

II.5.– Determinacion espectrofotometrica de la constante de estabilidad del complejo [Fe(NCS)(H₂O)₅]⁺² mediante el método de Asmus.

Disoluciones del sistema Fe(III)–NCS– y medidas de absorbancia

Procedimiento experimental

Se introduce 1 mL de la disolución madre de tiocianato, medido con pipeta automatica, en cada uno de diez matraces aforados de 10 mL. El primero de ellos se usa como blanco, por lo que se enrasa con una disolución acuosa de HClO₄ 0.5 M. A los otros nueve se les adiciona volúmenes crecientes (0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5 mL) de la disolución madre de Fe(III) 0.01 M y se enrassa con la disolución acuosa de HClO₄. Las medidas de absorbancia de dichas disoluciones se realizan a la longitud de onda de 400–500 nm en alta resolucion, tomando la absorbancia a 456 nm.

Como precaucion ante la inestabilidad de las disoluciones de tiocianato se mantienen en la oscuridad hasta el momento de hacer el espectro.

	mL NCS– 0,002 M	mL Fe(III) 0,01 M	HClO₄ 0,5 M	Abs
Matraz 1	1	0	9	blanco
Matraz 2	1	0,5	8,5	0,05
Matraz 3	1	0,75	8,25	0,099
Matraz 4	1	1	8	0,088
Matraz 5	1	1,5	7,5	0,155
Matraz 6	1	2	7	0,172
Matraz 7	1	2,5	6,5	0,229
Matraz 8	1	3	6	0,265
Matraz 9	1	4	5	0,324
Matraz 10	1	5	4	0,34

Resultados y cuestiones.

1.– Deducir la ecuación de Asmus inversa utilizando un razonamiento analogo al empleado para el Asmus directo. De hecho, en esta práctica se utiliza un exceso de Fe(III) en el estudio espectrofotometrico de formacion de complejos entre el Fe(III) y el ligando tiocianato. ¿En que se basa dicha elección? ¿Por qué se utiliza un medio tan acido?

Asmus directo: se añade exceso de ligando.

Asmus inverso: se añade exceso de metal.

Añadiendo exceso de metal el equilibrio en disolución es: nM+L ! MnL

- La constante de formacion del complejo: $\beta_n = \frac{[M_nL]}{[M]^n[L]}$ (1)
- Balance de masas metal: Cm=[M]+n[MLn]
- Balance de masas ligando: CL=[L]+[MLn] [L]=CL-[MLn] (2)
- Expresión de Lambert: A= MLn·l·[MLn] l=1 cm [MLn]=A/ MLn (3)

Tomando las expresiones (1) y (2)

$$\beta_n = \frac{[M_n L]}{[M]^n (C_L - [ML_n])} \quad (4)$$

Sustituyendo (3) en (4)

$$\beta_n [M]^n C_L - \frac{A}{\epsilon_{MLn}} = \frac{A}{\epsilon_{MLn}}$$

$$\beta_n [M]^n C_L - \frac{\beta_n [M]^n A}{\epsilon_{MLn}} = \frac{A}{\epsilon_{MLn}}$$

$$\beta_n [M]^n C_L = \frac{\beta_n [M]^n A}{\epsilon_{MLn}} + \frac{A}{\epsilon_{MLn}}$$

$$\beta_n [M]^n C_L = \frac{A}{\epsilon_{MLn}} (1 + \beta_n [M]^n)$$

$$A = \frac{\beta_n [M]^n C_L \epsilon_{MLn}}{1 + \beta_n [M]^n}$$

Como añadimos un exceso de metal podemos aproximar en la ecuación del balance de masas del metal que $[M] \approx C_m$

$$A = \frac{\beta_n C_M^n C_L \epsilon_{MLn}}{1 + \beta_n C_M^n}$$

Como la variable en la experiencia es v , volumen a adido

$$C_M = \frac{v C_{M0}}{V} \quad \text{y} \quad C_L = \frac{v_0 C_{L0}}{V}$$

Operamos

$$A = \frac{C_M^n C_L \epsilon_{MLn}}{(1 + \beta_n C_M^n) \beta_n^{-1}} = \frac{C_M^n C_L \epsilon_{MLn}}{\beta_n^{-1} + C_M^n}$$

$$A = \frac{C_L \epsilon_{MLn}}{\frac{1}{C_M^n} (\beta_n^{-1} + C_M^n)} = \frac{C_L \epsilon_{MLn}}{\beta_n^{-1} C_M^n + 1} \quad \text{sustituyendo las concentraciones}$$

$$A = \frac{\frac{v_0 C_{L0}}{V} \epsilon_{MLn}}{\beta_n^{-1} \frac{v C_{M0}}{V}^{-n} + 1}$$

$$\beta_n^{-1} \frac{v C_{M0}}{V}^{-n} + 1 = \frac{1}{A} \frac{v_0 C_{L0}}{V} \epsilon_{MLn} \quad \beta_n^{-1} \frac{V}{v C_{M0}}^n = \frac{1}{A} \frac{v_0 C_{L0}}{V} \epsilon_{MLn} - 1$$

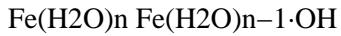
$$\frac{V^n}{(v C_{M0})^n} = \frac{1}{A} \frac{v_0 C_{L0}}{V} \frac{\epsilon_{MLn}}{\beta_n^{-1}} - \frac{1}{\beta_n^{-1}}$$

$$\frac{1}{V}^n = \frac{v_0 C_{L0} \epsilon_{MLn} C_{M0}^n}{V^n \beta_n^{-1} V} \frac{1}{A} - \frac{C_{M0}^n}{V^n \beta_n^{-1}}$$

$$\frac{1}{V}^n = \frac{v_0 C_{L0} \epsilon_{MLn} C_{M0}^n}{V^{n+1} \beta_n^{-1}} \frac{1}{A} - \frac{C_{M0}^n}{V^n \beta_n^{-1}}$$

Finalmente;

El medio acido fuerte se usa para asegurar que el Fe(III) queda libre en disolución, evitando la hidrólisis



Ademas también aseguramos que el ligando no absorba, puesto que para el desarrollo matematico hemos partido de una medida de A que solo es debida al complejo.

Añadimos exceso de uno de los dos, metal o ligando, para que la formacion del complejo sea cuantitativa respecto a otro. También aseguramos que se forma un solo complejo de los posibles puesto que el método solo es bueno cuando se forma un solo complejo coloreado.

2.- Interpretar los cambios de color que se observan en la valoración complexometrica del Fe(III) con EDTA utilizando azul de variamina como indicador.

Esta parte de la práctica no se realizó al aparecer problemas con los reactivos, puesto que no se observaba cambio de color alguno.

3.- Representar los valores de $(1/V)^n$ en funcion de $1/A$ para $n=0.5, 1$ y 2 , y determinar la estequiometria del complejo formado entre Fe(III) y el tiocianato. Calcular el valor de la constante de estabilidad determinado

en esta práctica con los de la bibliografía.

n=0,5	(1/VFe)n	1/Abs
Matraz 2	1,41421356	20
Matraz 3	1,15470054	10,1010101
Matraz 4	1	11,3636364
Matraz 5	0,81649658	6,4516129
Matraz 6	0,70710678	5,81395349
Matraz 7	0,63245553	4,36681223
Matraz 8	0,57735027	3,77358491
Matraz 9	0,5	3,08641975
Matraz 10	0,4472136	2,94117647

Aparece un punto discordante, correspondiente a la disolución 3, si lo eliminamos del grafico queda:

Que ajusta mejor la recta y por tanto parece un resultado más fiable.

Repetimos para los valore de n=1 y n=2.

n=1	(1/VFe)n	1/Abs
Matraz 2	2	20
Matraz 3	1,33333333	10,1010101
Matraz 4	1	11,3636364
Matraz 5	0,66666667	6,4516129
Matraz 6	0,5	5,81395349
Matraz 7	0,4	4,36681223
Matraz 8	0,33333333	3,77358491
Matraz 9	0,25	3,08641975
Matraz 10	0,2	2,94117647

También observamos un punto que se sale de la recta, el mismo de antes, quiza la disolución no fuera la adecuada o existio algún fallo por parte del experimentador. Si retiramos ese punto de la grafica.

Queda un ajuste mucho mejor a la recta indicando la posibilidad de que este sea el ajuste correcto, pues ya obtenemos un r de 0.99.

No obstante representamos n=2.

n=2	(1/VFe)n	1/Abs
Matraz 2	4	20
Matraz 3	1,77777778	10,1010101
Matraz 4	1	11,3636364
Matraz 5	0,44444444	6,4516129
Matraz 6	0,25	5,81395349
Matraz 7	0,16	4,36681223
Matraz 8	0,11111111	3,77358491

Matraz 9	0,0625	3,08641975
Matraz 10	0,04	2,94117647

Aquí parece que hay un ajuste malo de dos puntos, pero estan uno por arriba y otro por abajo, probemos a eliminar el de abajo, matraz 4, puesto que parece que esta más alejado de la linea.

Obtenemos un mejor ajuste, pero sin llegar al valor de r de la grafica para n=1.

Por tanto determinamos que la estequimetria del complejo de interes es 1:1.

[FeSCN]⁻²