu = 0$), dado por G. D. Pinching y R. G. Bates[4].

Reactivos, disoluciones y análisis

Se emplearon los siguientes reactivos: Merck p. a. ; HCl, KCl, $K_2C_2O_4$, $KMnO_4$ y Tl_2CO_3 . Las sales fueron recristalizadas y secadas convenientemente[5].

A partir de estos reactivos, se prepararon disoluciones primarias de $K_2C_2O_4$ y HCl, cuyo contenido en $C_2O_4^{=}$, y H^+, respectivamente, se determinó valorando la primera

de estas disoluciones con $KMnO_4$ normalizado, y la segunda frente a Tl_2CO_3. A partir de ellas y KCl se prepararon finalmente las disoluciones 1, 2, 3, 4 y 5 de la siguiente composición,

	$C_2O_4^=$	K^+	H^+	Cl^-	M
1	0.09964	3.000	--	2.800	
2	0.05010	3.000	--	2.900	
3	--	3.000	0.49910	3.500	
4	--	3.000	0.04980	3.050	
5	--	3.000	--	3.000	

Datos experimentales (fem)

Los experimentos de fem, se llevaron a cabo valorando las disoluciones 1 ó 2 frente a 3 ó 4, en ambiente termostatizado a 25.0±0.1 °C y atmósfera de N_2 libre de O_2 y CO_2, presaturado en KCl 3M.

El potencial, E, durante las valoraciones, se midió mediante la pila,

REF // S / X

REF ; electrodo de referencia (Pt, Hg - Hg_2^{2+})

S ; disolución problema

X ; electrodo reversible a H^+ (Vidrio)

que en medio iónico constante viene dado por la ecuación de Nernst,

$$E = E_o + J.h + g \log h \qquad (4.2)$$

E_o ; potencial normal de la pila

J ; Cte que da cuenta del potencial de difusión en la unión líquida // .

$g = R\,T\,F^{-1}$

E_o y J se determinaron previamente operando en disoluciones de H = h , conocido, (Figura 4.1).

Las Tabla 4.1, Tabla 4.2, Tabla 4.3 y Tabla 4.4 , recogen los datos experimentales (E_o, J, v_o, H_o, C_o, H_T, C_T , v, E). Lafigura 4.2 representa los datos en la forma Z(pH), donde Z es el número medio de H^+ ligados por mol de $C_2O_4^=$.

Interpretación de los datos

Los datos se interpretaron graficamente en el supues-

to de las reacciones,

$$C_2O_4^{=} + H^+ \rightleftharpoons C_2O_4H^-$$

$$C_2O_4^{=} + 2\ H^+ \rightleftharpoons C_2O_4H_2 \qquad (4.3)$$

El cálculo de las constantes de equilibrio correspondientes, β_{101} y β_{201}, ó simplemente β_{11} y β_{21} se llevó a cabo a partir de los valores de h definidos por el potencial, E , a través de (4.2), y de los balances de masas,

$$C = c + \beta_{11}\ c\ h + \beta_{21}\ c\ h^2$$

$$- Kw\ h^{-1} + H - h = C\ Z = \beta_{11}\ c\ h + 2\ \beta_{21}\ c\ h^2 \qquad (4.4)$$

La siguiente información recoge los resultados obtenidos en esta fase previa,

$C_2O_4^{=} + H^+ \rightleftharpoons C_2O_4H^-$ $\qquad$ $\log \beta_{11} = 3.76 \pm 0.01$

$C_2O_4^{=} + 2\ H^+ \rightleftharpoons C_2O_4H_2$ $\qquad$ $\log \beta_{21} = 4.90 \pm 0.02$

Dterminación de E_o y J

v_o = 20.000 ml; H_o = - 0.12 mM; H_T = 499.10 mM

v	v_o + v	E
0.094	20.094	309.4
0.222	20.222	332.2
0.420	20.420	348.7
0.910	20.910	368.2
2.000	22.000	387.2
3.000	23.000	396.4
4.020	24.020	402.7
5.010	25.010	407.3

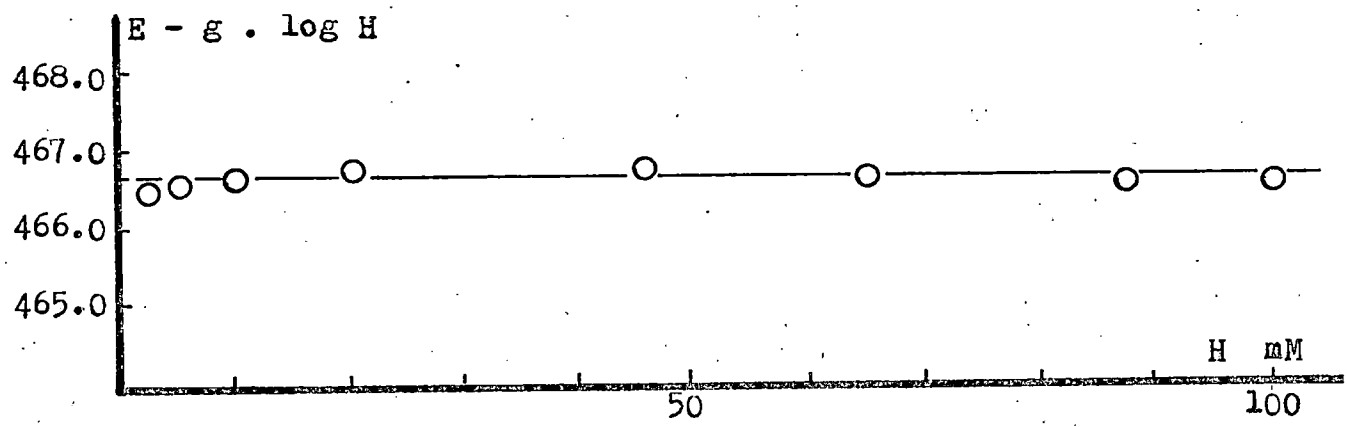


Figura 4.1 : Determinación de E_o y J

Tabla 4.1

VO=2.501E+01 ml EO=4.666E+02 mV J=0.000E+00
CO=0.000E+00 HO=9.988E-02 HT=0.000E+00 CT=5.010E-02 M

V	VTOT	E	PH	Z
1.11	26.12	405.4	1.035	1.554
3.00	28.01	402.0	1.092	1.547
6.00	31.01	396.9	1.178	1.469
8.00	33.01	393.5	1.236	1.448
10.10	35.11	390.0	1.295	1.419
12.00	37.01	386.8	1.349	1.400
14.00	39.01	383.5	1.405	1.372
16.00	41.01	380.3	1.459	1.338
18.00	43.01	377.0	1.515	1.312
20.00	45.01	373.8	1.569	1.281
22.00	47.01	370.4	1.626	1.258
24.00	49.01	367.1	1.682	1.230
26.00	51.01	363.6	1.741	1.207
28.00	53.01	360.1	1.800	1.183
30.00	55.01	356.5	1.861	1.158
32.00	57.01	352.9	1.922	1.133

Tabla 4.3

VO=2.503E+01 ml EO=4.666E+02 mV J=0.000E+00
CO=0.000E+00 HO=1.934E+03 HT=0.000E+00 CT=9.964E-02 M

V	VTOT	E	PH	Z
2.00	27.03	214.0	4.270	0.236
4.00	29.03	192.9	4.627	0.120
6.00	31.03	181.3	4.823	0.080
8.00	33.03	173.3	4.959	0.060
10.00	35.03	167.2	5.062	0.048
12.00	37.03	162.2	5.146	0.040
14.00	39.03	158.0	5.217	0.034
16.00	41.03	154.3	5.280	0.030
18.00	43.03	151.1	5.334	0.027
20.00	45.03	148.2	5.383	0.024
22.00	47.03	145.6	5.427	0.022
25.00	50.03	142.1	5.486	0.019

Tabla 4.3

VO=2.503E+01 ml EO=4.666E+02 mV J=0.000E+00
CO=0.000E+00 HO=1.934E+03 HT=0.000E+00 CT=9.964E-02 M

V	VTOT	E	PH	Z
2.00	27.03	214.0	4.270	0.236
4.00	29.03	192.9	4.627	0.120
6.00	31.03	181.3	4.823	0.080
8.00	33.03	173.3	4.959	0.060
10.00	35.03	167.2	5.062	0.048
12.00	37.03	162.2	5.146	0.040
14.00	39.03	158.0	5.217	0.034
16.00	41.03	154.3	5.280	0.030
18.00	43.03	151.1	5.334	0.027
20.00	45.03	148.2	5.383	0.024
22.00	47.03	145.6	5.427	0.022
25.00	50.03	142.1	5.486	0.019

Tabla 4.4 (continuación)

VO=2.000E+01 ml EO=4.666E+02 mV J=0.000E+00
CO=9.964E-02 HO=-1.200E-04 CT=0.000E+00 HT=4.991E-01 M

V	VTOT	E	PH	Z
5.20	25.20	354.1	1.902	1.143
5.80	25.80	364.6	1.724	1.208
6.50	26.50	373.5	1.574	1.272
7.75	27.75	384.8	1.383	1.364
10.00	30.00	397.7	1.165	1.475
12.00	32.00	405.3	1.036	1.527
14.00	34.00	410.8	0.943	1.561

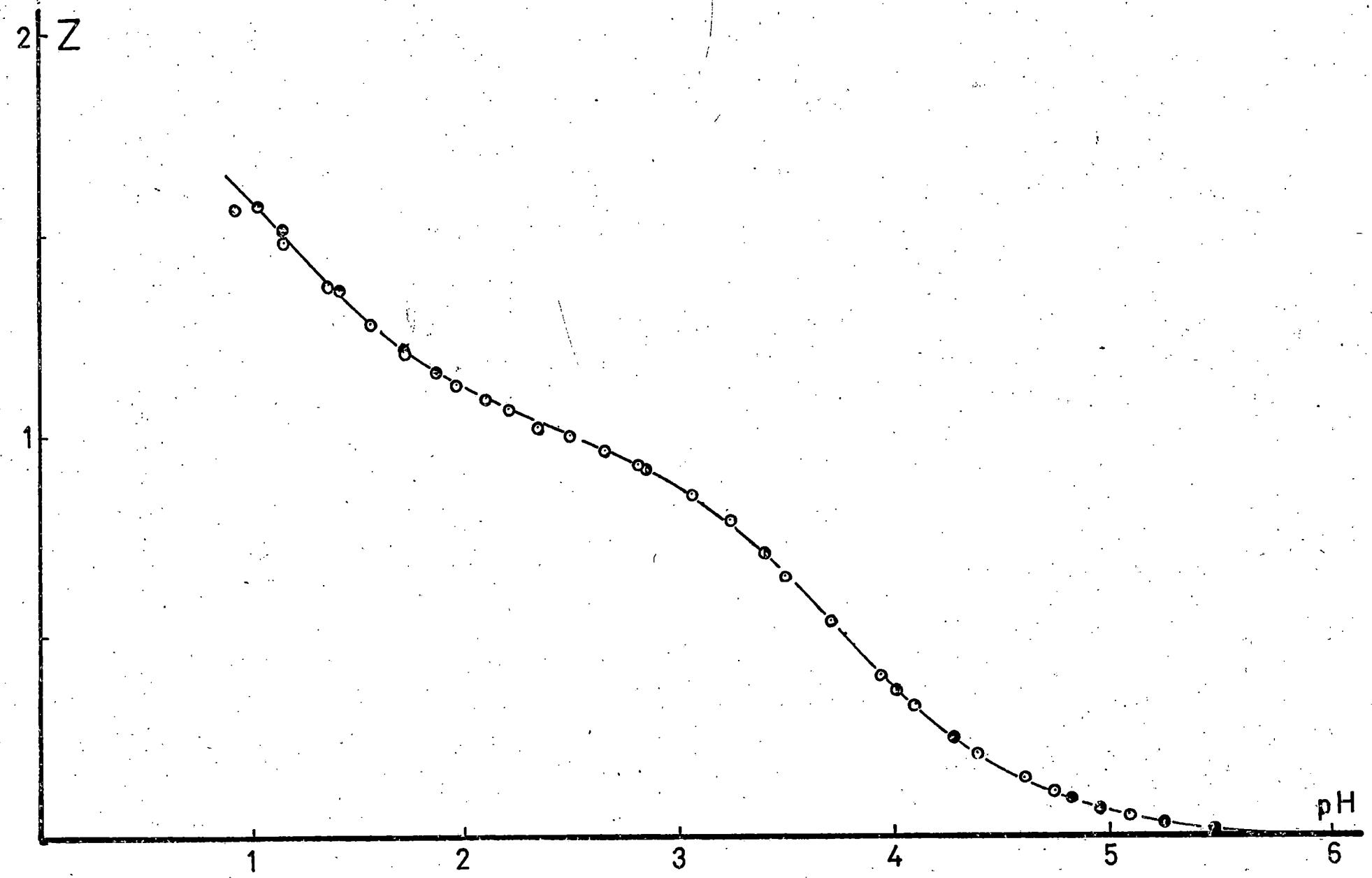


Figura 4.2: Número medio de H^+ ligados por mol de $C_2O_4^=$ frente a -log h

Datos experimentales (calorimetría)

Definido el modelo, (p, r, β_{pr}), se procedió a la determinación de las entalpías de reacción por via calorimétrica valorando v_o(=100.01) ml de disolución 1 , contenidos en el vaso de reacción del calorímetro, por adiciones sucesivas de v ml de disolución 3.

La Tabla 4.5 contiene los datos experimentales (v_o, H_o, C_o, H_T, v, ΔQ); la Figura 4.3 muestra los datos en forma gráfica, trazados como $\sum \Delta Q$ frente a v .

Interpretación de los datos

De acuerdo con (1.20) y (4.3), el balance de calor está dado por,

$$\Delta Q = L_{11} \Delta n_{11} + L_{21} \Delta n_{21} \qquad (4.5)$$

donde L_{11} y L_{21} representan las entalpías molares parciales relativas correspondientes a los complejos $C_2O_4H^-$ y $C_2O_4H_2$, respectivamente, y Δn_{11} y Δn_{21} la variación del número de moles de dichos complejos.

Las columnas 4 y 5 de la Tabla 4.5 muestran las concentraciones C 101, de $HC_2O_4^-$, y C 201 , de $C_2O_4H_2$, en cada instante, lo que permite calcular los valores de Δn_{11} y Δn_{21} correspondientes a cada adición de v.

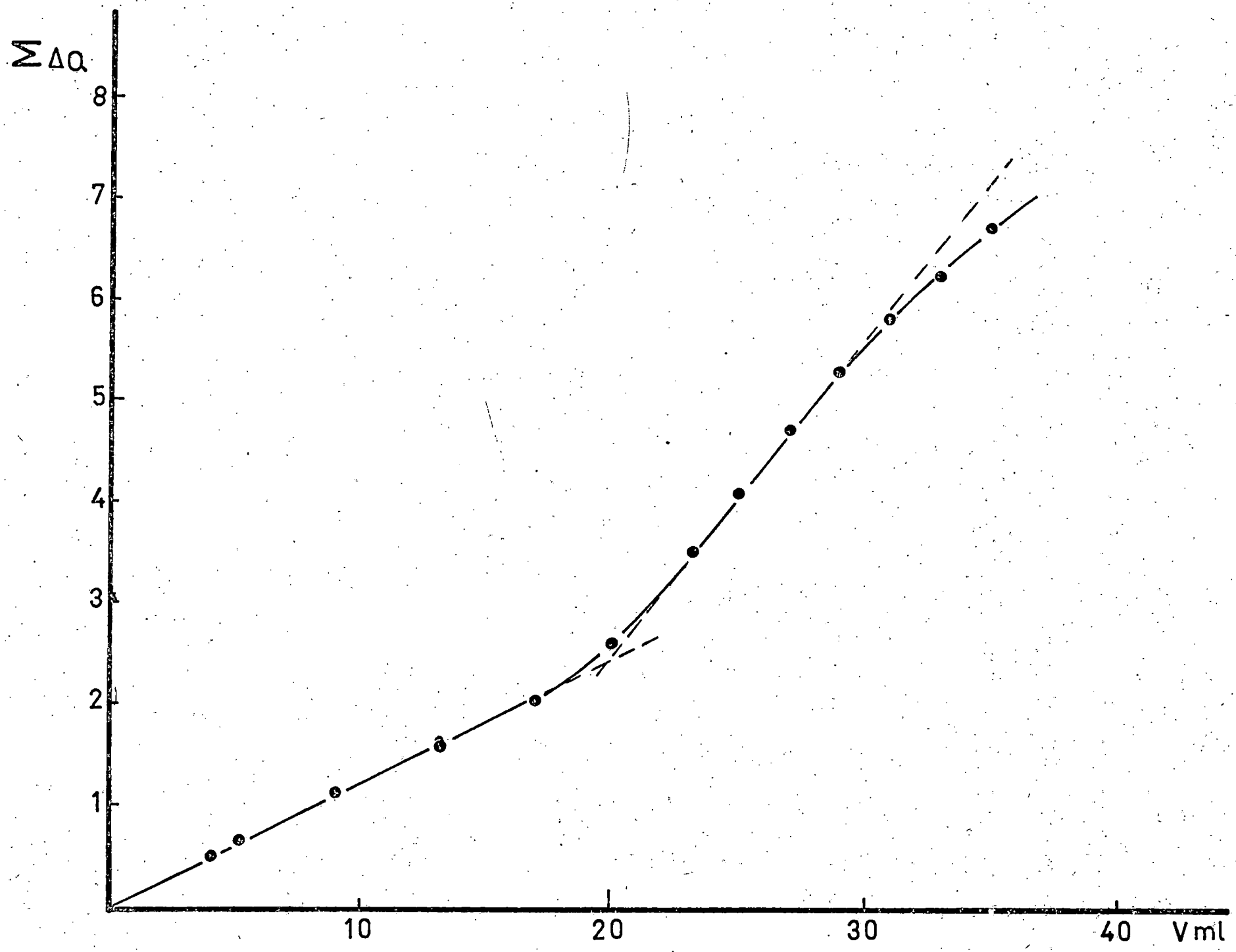


Figura 4.3: HOOC-COOH, (KCl 3M, 25 ºC) Valoración entalpica

Tabla 4.5

VO=1.00010E+02 ml

CO=9.9400E-02 HO=-1.20000E-04 HT=4.99100E-01 M

V	VTOT	Q EXP	C 101	C 201
4.00	104.01	0.513		
9.02	109.03	0.572		
13.06	113.07	0.469	5.6730E-02	2.4781E-04
17.02	117.03	0.435	6.9995E-02	8.1988E-04
20.00	120.01	0.5788	7.5251E-02	2.6412E-03
23.23	123.24	0.908	7.1811E-02	7.3680E-03
25.02	125.03	0.560	6.8335E-02	1.0276E-02
27.12	127.13	0.656	6.4161E-02	1.3491E-02
29.02	129.03	0.578	6.0537E-02	1.6149E-02
31.01	131.02	0.558	5.6976E-02	1.8664E-02
33.01	133.02	0.533	5.3657E-02	2.0927E-02
35.00	135.01	0.497	5.0609E-02	2.2932E-02

Si se observa el diagrama de distribución de especies (Figura 4.4), y se compara con la curva de valoración entálpica, (Figura 4.3), podemos concluir que, a fin de facilitar la interpretación gráfica, el sistema es suceptible de dividirse en dos zonas bien acotadas. La primera de ellas que abarca hasta la relación H/C = 1 , donde el complejo $C_2O_4H^-$ es el único en cantidad apreciable, y la segunda que abarcaría desde este punto hasta la relación H/C = 2 , zona en la que la concentración de $C_2O_4^=$ libre es muy pequeña.

Los datos de la primera zona podrían interpretarse suponiendo que el calor liberado en cada adición corresponden a la formación del complejo (1, 1), con lo que,

$$\Delta Q = L_{11} \Delta n_{11} \qquad (4.6)$$

y podría calcularse facilmente un valor aproximado de L_{11}.

Los datos en la segunda zona se podrian interpretar suponiendo que el aumento de C 201 ocurre prácticamente a expensas de C 101, con lo que $-\Delta n_{11} = \Delta n_{21}$, y en consecuencia,

$$\Delta Q = (L_{21} - L_{11}) \Delta n_{21} \qquad (4.7)$$

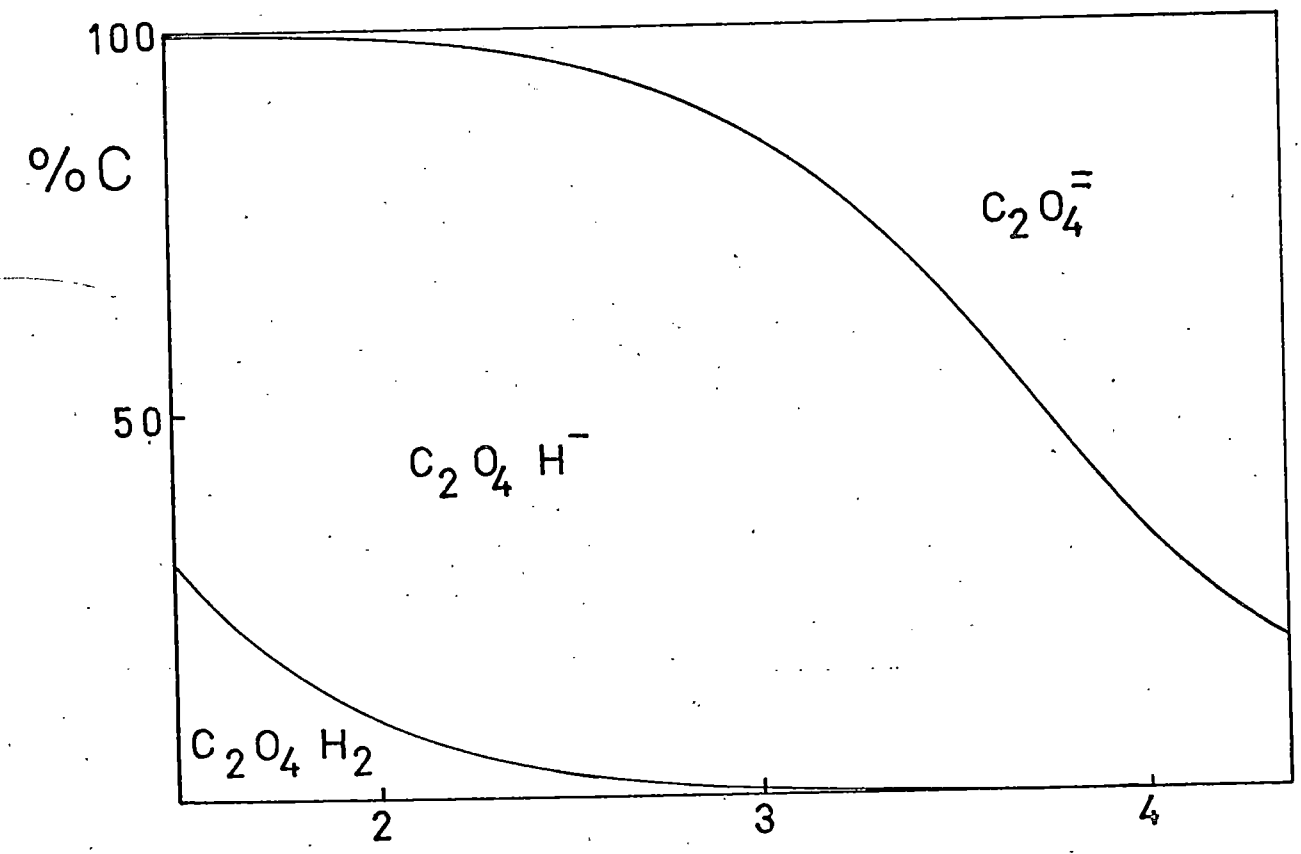


Figura 4.4 : Diagrama de distribución de especies en la zona Z(pH) barrida en el experimento de calorimetría.

ó bien,

$$\Delta Q = (L_{11} - L_{21}) \ \Delta n_{11} \qquad (4.7)a$$

Conocidos L_{11} y una de las diferencias que aparecen en (4.7) ó (4.7) a , se calcula L_{21}.

Se ha preferido, no obstante, interpretar el sistema aplicando la ecuación,

$$\sum \Delta Q = L_{11} \ \sum \Delta n_{11} + L_{21} \sum \Delta n_{21} \qquad (4.8)$$

similar a (4.5).

El exceso de álcali en el vaso de reacción, HO=-1.20000E-04, es neutralizado con la primera adición por lo que $\sum \Delta Q$ puede ser corregido si se tiene en cuenta el calor de ionización del agua. La correccion puede también evitarse, en todo caso, eligiendo como referencia para los cálculos cualquier punto de la valoración posterior al inicial.

La Figura 4.5, muestra el trazado de $-\sum \Delta Q / \sum \Delta n_{11}$ frente a $\sum \Delta n_{21} / \sum \Delta n_{11}$.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente información,

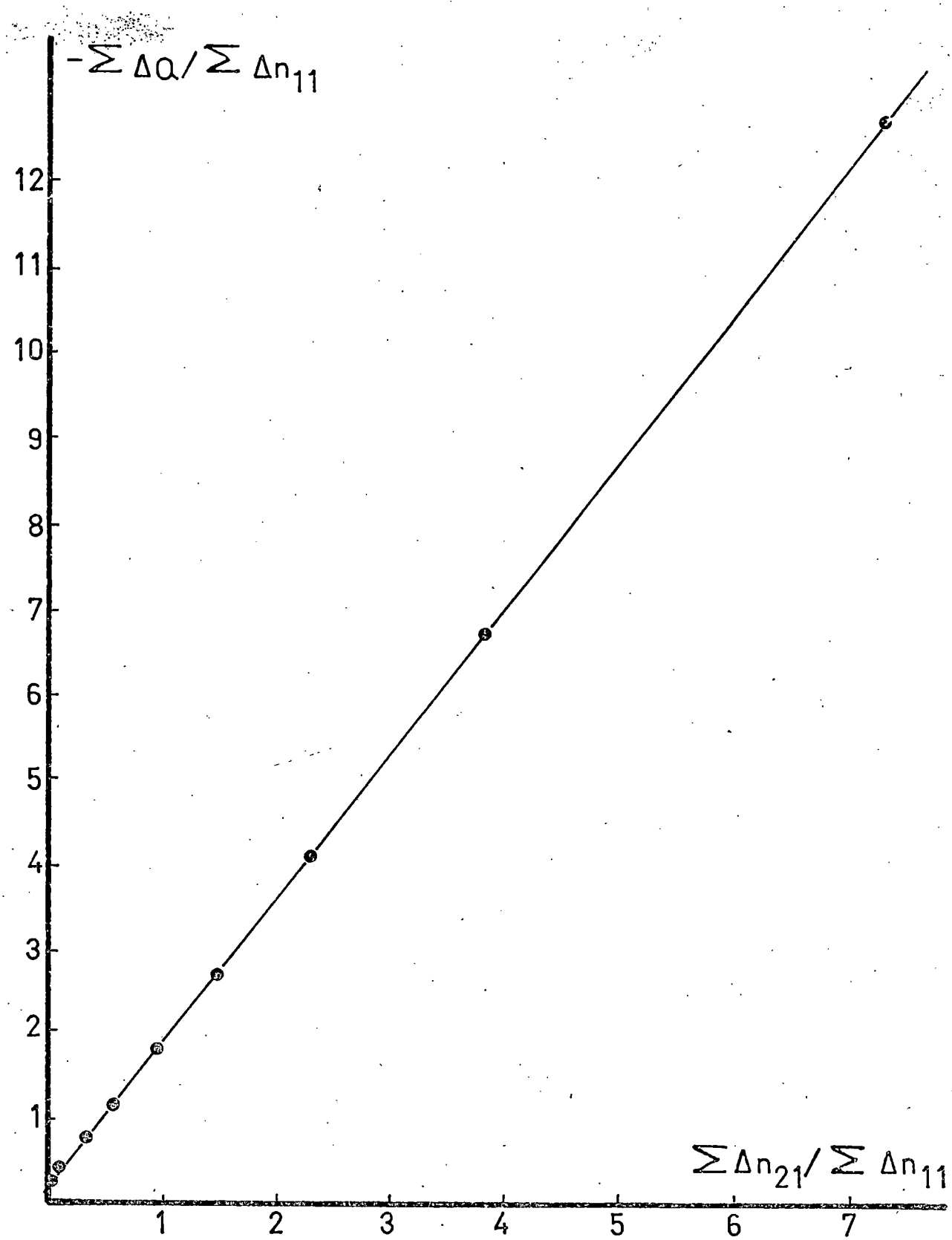


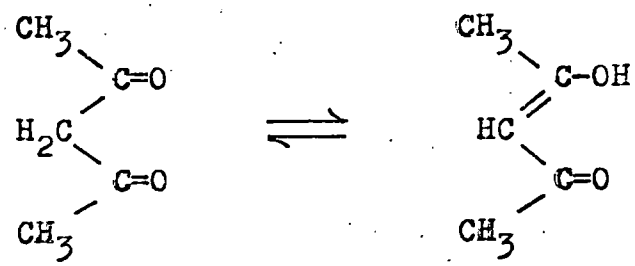
Figura 4.5: Interpretación de los datos de calorimetría del sistema,

$C_2O_4^{=}$ - H^+ (KCl 3M, 25 ° C)

Reacción	ΔG Kcal/mol	ΔH Kcal/mol	ΔS u.e.
$C_2O_4^{=} + H^+ \rightleftharpoons C_2O_4H^-$	-5.13±0.01	-0.18±0.03	16.6±0.1
$C_2O_4^{=} + 2\ H^+ \rightleftharpoons C_2O_4H_2$	-6.68±0.02	-1.69±0.03	16.7±0.1

4.3 CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3, (KCl 3 M, 25 °C)

La acetilacetona, tiene un H enolizable por lo que se presenta en dos formas tautómeras según el equilibrio ceto-enólico,

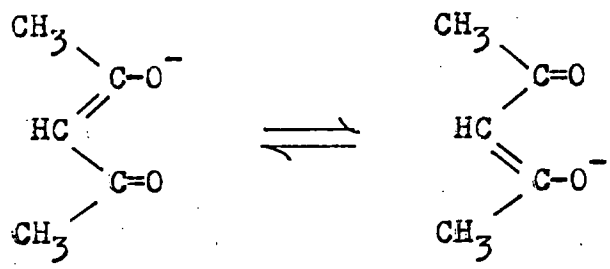


En la forma enólica se comporta como un ácido debil según el esquema de reacción,

$$HC \rightleftharpoons H^+ + C^- \qquad (4.9)$$

donde HC representa la forma enólica de la acetilacetona, y C^- el ión acetilacetonato.

Por otra parte, el ión acetilacetonato puede existrir en dos formas resonantes,



lo que le confiere un interés especial como ligando.

Aunque en casos sencillos, como el presente, no es imprescindible el conocimiento previo de la constante de equilibrio ya que puede calcularse de los datos de calorimetría conjuntamente con H, fue obtenida, en KCl 3M y 25 °C, por métodos de fem.[7]

En cuanto al aspecto termoquímico, la única información obtenida por via calorimétrica corresponde al trabajo de G. Gutnikov y H. Freiser[8] en $NaClO_4$ 0.1 M y 25 °C.

Reactivos, disoluciones y análisis.

Se utilizaron los siguientes reactivos: HCl, KOH, KCl recristalizado dos veces[5], Tl_2CO_3 recristalizado dos veces[6], Acetilacetona para cromatografia, purificada[9], recién desti

lada (135 - 136 °C) y analizada por cromatografía de gases en columna Porapak (Q 30/36 mesh) y por R.M.P., gases Argón y Nitrógeno libres de CO_2 y O_2 [6], y agua bidestilada saturada de nitrógeno.

A partir de estos reactivos se prepararon disoluciones de medio iónico 1, acetilacetona 2, ácido clorhídrico 3, y hidróxido sódico 4, como sigue:

1 La disolución de KCl 3000 mM, se preparó por pesada de la sal, disolución y aforo.[10]

2 La disolución de acetilacetona, se preparó por pesada del producto recién destilado y disolución y aforo con 1.

3 La disolución de (H,K)Cl 3000 mM, de composición H^+ 101,48 mM, se preparó a partir de una ampolla de HCl y fue normalizada por valoración frente a Tl_2CO_3.

4 La disolución de K(OH,Cl) 3000 mM, de composición OH^- 100.36 mM, fue preparada a partir de una ampolla de KOH, y valorada frente a 3.

Datos experimentales.

La valoración entálpica de la disolución 2 frente a 4, se llevó a cabo de acuerdo con la técnica ya descrita.

La Tabla 4.6, contiene los datos experimentales (v_o, H_o ,

C_o, HT , v, ΔQ). Las columnas 4 y 5, C 101 y C 001, las concentraciones en equilibrio de acetilacetona, HC, y acetilacetonato, C^-, respectivamente.

Tabla 4.6

VO=1.00010E+02 ml
HO=AO=1.78947E-02 CO=1.78947E-02 HT=AT=-1.00360E-01 M

V	VTOT	Q EXP	C 101	C 001
1.02	101.03	0.826	1.6703E-02	1.0113E-03
2.00	102.01	0.813	1.5579E-02	1.9646E-03
3.00	103.01	0.810	1.4456E-02	2.9175E-03
4.00	104.01	0.807	1.3355E-02	3.8522E-03
5.00	105.01	0.811	1.2275E-02	4.7684E-03
6,00	106.01	0.807	1.1216E-02	5.6662E-03
7.00	107.01	0.796	1.0179E-02	6.5450E-03
8.00	108.01	0.815	9.1582E-03	7.4108E-03
9.00	109.01	0.814	8.1592E-03	8.2578E-03
10.00	110.01	0.806	7.1799E-03	9.0881E-03
11.00	111.01	0.814	6.2204E-03	9.9016E-03
12.00	112.01	0.813	5.2812E-03	1.0697E-02
13.25	113.26	1.003	4.1375E-03	1.1663E-02
14.50	114.51	0.985	3.0340E-03	1.2595E-02
15.75	115.76	0.952	1.9901E-03	1.3470E-02
17.00	117.01	0.911	1.0750E-03	1.4220E-02
18.00	118.01	0.606	5.6402E-04	1.4601E-02
19.00	119.01	0.316	3.1038E-04	1.4728E-02
20.00	120.01	0.093	1.9955E-04	1.4713E-02
21.00	121.01	0.000		

Finalmente, la Figura 4.6 muestra los datos primarios en forma gráfica trazados como $\sum \Delta Q$ frente a v.

Interpretación de los datos

El sistema objeto de estudio viene representado por la reacción,

$$H^+ + C^- \rightleftharpoons HC \qquad (4.10)$$

siendo la acetilacetona, HC, el complejo (101), y el ión acetilacetonato, C^-, y H^+, los reactivos.

De acuerdo a las definiciones dadas se tiene,

$$c_{101} = \beta_{101}\, h\, c$$

$$\Delta Q = L_{101}\, \Delta n_{101} \qquad (4.11)$$

donde h y c, representan las concentraciones en equilibrio de H^+ y C^-, respectivamente, y, L_{101} la entalpía molar de ionización de la acetilacetona, cambiada de signo.

La concentración en equilibrio de acetilacetonato, c, puede calcularse de los balances de masas,

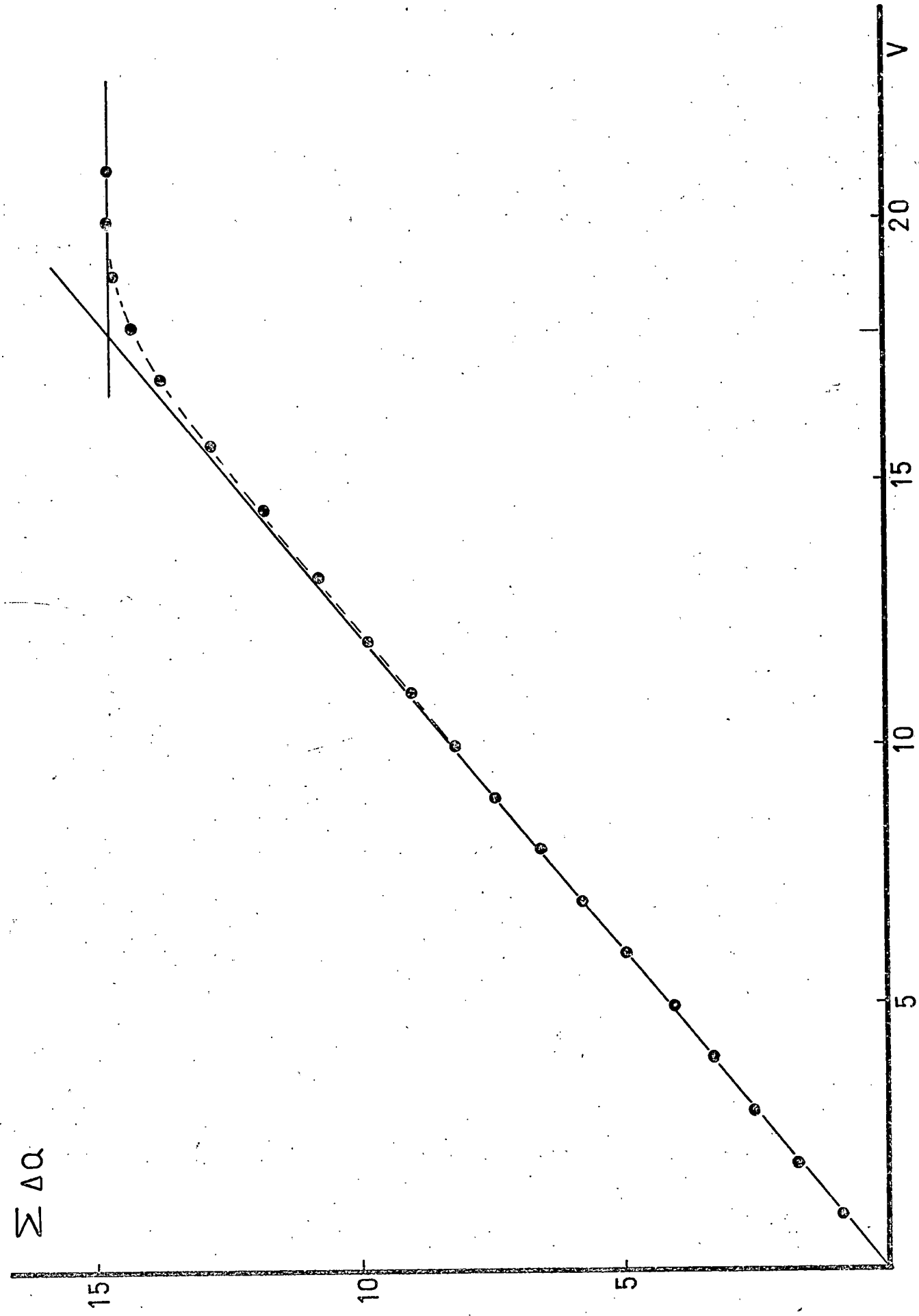


Figura 4.6: $C_5O_2H_8$,(KCl 3M, 25 ºC) Valoración entálpica

$$\underline{C} = c + \beta_{101}\, h\, c$$

$$\underline{H} = h + \beta_{101}\, h\, c - Kw\, h^{-1} \qquad (4.12)$$

y de las concentraciones analíticas de los reactivos $\underline{C}$, $\underline{H}$, dadas por,

$$\underline{C} = C_o\, v_o\, /(v_o + v)$$

$$\underline{H} = (H_o\, v_o + H_T\, v)/(v_o + v) \qquad (4.13)$$

Ahora bien, de acuerdo a las valoraciones entálpica realizadas, la reacción que tiene lugar en el calorímetro es,

$$HC + OH^- \rightleftharpoons C^- + H_2O \qquad (4.14)$$

con lo que el calor liberado en cada adición vendrá dado por,

$$\sum \Delta Q = L'_{001} \sum \Delta n_{001} \qquad (4.15)$$

donde L'_{001} representa el calor de neutralización de la acetilacetona.

Así, cuando se traza $\sum \Delta Q$ frente a $\sum \Delta n_{001}$, (Figura 4.7), se obtiene una recta de pendiente L'_{001}.

Finalmente, combinando (4.14) y (3.1) se obtiene,

$$L_{101} = L_{H_2O} - L'_{001}$$

La información siguiente resume los reaultados obtenidos.

Reacción	ΔG Kcal/mol	ΔH Kcal/mol	ΔS u.e.
$H^+ + C^- \rightleftharpoons HC$	-12.776±0.004	-5.47±0.09	24.5±0.3
$HC + OH^- \rightleftharpoons C^- + H_2O$	-6.2±0.1	-8.23±0.08	±0.3
$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	-19.0±0.1	-13.70±0.03	17.8±0.3

Los valores de L_{101} y L_{H_2O}, correspondientes a las reacciones primera y tercera, fueron refinados conjuntamente por computación digital, haciendo uso del programa de mínimos cuadrados generalizado LETAGROP.

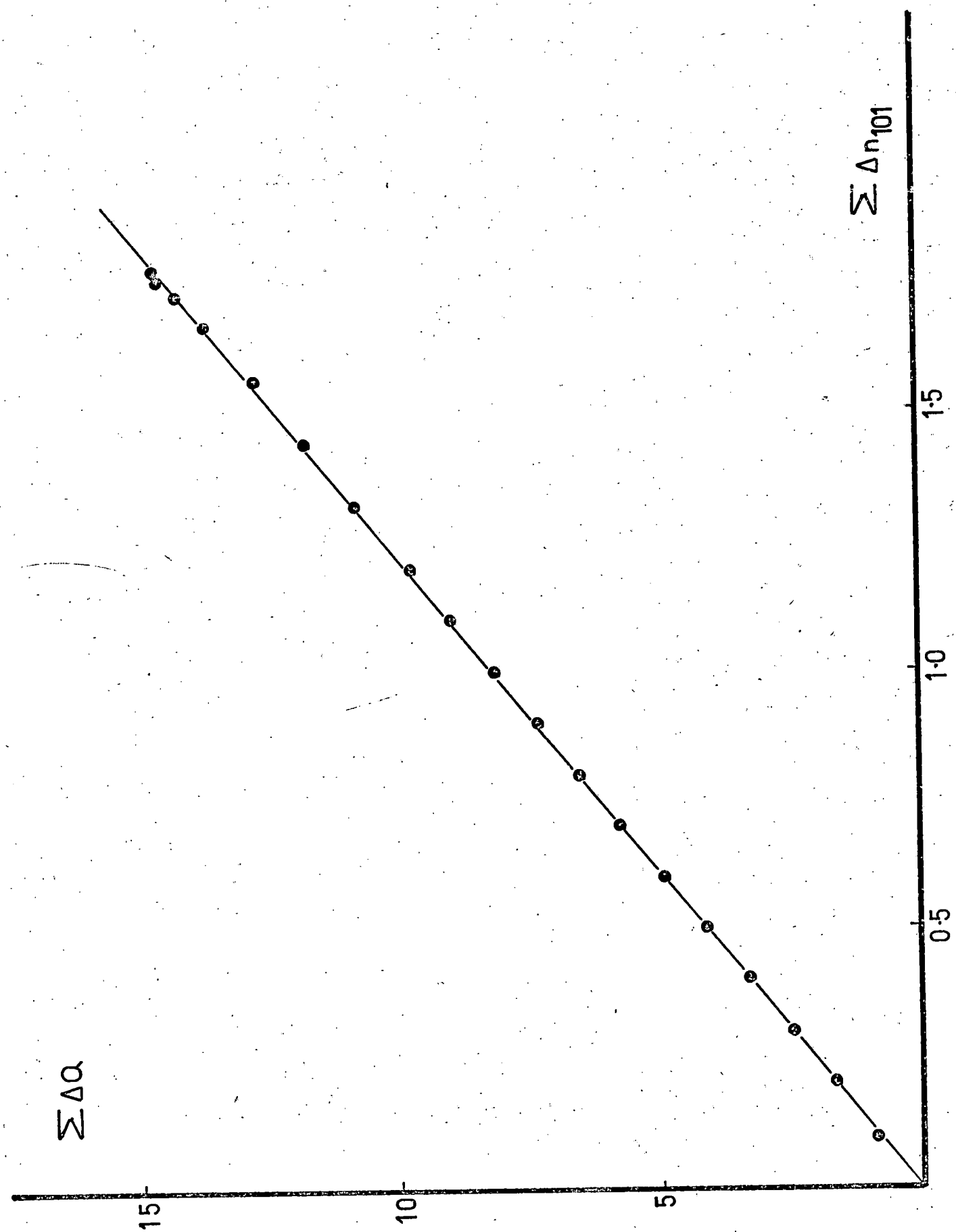


Figura 4.7: $C_5O_2H_8$, (KCl 3M, 25 ºC) Interpretación de los datos de calorimetría.

4.4 Bibliografía

1 F. Brito; "Hidrólisis de iones metálicos", U.C.V., Caracas, (1971)

2 E. G. Moorhead y N. Sutin; Inorg. Chem., 5, 1866 (1966)

3 Stability Constants of Metal Ion Complexes, Pub. Esp. Nº 17, Sup. Nº 25, Chemical Society Londres, (1971)

4 G. D. Pinching y R. G. Bates; J. Res. Nat. Bur. Standards, 40, Nº 5, 405 (1948)

5 I. Kolthoff y V. Stenger; Volumetric Analysis, Vol. II Interscience Pub. Inc., Nueva York (1959)

6 L. G. Sillen; Some Laboratory Methods, Department of Inorganic Chemistry, KTH, Estocolmo (1959)

7 M. Goncalves; Trabajo Especial de Grado, U.C.V., Caracas (1973)

8 G. Gutnikov y H. Freiser; Analyt. Chem., 40, 39 (1968)

9 Methodem der Organischen Chemie, 4ª Edición, pag 423, Hauben & Weyl

10 S. Mateo y F. Brito; Anales de Fis. y Quim., Madrid , 64B , 115 (1968)

C A P I T U L O 5 COMPLEJOS DE IONES METALICOS

5.1 El sistema; H, B, C 102

5.2 VO^{2+}- Acetilacetona, (KCl 3M, 25 ºC) 103

Reactivos, disoluciones y análisis 105

Datos experimentales 107

Interpretación de los datos 108

5.3 Bibliografía 111

5.1 El sistema; H, B, C.

Complejos metálicos del tipo $A_pB_qC_r$, comprenden un gran número de casos en que C representa la base conjugada de un ácido debil. Estos sistemas se consideran, generalmente, como el resultado de reacciones competitivas entre el ión hidrógeno, H, y el ión metálico, B, por el ligando C.

En disolución acuosa, tales sistemas contienen dos ó mas series de complejos que pueden agruparse bajo la denominación general, $H_pB_qC_r$, siendo su reacción de formación,

$$p\,H + q\,B + r\,C \rightleftharpoons H_pB_qC_r \qquad (5.1)$$

(las cargas se omiten para mayor brevedad), similar a (1.1), y que tiene caracter general, pues abarca tanto a los complejos del ligando con los iones hidrógeno, H_pC_r, (q=0), y a los complejos del ión metálico con el ligando, B_qC_r, (p=0), como a las dos series de hidroxocomplejos $H_pB_qC_r$, (p>0, r=0), y (p<0), y los complejos ácidos $H_pB_qC_r$ en que p, q, y r, son todos mayores que cero.

El objetivo principal del presente trabajo es el de dar las directrices para la determinación de las entalpías molares parciales de dichos complejos, discutiendo, en todo caso, su estabilidad termodinámica y, ó, cinética, pero sin entrar

en detalles acerca de los factores que pudieran influir en la misma.

Por ser de nuestro interés, y por considerarlo un ejemplo típico, hemos escogido el sistema; vabadio (IV) - Acetilacetona (2,4 pentanediona).

5.2 VO^{2+} - Acetilacetona, (KCl 3M, 25 °C)

Aunque el sistema habia sido objeto de diversos y en muchos casos, continuados estudios[1,2,3,4,5,6,7,8] el primer intento de obtener datos termodinámicos fue realizado por R. Trujillo y F. Brito[9] quienes a partir de medidas de pH a 25 y 40 °C, en disoluciones acuosas diluidas, utilizando el método de Bjerrum,[10] encontraron el modelo y los valores para las respectivas funciones termodinámicas a 25 °C que se resumen a continuación,

(p, q, r)	ΔG Kcal/mol	ΔH Kcal/mol	ΔS u.e.
(0, 1, 1)	- 11.9	-2.56	31.0
(0, 1, 2)	- 21.6	-10.81	36.0

Mas tarde, Claunch, Martin y Jones,[11] obtuvieron los cambios de energía libre, entalpía y entropía para la coordinación de la sexta posición no solvatada del complejo VOC_2.

Por su parte, Carlin y Walker[12], midieron calorimétricamente los cambios de entalpia para la reacción entre el complejo VOC_2 y varios ligandos, obteniendo valores de ΔH comprendidos entre -11 Kcal/mol y - 6 Kcal/mol.

Finalmente, cabe señalar que Jones, Yow y May,[13] midieron el calor de combustión del complejo VOC_2, así como de otros complejos de acetilacetona con iones metálicos de transición, al objeto de calcular la energía de disociación media $\bar{D}$ (B - O), definida como 1/2r de la entalpía de disociación en fase gaseosa; $BC_r \rightleftharpoons r\,C + B$, encontrando los valores tabulados a continuación,

B	$\bar{D}$ (B - O) Kcal/mol
Ni^{2+}	103
VO^{2+}	77
Th^{4+}	70
V^{3+}	63
Sc^{3+}	61
UO_2^{2+}	59
Cr^{3+}	52
Fe^{3+}	52
Co^{3+}	47
Cu^{2+}	42
Mn^{3+}	41

El alto valor de la energía media de disociación para el compuesto VOC_2, así como las longitudes de enlace[8], la estructura del compuesto corresponde aproximadamente a una pirámide cuadrada con el vanadio (IV) colocado ligeramente por encima del plano de los oxígenos basales y a una distancia de 1.97 Å de los mismos y 1.56 Å del oxígeno axial, deben tomarse como índice de un enlace σ muy fuerte ó de un enlace π substancial entre el metal y los ligandos.

Reactivos, disoluciones y análisis.

Además de los reactivos y disoluciones 1, 2, 3, y 4, del apartado 4.2, se utilizaron las disoluciones 5, de sal disódica de la EDTA, Na_2YH_2, y 6, disolución primaria de $(VO, 2H, 2K)Cl_2$, VO^{2+} B_{oo} mM, H^+ H_{oo} mM, y $K^+(3000-H_{oo}-2B_{oo})$ mM, preparadas como se indica a continuación:

5 La disolución de EDTA sódica se preparó por pesada y disolución con 1 ; Y_o 120 mM, y K^+ 2900 mM.

6 Una columna de resina catiónica, previamente tratada con HCl 4N y lavada con agua bidestilada hasta neutralidad, se saturó con iones VO^{2+} pasando a través una disolución de $VOSO_4$ 0.3M; a continuación se lavó con agua bidestilada hasta obtener prueba negativa a $SO_4^=$, se secó y, finalmente, se extrajo por agitación con disolución de medio iónico, 1 .

La concentración H_{oo}(=14.68 mM) de H^+, se determinó potenciómetricamente;[14] la Figura 5.1 muestra los resultados de una valoración trazados de acuerdo al método de Gran[15,16], y la VO^{2+} B_{oo}(=23.63 mM) de acuerdo a Trujillo y Brito[9,17], determinando el ácido H (=H_{oo}+ $2B_{oo}$) mM liberado en las reacciones de quelación del VO^{2+} con la EDTA,

$$VO^{2+} + YH_2^{=} \rightleftharpoons VOY^{=} + 2H^+$$

valorando una mezcla de v_o ml de disolución 6 y v_1 ml de disolución 5, potenciómetricamente, y calculando B_{oo} de acuerdo con,

$$2\,B_{oo} = A_T \frac{v_e}{v_o} - H_{oo}$$

donde v_e es el volumen equivalente y A_T la concentración de la disolución valorante, 4.

Finalmente, a partir de acetilacetona recién destilada, de 6, y de 1, se prepararon las disoluciones S_1 y S_2 de composición,

	H_o mM	B_o mM	C_o mM	C_o/H_o
S_1	2.94	4.73	38.45	8.13
S_2	2.96	4.76	10.81	2.27

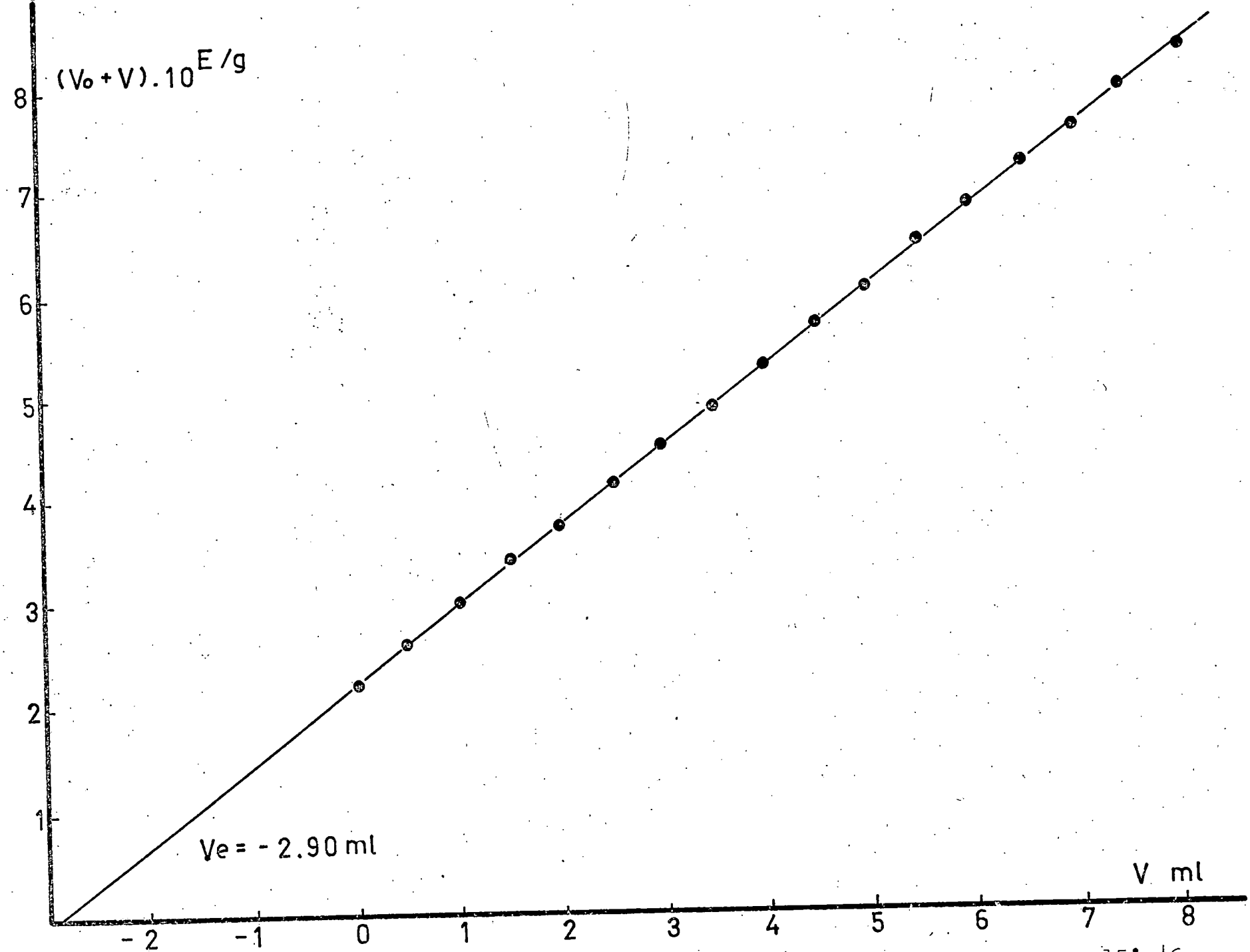


Figura 5.1: VO^{2+}- $C_5O_2H_8$ (KCl 3M, 25 ºC) Valoración de H_{oo} por el método de Gran[15, 16]

Datos experimentales

La calorimetría se llevó a cabo, de acuerdo a la técnica descrita, valorando v_o(=100.01) ml de las disoluciones S_1 y S_2, respectivamente, colocadas en el vaso de reacción, mediante adiciones sucesivas de v ml de disolución 4.

Los datos primarios (v_o, H_o, B_o, C_o, H_T, v, Δ Q), aparecen tabulados en la parte superior y en las columnas 1 y 2 de las Tabla 5.1 y Tabla 5.2; las columnas 3, 4, 5 y 6 representan, respectivamente, los compuestos VOC^+, (OH)VOC, VOC_2 y HC.

Tabla 5.1

VO=1.00010E+02 ml

HO=-AO=2.93660E-03 BO=4.72650E-03 CO=3.84519E-02 HT=-AT=-1.00160E-01 M

V	Q EXP	C 011	C-111	C 012	C 101	mM
1.20	1.671	2.865	0.003	0.288	34.552	
2.40	1.687	2.954	0.004	0.356	33.881	
3.60	1.711	3.026	0.005	0.451	33.182	
4.80	1.709	3.065	0.007	0.587	32.444	
6.00	1.747	3.039	0.010	0.788	31.651	
7.20	1.767	2.897	0.014	1.090	30.780	
8.40	1.829	2.579	0.020	1.531	29.812	
9.60	1.830	2.045	0.028	2.135	28.740	
10.80	1.905	1.307	0.040	2.887	27.583	
12.00	1.779	0.422	0.054	3.742	26.373	

Tabla 5.2

VO=1.00010E+02 ml

HO=-AO=2.95990E-03 BO=4.76400E-03 CO=1.08080E-02 HT=-AT=-1.02282E-01 M

V	Q EXP	C 011	C-111	C 012	C 101 mM
1.20	1.644	1.915	0.003	0.072	8.617
2.40	1.650	2.147	0.005	0.102	8.198
3.60	1.665	2.415	0.008	0.153	7.703
4.83	1.748	2.706	0.013	0.247	7.095
6.00	1.723	2.941	0.025	0.412	6.406
7.20	1.754	3.006	0.050	0.724	5.578
8.40	1.838	2.731	0.102	1.240	4.655
9.60	1.882	2.090	0.200	1.935	3.700
10.80	1.922	1.203	0.370	2.696	2.788
12.00	1.797	0.189	0.656	3.408	1.989

Interpretacion de los datos

Los datos fueron interpretados mediante el programa Letagrop-Kalle suponiendo el modelo (p, q, r, $\log \beta_{pqr}$),

(p, q, r)	(-1, 1, 1)	(0, 1, 1)	(0, 1, 2)
$\log \beta_{pqr}$	3.46±0.11	8.85±0.03	16.42±0.07

en KCl 3M y 25 °C, propuesto por M. Goncalves.[19]

Como quiera que se disponía de buenos valores para los calores de formación del agua y de la acetilacetona, (veanse

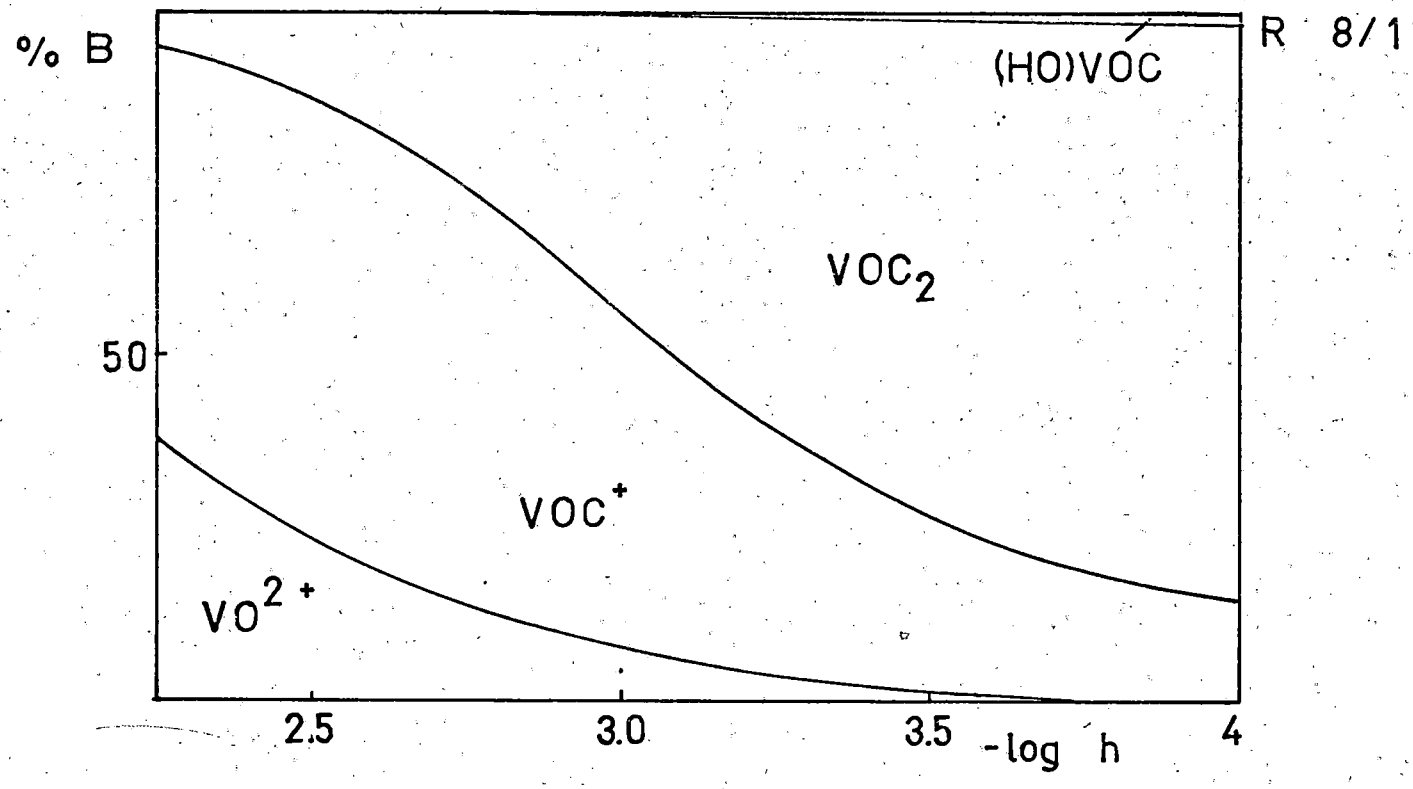
líneas 2 y 3 de la Tabla 5.3), se tomaron como invariantes en el tratamiento de los datos.

Se puede observar, (Figura 5.2), diagramas de distribución de especies, que el complejo HOVOC solo existe en concentración apreciable en la relación 2/1 ; en consecuencia se procedió a minimizar los datos correspondientes a dicha relación con lo que se obtuvieron los parámetros tabulados en la columna 3 (Tabla 5.3).

Fijado el valor de L_{-111}, se procesaron los datos de la relación 8/1 obteniéndose para L_{011} y L_{012} los valores que aparecen en la columna 4.

Finalmente, introduciendo ciertos errores, KS, en las concentraciones analíticas H_o, B_o, y A_T, se procedió a refinar los valores encontrados procesando conjuntamente los datos de ambas relaciones. Se obtuvieron así , columna 5 , los valores que se dan como definitivos.

Comparados con los valores calculados a partir de la ecuación de Vant'Hoff: L_{011}= - 3 Kcal/mol; L_{012}=-11 Kcal mol^{-1}, son los obtenidos por calorimetría ligeramente superiores. Deben tenerse en cuenta las diferentes escalas de actividades usadas, así como el hecho de que el cálculo a partir de la variación de las constantes de equilibrio con la temperatura está sujeto a considerable incertidumbre.



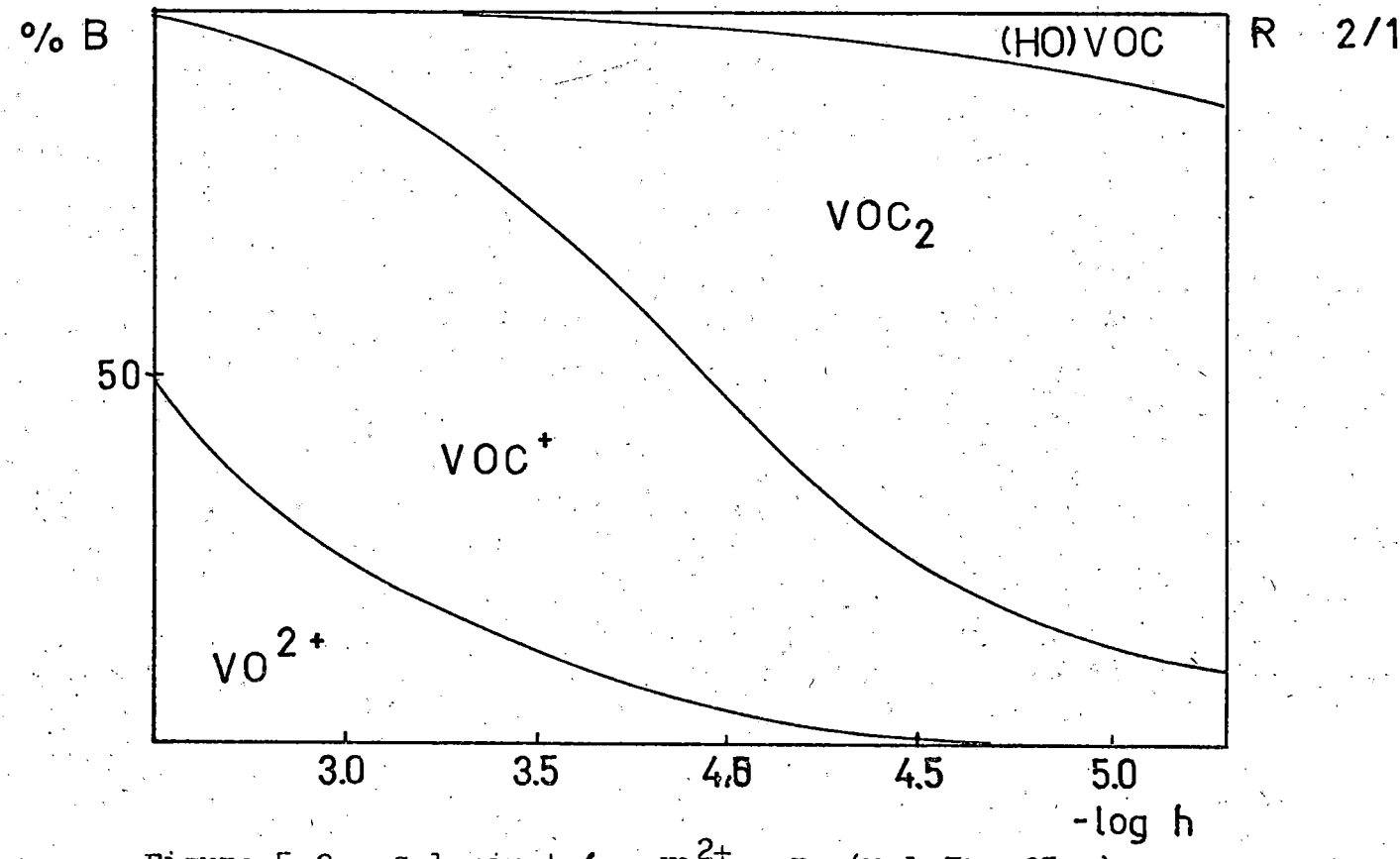


Figura 5.2 : Calorimetría; VO^{2+}- ATA (KCl 3M, 25 ºC)
Diagramas de distribución de especies

Tabla 5.3

(p, q, r)	ΔH_{pqr}			
(-1, 0, 0)	13.70±0.03	13.70	13.70	13.70
(1, 0, 1)	-5.47±0.09	-5.47	-5.47	-5.47
(-1, 1, 1)		-20.8± 2	-20.8	-19 ± 1
(0, 1, 1)		- 7.7±0.4	- 7.6±0.2	- 6.5±0.4
(0, 1, 2)		-15.6±0.1	-16.3±0.2	-14.3±0.4
(Q)		0.03	0.04	0.04

La siguiente información resume el conjunto de reacciones y los correspondientes parámetros termodinámicos:

Reacción	ΔG Kcal/mol	ΔH Kcal/mol	ΔS u.e.
$VO^{2+} + C^- + H_2O \rightleftharpoons HOVOC + H^+$	-5.0±0.1	-6.1±1.5	-4±5
$VO^{2+} + C^- \rightleftharpoons VOC^+$	-12.07±0.04	-6.5±0.4	19±1
$VO^{2+} + 2C^- \rightleftharpoons VOC_2$	-22.40±0.07	-14.3±0.4	27±1

5.3 Bibliografía

1 B. Bryant y W. Fernelius; Inorg. Synt., 5, 115 (1957)
R. Rowe y M. Jones; Ibidem, 5, 113 (1957)

2 A. Guyard; Bull. Soc. Chim. Fr., 25, 350 (1876)

3 G. Morgan y H. Moss; J. Chem. Soc. , 103, 78 (1914)

4 A. Rosenheim y H. Mong; Z. Anorg. Chem., 148, 25 (1925)

5 M. Jones; J. Am. Chem. Soc., 76, 5995 (1954)

6 D. Graddon; Nature, 195, 891 (1962)

7 M. Jones; Z. Naturforsch, 12B, 595 (1957)

8 R. Dodge, D. Templeton y A. Zaldin; J. Chem. Phys., 35, 55 (1961)
P. Hon, R. Belford y C. Pluger; Ibidem, 43, 3111 (1965)

9 R. Trujillo y F. Brito; Anales de Fis. y Quim.,(Madrid), 52B, 457 (1956)

10 J. Bjerrum; "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution" P. Haase and Sons, Copenhagen (1941)

11 R. Claunch, T. Martin y M. Jones; J. Am. Chem. Soc., 83, 1073 (1961)

12 R. Carlin y F. Walker; Ibidem, 87, 2128 (1965)

13 M. Jones, B. Yow y N. May; Inorg. Chem., 1, 166 (1962)

14 S. Mateo y F. Brito; Anales de Fis. y Quim., Madrid, 68B, 37 (1972)

15 S. Mateo y F. Brito; Anales de Fis. y Quim., Madrid , 64B, 115 (1968)

16 D. Dyrssen, D. Jagner y F. Wengelin; Computer of Ionic Equilibria and Titrations Procedures, J. Wiley & Sons , Londres (1968)

17 F. Brito; "Estudio de los quelatos de Vanadio (IV) con algunas β-dicetonas y otros ácidos orgánicos débiles", Facultad de Ciencias, Universidad de La Laguna (1957)

18 M. Goncalves; Trabajo Especial de Grado, U. C. V. , Caracas, (1973)

A P E N D I C E

6.1 Correlaciones termodinámicas 114

6.2 Bibliografía 120

6.1 Correlaciones termodinámicas

Por cuanto la variación de energía libre que acompaña a una reacción, ΔG ($= \Delta H - T \Delta S$), es una medida de la estabilidad de los productos formados, en el caso de la hidrólisis de un ión metálico,

$$q\,B + p\,H_2O \rightleftharpoons B_q(OH)_p + p\,H$$

ΔG_{pq} debe ser una medida de la acidéz del catión, en tanto que ΔH_{pq}, salvo las diferencias de energías de solvatación, debe representar una medida de la energía del enlace (B - O) del complejo en disolución, si bien ésta última estaría mejor reflejada por $\frac{1}{q} \Delta H_{pq}^{OH}$, cambio medio de entalpía para la reacción,

$$q\,B + p\,OH^- \rightleftharpoons B_q(OH)_p$$

Ya que la energía del enlace (B-O) debe representar, en cierta medida, la estabilidad del complejo, independientemente del efecto entrópico, las variaciones de ΔH_{pq}^{OH} para una serie de cationes dados deben seguir el mismo sentido que ΔG_{pq}.[1]

Conviene, a efectos de presentar la correlación exis

tente entre ΔH^{OH}_{pq} y ΔG_{pq}, hacer resaltar que ambas magnitudes se determinan por métodos experimentales directos e independientes.

Cuando se traza $\frac{1}{q}\Delta H^{OH}_{pq}$ frente a $\frac{1}{q}\Delta G_{pq}$, se obtiene la distribución de la Figura 6.1.

Dado que,

$$\frac{1}{q}\Delta H^{OH}_{pq} = \frac{1}{q}\Delta G_{pq} + \left(\frac{p}{q}\Delta H_{H_2O} + \frac{T}{q}\Delta S_{pq}\right) \qquad (6.1)$$

tal distribución sugiere que el término que figura entre paréntesis sea constante o bien que $T\,\Delta S_{pq} \ll -p\,\Delta H_{H_2O}$.

Puesto que,

$$\Delta S^{o}_{pq} = \sum S^{o}(\text{productos}) - \sum S^{o}(\text{reactivos})$$

y teniendo en cuenta que la entropía de los iones es baja cuando son pequeños y particularmente cuando tienen mucha carga, no es posible admitir el segundo supuesto; de hecho la combinación de iones de carga elevada pero opuesta en una reacción de formación de complejos tiene un cambio de entropía positivo grande. En consecuencia debe admitirse que ΔS_{pq} es constante e independiente del ión metálico B.

Para que este supuesto se cumpla es necesario que el orden de las entropías de los productos, $\bar{S}_{pq}$, sea el mismo que el correspondiente al de los cationes, $\bar{S}_B$, es decir , que los hidroxocomplejos mantengan la misma secuencia en la capacidad ordenadora sobre las moléculas del disolvente que los cationes de donde proceden.[2] Esto debería ser cierto , particularmente, para los complejos octaédricos de los metales de la primera serie de transición ya que todos presentarían un caparazón idéntico frente a las moléculas del disolvente.[3,4]

De datos de $\bar{S}_B$ y $\bar{S}_{H_2O}$ tomados de la bibliografía[5] y de S_{pq} experimentales[6], se ha estimado el ordenamiento,

$$Fe_3(OH)_4^{5+} > Be_3(OH)_3^{3+} > Be_2OH^{3+} > Fe_2(OH)_2^{4+} >$$

$$> Ni_4(OH)_4^{4+} > FeOH^{2+} > Cd_2OH^{3+} > Cu_2(OH)_2^{2+} >$$

$$> CdOH^{+} > Hg_2OH^{3+} > Hg_2(OH)_2^{2+} > Pb_4(OH)_4^{4+}$$

que confirma lo dicho.

Por otra parte, puede observarse, (Figura 6.1), que a medida que aumenta la basicidad del catión, su situación se aparta de la disposición de los cationes mas ácidos, rectas de pendiente 1, lo que implicaría un mayor peso de S_{pq} en estos casos y que el término entre paréntesis, ecuación (6.1), no es estrictamente constante. Conocido es el hecho de la estabilización de los complejos por efectos entrópi-

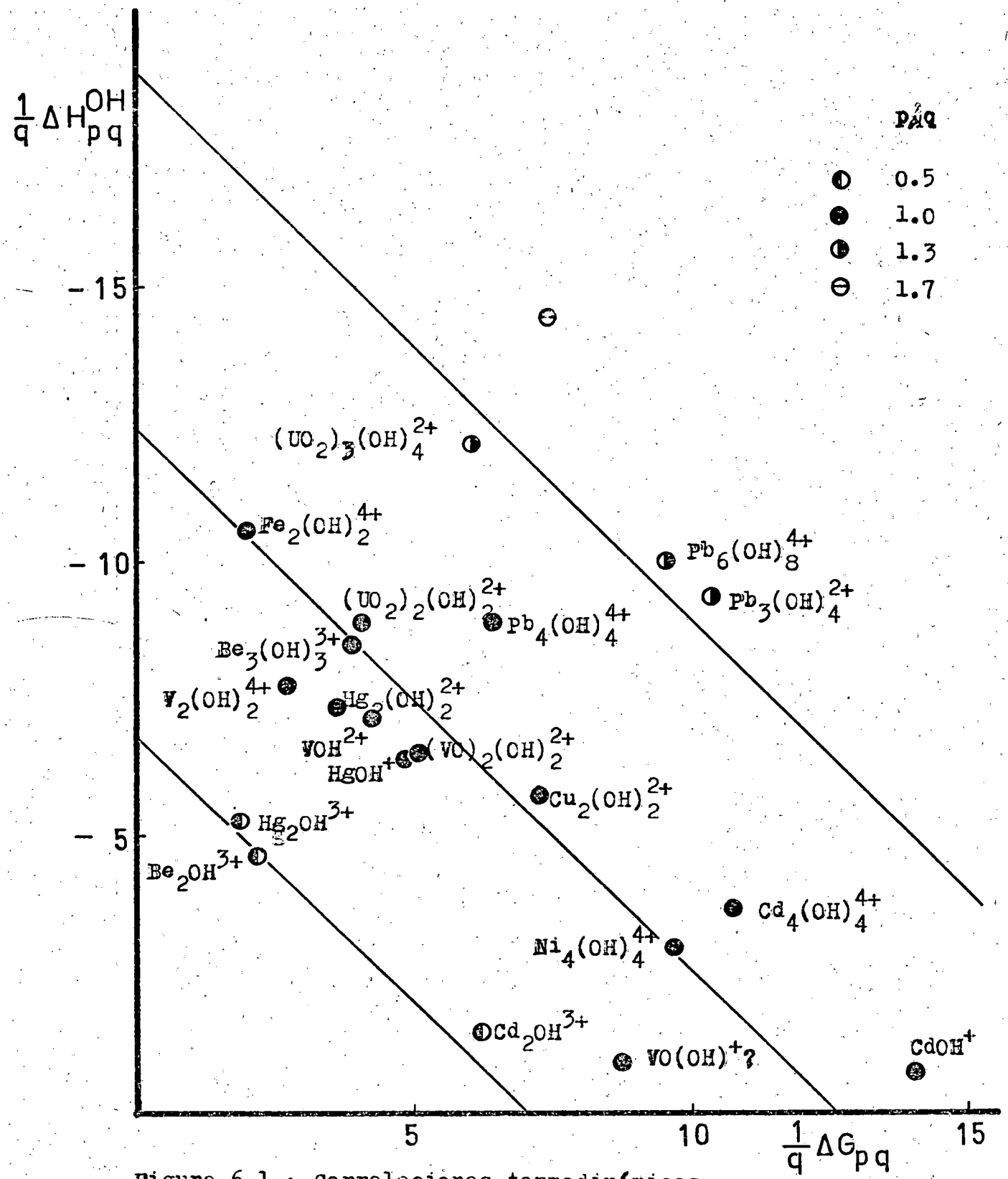


Figura 6.1 : Correlaciones termodinámicas
Hidroxocomplejos

cos, especialmente con campos ligando débiles donde los efectos entálpicos son relativamente pequeños.

Comentaremos, por último, la peculiaridad de la distribución en franjas paralelas, que, aunque pudiera sorprender, es lógica. Por ser ΔS_{pq} prácticamente constante, la ecuación (6.1) define rectas de pendiente 1 cuya ordenada en el origen depende de la relación p/q .

Hablaremos ahora sobre posibles relaciones termodinámicas en la formación de complejos de iones metálicos con bases conjugadas de ácidos débiles. Cuando un ión metálico B, reacciona con un ácido débil HC para formar uno ó varios complejos de acuerdo al siguiente esquema,

$$q\ B + r\ HC \rightleftharpoons H_pB_qC_r + (r-p)\ H$$

(las cargas se omiten por brevedad), es lógico pensar que entre la variación de energía libre, $\Delta G'_{pqr}$, que acompaña a dicha reacción, y ΔH_{pqr} variación de la entalpía correspondiente a la reacción,

$$p\ H + q\ B + r\ C \rightleftharpoons H_pB_qC_r$$

exista una relación similar a la observada entre ΔG_{pq} y ΔH^{OH}_{pq} en el caso de la hidrólisis.

En efecto, si de manera similar a la energía de disociación media $\bar{D}$(B-O) definida como 1/nr de la entalpía de la reacción en fase gaseosa,

$$BC_r \rightleftharpoons B + r\,C$$

donde n es el número de enlaces (B-O) por ligando C, se define una energía de disociación media $\bar{d}$(B-O) para la reacción similar en disolución acuosa, se encuentra para el caso de un grupo de acetilacetonatos, (desafortunadamente hay poca información), la secuencia siguiente,

	H^+	VO^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
$\bar{D}$	105	77	42	103
$\bar{d}$	5,5	3,6	2,5	2,0

que muestra una tendencia lineal excepto para el Ni cuyo $\bar{D}$ ha sido obtenido, a nuestro parecer, en base a consideraciones muy complicadas.[7] (pag. 129)

Si la energía media de disociación del enlace en disolución, $\bar{d}$, es una medida de la estabilidad, ΔG°_{1r} deberá seguir la misma tendencia que $\bar{d}$.

Cuando se traza ΔH_{pqr} frente a $\Delta G'_{pqr}$ (= ΔG_{pqr} +12.8r) de la reacción apropiada, en el caso de los acetilacetonatos se obtiene, (Figura 6.2), una distribución similar a la de la Figura 6.1.

De nuevo se observa la correspondencia entre las estabilidad mas alta y la mayor acidez del catión, y la peculiaridad de la distribución en franjas paralelas de pendiente 1, como si también aquí ΔS_{pqr} fuese independiente del catión.

Finalmente, podríamos decir que trazados conjuntos para sistemas formados por diferentes ligandos, podrían ser utilizados como medio de visualizar la diferencia de energía necesaria para la estabilización de dos complejos similares, es decir, la energía necesaria para sustituir un ligando por otro, así como la diferente contribución relativa de los efectos entálpicos y entrópicos.

A continuación se comparan los valores de ΔH_{pqr} y $\bar{d}$, para las reacciones de formación de los complejos VOC^+, VOC_2, HOVOC y $(HO)_2(VO)_2$.

	ΔH_{pqr}	$\bar{d}$	Kcal/mol
$VO^{2+} + C^- \rightleftharpoons VOC^+$	- 6.5	3.3	
$VO^{2+} + 2\ C^- \rightleftharpoons VOC_2$	- 14.3	3.6	
$VO^{2+} + C^- + OH^- \rightleftharpoons HOVOC$	- 19	6.3	
$2\ VO^{2+} + 2\ HO^- \rightleftharpoons (HO)_2(VO)_2^{2+}$	- 13.1	6.6	

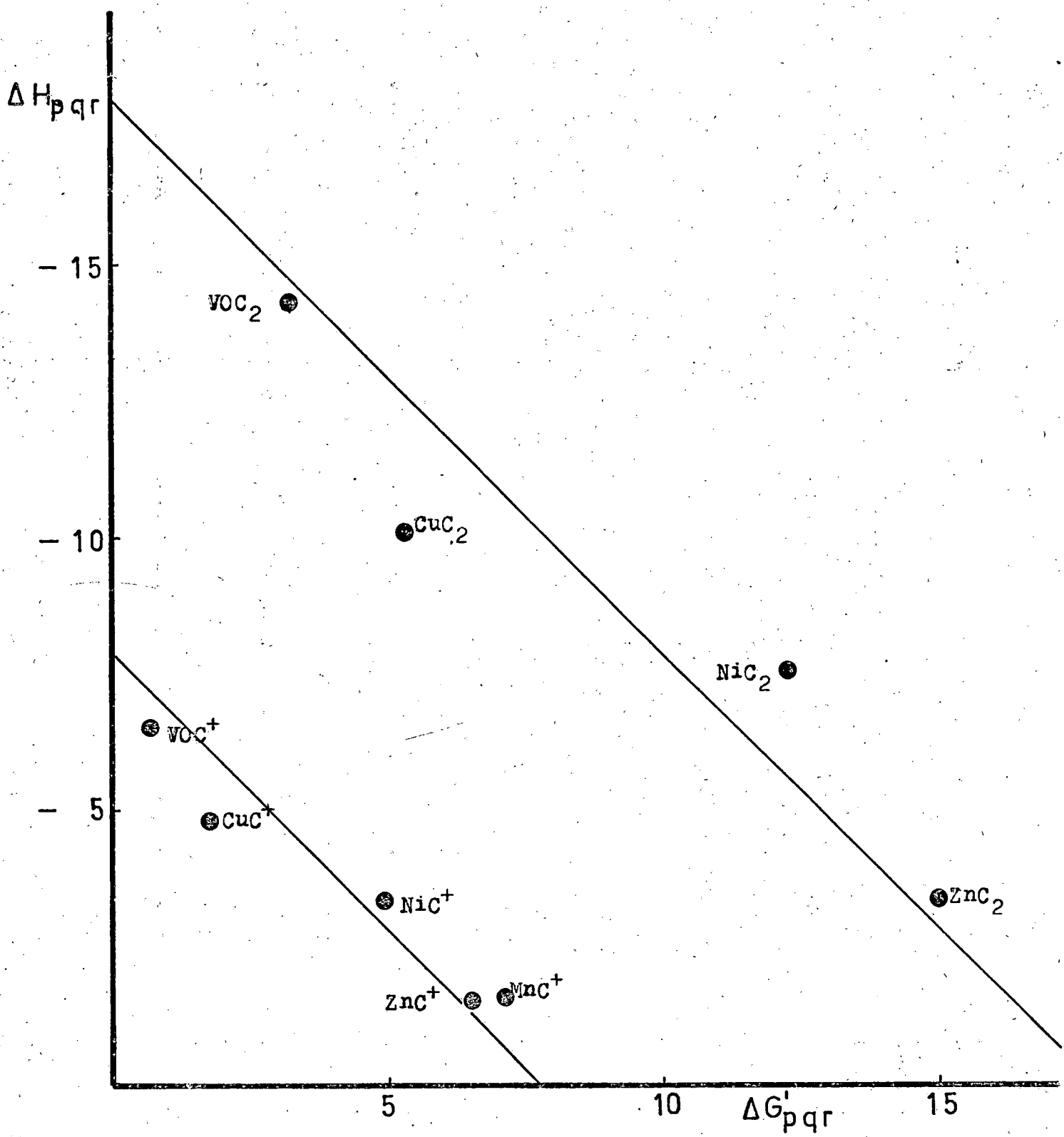


Figura 6.2 : Relaciones termodinámicas

Acetilacetonatos $\quad q\,B + r\,HC \rightleftharpoons H_pB_qC_r + (r-p)\,H$

$pH + qB + rC \rightleftharpoons H_pB_qC_r \quad \Delta G'_{pqr} = \Delta G_{pqr} + 12.8\,r$

6.2 Bibliografía

1 R. Arnek; Arkiv Kemi, 32, 55 (1970)

2 J. Cobble; J. Chem. Phys., 21, 1451 (1953)

3 L. G. Sillen; Acta Chem. Scand., 17, 2644 (1963)

4 J. Beltrán, R. Ferrús, F. Puerta y L. Lopez; Anales de Fis. y Quim. (Madrid), 61B, 1277 (1966)

5 V. Vasliev et al.; Z. Khim. i Khim. Tekknol., 12, 74 (1969) , citado por R. Arnek[1]

6 Stability Constants of Metal Ion Complexes; Pub. Esp. Nº 17, Sup. Nº 25, Chemical Society Londres (1971)

7 S. Ashcroft y C. Mortimer; Thermochemistry of Transition Metal Complexes., Academic Press, Londres (1970)

C O N C L U S I O N E S G E N E R A L E S

CONCLUSIONES GENERALES

1º Se construye un calorímetro isoperibólico de entorno isotérmico con las siguientes características:

a.- Capaz de medir desde 0.5 ± 2 % cal., hasta 20 ± 0.5 % cal.

b.- Registro automático de temperatura.

c.- Sistema automático de inyacción de reactivo.

d.- Sistema de calibración eléctrica provisto de una fuente de intensidad constante, I = 100 mA, con precisión superior al 0.02 %, y control automático del tiempo de calibración.

e.- Sistema automático de enfriamiento por evaporación de eter en el interior de una trampa colocada en el interior del vaso de reacción.

f.- Vaso de reacción provisto de elementos de entrada y salida de gases para trabajos especiales en atmósfera inerte.

2º Se determinan los calores de reacción en la acidificación de cromatos, $CrO_4^{=}$, en KCl 3M y 25 ºC, y se obtienen los siguientes resultados,

a.- $Z \leqslant 1$

$$CrO_4^{=} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4 \qquad \Delta H_{11} = -0.7 \pm 0.2 \text{ Kcal/mol}$$

$$2\,CrO_4^{=} + 2\,H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{=} + H_2O \qquad \Delta H_{22} = -5.70 \pm 0.10 \text{ Kcal/mol}$$

b.- $Z > 1$

Por primera vez se hace la observación de un efecto endotérmico. Los datos serán utilizados para el esclarecimeinto de la composición del sistema en esta región (trabajo en prensa).

3º Dadas las ventajas sobre el método basado en la ecuación de vant'Hoff,

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{\Delta H^{o}}{R T^{2}}$$

se estudia la aplicación del método calorimétrico, usando el calorímetro construido, en la determinación directa de ΔH para una serie de reacciones que pueden ser encuadradas en el esquema general,

$$p\,A + q\,B + r\,C \rightleftharpoons A_p B_q C_r$$

tales como:

a.- Hidrólisis de iones metálicos

b.- Neutralización de ácidos débiles

c.- Complejos de iones metálicos

encontrando que si bien los datos son suceptibles de tratamiento gráfico, es recomendable el uso de métodos de computación digital para lo cual puede emplearse la función,

$$Q^{*}(\underline{A}, \underline{B}, \underline{C}, (p,q,r, \beta_{pqr})_{NK}, (\ _{pqr})_{NK}, (KS)_{NKS})$$

y usar como criterio de bondad que sea mínima la fun

ción, $U = \sum (\Delta Q - \Delta Q^{*})^2$

4º Se determina el calor de ionización del H_2O en KCl 3M y 25 ºC,

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad \Delta H_{H_2O} = -13.70 \pm 0.10 \text{ Kcal/mol}$$

valor que confirma la secuencia experimental de las variaciones de ΔH,

$$Cl^- > NO_3^- > ClO_4^-$$

$$Li^+ > Na^+ > K^+$$

5º La interpretación de los datos calorimétricos para la hidrólisis de Vanadio (IV) en KCl 3M y 25 ºC, conducen a los siguientes resultados:

a.- Las valoraciones entálpicas de las disoluciones hidrolizadas se llevaron a cabo dentro de límites de concentración y pH donde solo existen los complejos $VO(OH)^+$ y $(VO)_2(OH)_2^{2+}$.

b.- Dada la pequeña concentración de $VO(OH)^+$ no fue posible obtener valores confiables de ΔH_{11}.

c.-

$$VO^{2+} + H_2O \rightleftharpoons VO(OH)^+ \qquad \Delta H_{11} < 13 \text{ Kcal/mol}$$

$$2\ VO^{2+} + 2\ H_2O \rightleftharpoons (VO)_2(OH)_2^{2+} + 2\ H^+ \quad \Delta H_{22} = 14.30 \pm 0.03 \text{ Kcal/mol}$$

6º Se determinan las entalpías de reacción correspondientes a la hidrólisis de Vanadio (III) en KCl 3M y 25 ºC,

y se obtienen los siguientes resultados,

a.- Dentro de los límites de concentración y pH en que se realizan las valoraciones entálpicas, solo existen los complejos VOH^{2+} y $V_2(OH)_2^{4+}$.

b.-

$$V^{3+} + H_2O \rightleftharpoons VOH^{2+} + H^+ \qquad \Delta H_{11}=6.55\pm0.15 \text{ Kcal/mol}$$

$$2\ V^{3+} + 2\ H_2O \rightleftharpoons V_2(OH)_2^{4+} \qquad \Delta H_{22}=11.79\pm0.12 \text{ Kcal/mol}$$

7º La interpretación de los datos calorimátricos en la acidificación de iones oxalato en KCl 3M y 25 ºC, condujeron a los siguientes resultados,

$$C_2O_4^{=} + H^+ \rightleftharpoons HC_2O_4^- \qquad \Delta H_{101}=-0.18\pm0.03 \text{ Kcal/mol}$$

$$C_2O_4^{=} + 2\ H^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4 \qquad \Delta H_{201}=-1.69\pm0.03 \text{ Kcal/mol}$$

8º Se determina el calor de neutralización de la acetilacetona en KCl 3M y 25 ºC,

$$HC + OH^- \rightleftharpoons H_2O + C^- \qquad \Delta H = -8.23\pm0.08 \text{ Kcal/Mol}$$

o bien,

$$H^+ + C^- \rightleftharpoons HC \qquad \Delta H_{101}=-5.47\pm0.09 \text{ Kcal/mol}$$

9º Se hace un estudio calorimétrico de los complejos del ión VO^{2+} con la cetilacetona en KCl 3M y 25 ºC, que conduce a los siguientes resultados,

$$VO^{2+} + C^- \rightleftharpoons VOC^+ \qquad \Delta H_{011}=-6.5\pm0.4 \text{ Kcal/mol}$$

$$VO^{2+} + 2\ C^- \rightleftharpoons VOC_2 \qquad \Delta H_{012} = -14.3 \pm 0.4 \text{ Kcal/mol}$$

$$VO^{2+} + C^- + OH^- \rightleftharpoons (OH)VOC \qquad \Delta H_{-111} = -19 \pm 1 \text{ Kcal/mol}$$

10º Se encuentran correlaciones lineales entre ΔH^{OH}_{pq}, cambio de entalpía para la formación de un mol de complejo (p, q) de acuerdo a la reacción,

$$q\ B^{n+} + p\ OH^- \rightleftharpoons (OH)_p B_q^{qn-p}$$

y ΔG_{pq}, cambio de energía libre para la formación de un mol de (p, q) de acuerdo a,

$$q\ B^{n+} + p\ H_2O \rightleftharpoons (OH)_p B_q^{qn-p} + p\ H^+$$

11º Se pone de manifiesto la correlación lineal que parece existir en los acetilacetonatos de iones bivalentes, entre la energía de disociación media, $\bar{D}$ (B - O), definida como 1/2r del cambio de entalpía para la reacción en fase gaseosa,

$$BC_r^{2-r} \rightleftharpoons B^{2+} + r\ C^-$$

y la energía de disociación media $\bar{d}$ (B - O) definida de análoga manera para la reacción apropiada en disolución.

12º Se encuentran correlaciones lineales entre ΔH_{pqr} y $\Delta G'_{pqr} (= \Delta G_{pqr} + 12.8\ r)$ en la formación de acetilacetonatos de acuerdo a las reacciones,

$$p\ H^+ + q\ B^{2+} + r\ C^- \rightleftharpoons H_pB_qC_r^{\ 2q+p-r}$$

$$q\ B^{2+} + r\ HC \rightleftharpoons H_pB_qC_r^{\ 2q+p-r} + (r-p)\ H^+$$

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado por Dr. Fernando Camacho Rubio (Presidente) D. José Miguel Gamboa Loyarte; D. Agustín Arevalo Medina; D. Manuel Colomina Barberá (vocales) y D. Benito Rodríguez Ríos (secretario)

mereciendo la calificación de Sobresaliente cum laude

La Laguna, 27 de Diciembre de 1975.