

TERMOQUIMICA DE REACCIONES EN DISOLUCION

II. 3. Teluratos (KCl 1 M y 25 °C)

POR

H. C. KAEHLER, S. MATEO, J. ASCANIO y F. BRITO

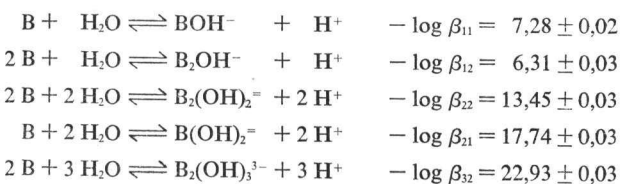
Centro Experimental de Materiales, Facultad de Ingeniería,
UC, Valencia (Venezuela) y Escuela de Química
Facultad de Ciencias, UCV, Caracas

Recibido el 1 de septiembre de 1973

RESUMEN.—Mediante medidas calorimétricas de la hidrólisis del ácido telúrico (B) han podido determinarse las entalpías de formación de los complejos BOH^- , B_2OH^- y $\text{B}_2(\text{OH})_2^{2-}$ en KCl 3 M y a 25 °C. La concentración total (B) de ácido telúrico se varió dentro del intervalo $0,0 \leq B \leq 0,0970$ M. Se han obtenido los valores: $\Delta H_{11} = 7,0 \pm 0,2$; $\Delta H_{12} = 6,2 \pm 0,3$ y $\Delta H_{22} = 13,1 \pm 0,3$ kcal/mol, que concuerdan satisfactoriamente con los calculados empleando la ecuación de Van't Hoff (3). En las condiciones experimentales observadas las concentraciones de $\text{B}(\text{OH})_2^{2-}$ y de $\text{B}_2(\text{OH})_3^{3-}$ resultan despreciables.

SUMMARY.—Thermochemical studies by calorimetric titration of the hydrolysis of telluric acid (B), allowed the determination of the enthalpies of formation for the complexes BOH^- , B_2OH^- and $\text{B}_2(\text{OH})_2^{2-}$. The total concentration, B, of telluric acid, varied in the range $0.0 \leq B \leq 0.0970$ M, in 1 M KCl at 25 °C. The values found are: $\Delta H_{11} = 7.0 \pm 0.2$; $\Delta H_{12} = 6.2 \pm 0.3$ and $\Delta H_{22} = 13.1 \pm 0.3$ kcal/mol, in good agreement with those calculated with Van't Hoff's equation (3). In the conditions used, the concentrations of $\text{B}(\text{OH})_2^{2-}$ and $\text{B}_2(\text{OH})_3^{3-}$ are negligible.

En KCl 1 M y 25 °C la hidrólisis del ácido telúrico (B) ha sido explicada (1, 6) suponiendo los siguientes equilibrios y constantes de estabilidad:



Concerniente a los calores de formación de estos complejos, no existe información disponible fuera de los siguientes valores, obtenidos a partir de la variación de las constantes de estabilidad respectivas con la temperatura: $\Delta H_{11} = 5,8$ kcal/mol (2) y 7 kcal/mol (3); $\Delta H_{12} = 5$ kcal/mol (3); $\Delta H_{22} = 14$ kcal/mol (3); $\Delta H_{32} = 24$ kcal/mol (3), y $\Delta H_{21} = 9,4$ kcal/mol (2) y 9 kcal/mol (3).

En este trabajo se presentan los resultados de un estudio termoquímico de dichas reacciones por medio de medidas calorimétricas en las condiciones citadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó KCl, KOH y HCl Merck p. a., $\text{Te}(\text{OH})_6$ BDH Analar, argón GIV purificado (4). El ácido telúrico se secó a 105 °C y el KCl a 150 °C.

Las disoluciones fueron preparadas mezclando porciones exactamente pesadas de $\text{Te}(\text{OH})_6$ y KCl con volúmenes adecuados de HCl y KOH de concentraciones conocidas. Las disoluciones alcalinas fueron conservadas en frascos de polietileno, en atmósfera de argón libre de CO_2 .

Se realizaron cuatro series de experimentos, empleando las siguientes disoluciones:

	B_0	H_0	C_0	K_0
1	0,0970	-0,00489	0,995	1,000
2	0,0500	-0,0100	0,990	1,000
3	0,0200	-0,0090	0,991	1,000
4	0,0100	-0,0080	0,992	1,000
5	0,0	0,1000	1,000	1,000

donde B_0 , H_0 , C_0 y K_0 simbolizan, respectivamente, las concentraciones iniciales de $\text{Te}(\text{OH})_6$, H^+ , Cl^- y K^+ .

Los experimentos consistieron en valoraciones entálpicas (5), para las que se partió de un volumen de 100,0 ml de las disoluciones 1, 2, 3 ó 4, a las que se añadieron v ml de la disolución 5. Después de cada adición de esta última disolución se esperó a que se estabilizara el sistema, repitiendo la operación hasta conseguir en el reactor una

TERMOQUIMICA DE REACCIONES EN DISOLUCION

II. 3. Teluratos (KCl 1 M y 25 °C)

POR

H. C. KAEHLER, S. MATEO, J. ASCANIO y F. BRITO

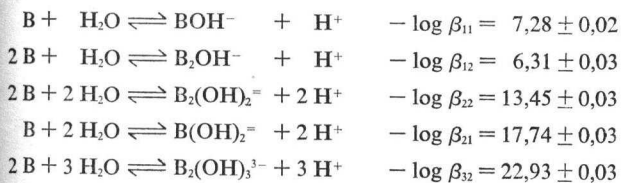
Centro Experimental de Materiales, Facultad de Ingeniería,
UC, Valencia (Venezuela) y Escuela de Química
Facultad de Ciencias, UCV, Caracas

Recibido el 1 de septiembre de 1973

RESUMEN.—Mediante medidas calorimétricas de la hidrólisis del ácido telurico (B) han podido determinarse las entalpías de formación de los complejos BOH^- , B_2OH^- y $\text{B}_2(\text{OH})_2^{2-}$ en KCl 3 M y a 25 °C. La concentración total (B) de ácido telurico se varió dentro del intervalo $0,0 \leq B \leq 0,0970$ M. Se han obtenido los valores: $\Delta H_{11} = 7,0 \pm 0,2$; $\Delta H_{12} = 6,2 \pm 0,3$ y $\Delta H_{22} = 13,1 \pm 0,3$ kcal/mol, que concuerdan satisfactoriamente con los calculados empleando la ecuación de Van't Hoff (3). En las condiciones experimentales observadas las concentraciones de $\text{B}(\text{OH})_2^{2-}$ y de $\text{B}_2(\text{OH})_3^{3-}$ resultan despreciables.

SUMMARY.—Thermochemical studies by calorimetric titration of the hydrolysis of telluric acid (B), allowed the determination of the enthalpies of formation for the complexes BOH^- , B_2OH^- and $\text{B}_2(\text{OH})_2^{2-}$. The total concentration, B, of telluric acid, varied in the range $0.0 \leq B \leq 0.0970$ M, in 1 M KCl at 25 °C. The values found are: $\Delta H_{11} = 7.0 \pm 0.2$; $\Delta H_{12} = 6.2 \pm 0.3$ and $\Delta H_{22} = 13.1 \pm 0.3$ kcal/mol, in good agreement with those calculated with Van't Hoff's equation (3). In the conditions used, the concentrations of $\text{B}(\text{OH})_2^{2-}$ and $\text{B}_2(\text{OH})_3^{3-}$ are negligible.

En KCl 1 M y 25 °C la hidrólisis del ácido telurico (B) ha sido explicada (1, 6) suponiendo los siguientes equilibrios y constantes de estabilidad:



Concerniente a los calores de formación de estos complejos, no existe información disponible fuera de los siguientes valores, obtenidos a partir de la variación de las constantes de estabilidad respectivas con la temperatura: $\Delta H_{11} = 5,8$ kcal/mol (2) y 7 kcal/mol (3); $\Delta H_{12} = 5$ kcal/mol (3); $\Delta H_{22} = 14$ kcal/mol (3); $\Delta H_{32} = 24$ kcal/mol (3), y $\Delta H_{21} = 9,4$ kcal/mol (2) y 9 kcal/mol (3).

En este trabajo se presentan los resultados de un estudio termoquímico de dichas reacciones por medio de medidas calorimétricas en las condiciones citadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó KCl, KOH y HCl Merck p. a., $\text{Te}(\text{OH})_6$ BDH Analar, argón GIV purificado (4). El ácido telurico se secó a 105 °C y el KCl a 150 °C.

Las disoluciones fueron preparadas mezclando porciones exactamente pesadas de $\text{Te}(\text{OH})_6$ y KCl con volúmenes adecuados de HCl y KOH de concentraciones conocidas. Las disoluciones alcalinas fueron conservadas en frascos de polietileno, en atmósfera de argón libre de CO_2 .

Se realizaron cuatro series de experimentos, empleando las siguientes disoluciones:

	B_o	H_o	C_o	K_o
1	0,0970	-0,00489	0,995	1,000
2	0,0500	-0,0100	0,990	1,000
3	0,0200	-0,0090	0,991	1,000
4	0,0100	-0,0080	0,992	1,000
5	0,0	0,1000	1,000	1,000

donde B_o , H_o , C_o y K_o simbolizan, respectivamente, las concentraciones iniciales de $\text{Te}(\text{OH})_6$, H^+ , Cl^- y K^+ .

Los experimentos consistieron en valoraciones entálpicas (5), para las que se partió de un volumen de 100,0 ml de las disoluciones 1, 2, 3 ó 4, a las que se añadieron v ml de la disolución 5. Después de cada adición de esta última disolución se esperó a que se estabilizara el sistema, repitiendo la operación hasta conseguir en el reactor una

disolución con un valor de Z (= número medio de protones disociados por mol de ácido telúrico) igual a cero.

Los experimentos se realizaron en atmósfera inerte libre de CO_2 , para lo cual antes de cada adición se purgó el calorímetro burbujeando argón puro. Durante la medida, sin embargo, fue suspendida la corriente de gas a fin de evitar efectos perturbadores por evaporación, pérdida de calor, etc.

RESULTADOS Y DISCUSION

La *tabla I* recoge los resultados experimentales (v , ΔQ) para las cuatro series de experimentos realizados, en los que se cubrió el intervalo $0 \leq Z \leq 0,8$, es decir, $5 \leq \text{pH} \leq 7,5$. De acuerdo a (1, 6), en esta zona prácticamente sólo existen los complejos BOH^- , B_2OH^- y $\text{B}_2(\text{OH})_2^-$.

TABLA I

1. (v , ΔQ):	1.90, 1.32; 4.00, 1.47; 6.10, 1.41; 9.00, 1.28.
2. (v , ΔQ):	2.10, 1.46; 3.70, 1.08; 5.50, 1.22; 7.00, 1.05; 8.10, 0.76; 9.60, 0.65.
3. (v , ΔQ):	1.20, 0.78; 2.30, 0.73; 4.10, 0.53; 4.10, 0.67; 5.10, 0.68; 6.00, 0.61; 7.00, 0.69; 8.00, 0.68; 9.00, 0.70; 10.00, 0.62.
4. (v , ΔQ):	0.50, 0.33; 1.60, 0.78; 2.50, 0.59; 3.50, 0.65; 4.50, 0.65; 5.50, 0.24.

Conocidas sus constantes de equilibrio, y con ayuda de las balances de H^+ y teluro, se calcularon las

resueltos con ayuda del programa LLSQ (7), que calcula el valor más probable para cada una de las incógnitas en un sistema de m ecuaciones con n incógnitas cuando $n \geq m$.

Los resultados obtenidos fueron: $l_{11} = 7,0 \pm 0,2$ kcal/mol, $l_{12} = 6,2 \pm 0,3$ kcal/mol y $l_{22} = 13,1 \pm 0,3$ kcal/mol. La bondad del ajuste viene representada por la desviación normal obtenida: $\sigma(Q) = 0,05$ cal.

En la *tabla II* se resumen las diferentes reacciones y sus respectivos valores para ΔG_{pq} , ΔH_{pq} y ΔS_{pq} . Puede observarse que los valores de ΔH_{pq} calculados en (3) a partir de la variación de las constantes de estabilidad con la temperatura para los complejos (1,1), (1,2) y (2,2) concuerdan bastante bien con los obtenidos por calorimetría en este trabajo.

Por otro lado, conviene señalar que los correspondientes parámetros para los complejos (2,1) y (3,2) no pudieron determinarse directamente por medidas calorimétricas, al encontrarse presentes estos complejos solamente en soluciones no estables con el tiempo.

Hacemos constar nuestro agradecimiento al CONICIT, institución que subvenciona el proyecto 31 26 S1-029, del cual forma parte este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. KAEHLER, H. C., MATEO, S. y BRITO, F.; estos ANALES, **68**, 1215 (1972).
2. ELLISON, H. R., EDWARDS, J. O. y HERALTY, E. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1820 (1962).

TABLA II

	ΔH_{pq} kcal/mol	ΔG_{pq} kcal/mol	ΔS_{pq} cal °K
$\text{B} + \text{H}_2\text{O} = \text{BOH}^- + \text{H}^+$	7.0 ± 0.2	10.3 ± 0.2	-11.0 ± 0.7
$2\text{B} + \text{H}_2\text{O} = \text{B}_2\text{OH}^- + \text{H}^+$	6.2 ± 0.3	8.9 ± 0.3	-9 ± 1
$2\text{B} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{B}_2(\text{OH})_2^- + 2\text{H}^+$	13.1 ± 0.3	18.2 ± 0.3	-17 ± 1

respectivas concentraciones de los complejos en equilibrio c_{11} , c_{12} y c_{22} . Con estos valores y la expresión

$$\Delta Q = \sum l_{pq} \Delta n_{pq}$$

donde Δn_{pq} es la variación del número de moles Q , se estableció una serie de ecuaciones con tres incógnitas comunes, los parámetros l_{11} , l_{12} y l_{22} , que fueron

3. KAEHLER, H. C., MATEO, S. y BRITO, F.; estos ANALES, por publicar.
4. MATEO, S. y BRITO, F.; estos ANALES, **64**, 115 (1968).
5. BRITO, F., ASCANIO, J. y FRANCESCHETTO, M.; estos ANALES, **70**, 465 (1974).
6. KAEHLER, H. C., MATEO, S. y BRITO, F.; estos ANALES, **69**, 1269 (1973).
7. I. B. M. Corporation, *Scientific Subroutine Package*, versión IV (1968).