

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMATICA



**“ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE
ISOMERIZACION DEL COMPLEJO
INORGANICO CLORURO DE
NITRITOPENTAMINCOBALTO (III) POR EL
METODO ESPECTROFOTOMETRICO ”**

**TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR:
LUIS GILBERTO PARADA GOMEZ**

**PARA OPTAR AL TITULO DE
LICENCIADO EN QUIMICA**

OCTUBRE 1992.

SAN SALVADOR, EL SALVADOR, C. A.



UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA



**“ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE
ISOMERIZACIÓN DEL COMPLEJO
INORGÁNICO CLORURO DE
NITRITOPENTAMINOCOBALTO (III) POR EL
MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO”**

**TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO POR:
LUIS GILBERTO PARADA GÓMEZ**

**PARA OPTAR AL TÍTULO DE
LICENCIADO EN QUÍMICA**

OCTUBRE 1992.

SAN SALVADOR, EL SALVADOR, C. A.

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR

FABIO CASTILLO

SECRETARIA

MIRNA PERLA DE ANAYA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMATICA

DECANA

MARINA ESTELA CONTRERAS DE TOBAR

SECRETARIO

RODOLFO MENJIVAR

ASESORA

ROSA LILA GIRON JOYA

JURADO

MARTA MORENO DE VENTURA

ARTURO PANAMEÑO CASTRO

JOSE ARMANDO SOLORZANO



INDICE

CONTENIDO	PAGINA
CAPITULO UNO	
LOS ISOMEROS NITRO - NITRITO	
PENTAMIN COBALTO (III)	
1.1- Isomeria de Enlace	2
1.2- Análisis según la Teoría del Campo Cristalino	4
1.2.1- Separación de Orbitales d	5
1.2.2- La Serie Espectroquímica	8
1.2.3- Estructura y Color	12
1.3- Mecanismo de la Reacción de Isomerización del Ion Nitritopentamincobalto (III)	14
CAPITULO DOS	
CINETICA DE LAS REACCIONES DE PRIMER ORDEN	
2.1- Ecuación de Velocidad	17
2.2- Orden de Reacción	19
2.3- Constante de Velocidad	19
2.4- Ecuación de Velocidad de Primer Orden	20
2.5- Determinación de Constantes de Velocidad de Primer Orden	22
2.6- Medición de la Velocidad de Reacción	24
2.7- Método Espectrofotométrico	26

CAPITULO TRES

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

3.1-	Síntesis de Complejos Inorgánicos	30
3.1.1-	Nitrato de Carbonatotetramincobalto (III)	31
3.1.2-	Cloruro de Cloropentamincobalto (III)	32
3.1.3-	Cloruro de Nitropentamincobalto (III)	33
3.1.4-	Cloruro de Nitritopentamincobalto (III)	34
3.2-	Medidas Cinéticas	35

CAPITULO CUATRO

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1-	Análisis de Resultados	40
4.1.1-	Determinación del Orden de Reacción	40
4.1.2-	Cálculo de la Constante de Velocidad	44
4.1.3-	Mecanismo de la Transformación isomérica del ion Nitritopentamincobalto (III)	50
4.2-	Conclusiones	55
	BIBLIOGRAFIA	57
	ANEXOS	

CAPITULO UNO

LOS ISOMEROS NITRO - NITRITO PENTAMIN COBALTO (III)

Este primer capítulo aborda los conceptos de química inorgánica que son fundamentales para la comprensión de la reacción de isomerización del complejo inorgánico Cloruro de Nitritopentamincobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_2)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$, que da como producto Cloruro de Nitropentamincobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_2)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$; en primer lugar se hace referencia a la isomería de enlace, ya que este concepto es básico para comprender las diferentes propiedades de los complejos antes mencionados. A continuación se explican la estabilidad, y propiedades espectroscópicas de ambos complejos por medio de la teoría del campo cristalino. Para finalizar se plantea el mecanismo propuesto para la reacción en estudio.

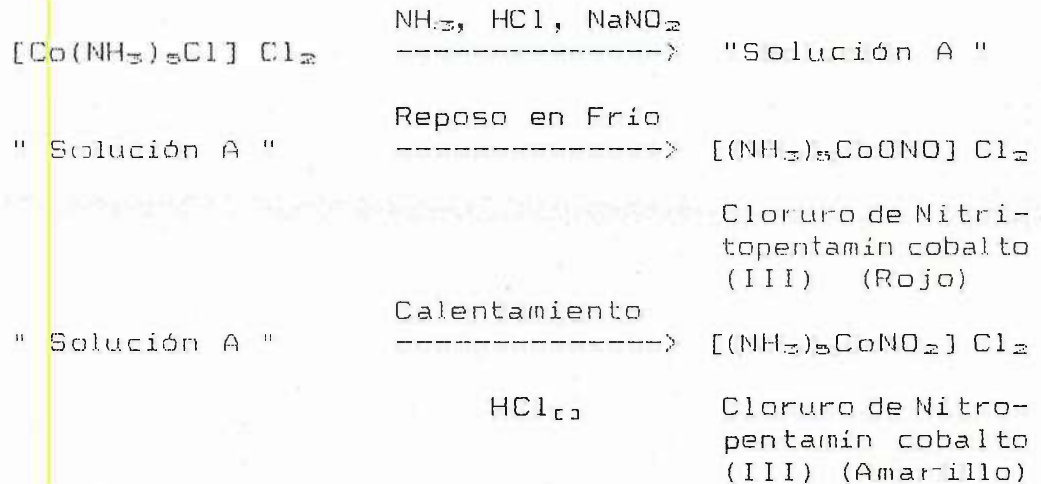
1.1 Isomería de Enlace

Los isómeros se definen como aquellos compuestos que tienen fórmulas idénticas pero cuya naturaleza o secuencia de enlace de sus átomos o la disposición de los mismos difiere en el espacio. Esto trae como consecuencia que tengan propiedades físicas y químicas distintas. Los compuestos inorgánicos presentan dos tipos de isomería; el estereoisomerismo y el isomerismo estructural.

La isomería de enlace es el caso más importante de la isomería estructural, se presenta en ligandos que son capaces de enlazarse mediante un tipo de átomo donador

en un determinado caso, pero mediante otro átomo diferente en otro complejo⁽¹⁾.

El primer ejemplo de este tipo de isomería fué presentado por Jorgensen, su método de preparación es:



Jorgensen y Werner consideraron que la diferencia existente entre los dos isómeros radica en la vía de enlace del ion NO_2 con el cobalto. Estudios posteriores demostraron que en el isómero nitro, de color amarillo, dicho grupo se coordina a través del nitrógeno y en el isómero nitrito, de color rojo, coordina vía oxígeno. Este tipo de isomería se caracteriza porque siempre existe una forma isomérica predominante; en nuestro caso el isómero Nitrito es menos estable que el Nitro y lentamente se transforma en el segundo tanto en estado sólido como en solución⁽²⁾.

(1) Basolo, F. y Bormeister, J.L., J. Am., Chem. Soc., 1700, 85; (1963)

(2) Solorzano, Armando, Tesis Lic. Qca., Facultad de Química y Farmacia, UES, 1985.

Desde el punto de vista estructural los complejos cloruro de nitropentamincobalto (III) y cloruro de nitritopentamincobalto (III), de fórmulas $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ respectivamente, son idénticos excepto en cuanto al enlace con el ligando causante del fenómeno isomérico; es decir en ambos casos tenemos el mismo ion central y los mismos ligandos.

1.2 Análisis según la Teoría del Campo Cristalino

La teoría del campo cristalino (TCC) fue establecida en 1930 por los físicos Bethe y Van Vleck. A pesar de que esta teoría fue propuesta casi simultáneamente e incluso con un poco de anterioridad a la teoría de los enlaces de valencia, TEV, pasaron casi 20 años hasta que la TCC fuera reconocida y aplicada por los químicos. Es posible que las cosas ocurrieran así porque la TCC fue escrita para físicos y la TEV ofrece una imagen satisfactoria de la unión entre átomos.

En 1951, varios químicos teóricos comenzaron a utilizar independientemente la TCC para interpretar los espectros de los complejos de los metales de transición. Como los resultados fueron muy buenos, se produjo inmediatamente una avalancha de investigaciones en este campo. Muy pronto se comprobó que la TCC es capaz de explicar en forma semi-cuantitativa muchas de

las propiedades conocidas de los compuestos de coordinación, entre estas la estructura, estabilidad, propiedades espectroscópicas y el color.

1.2.1 Separación de los Orbitales d por acción de Campos Electroestáticos

Para comprender claramente las interacciones que dan lugar a los efectos del campo cristalino, es preciso tener una imagen clara de la orientación espacial de los orbitales d. No existe una forma única de representar los cinco orbitales d, pero las representaciones más convenientes son como las mostradas en la Figura 1.

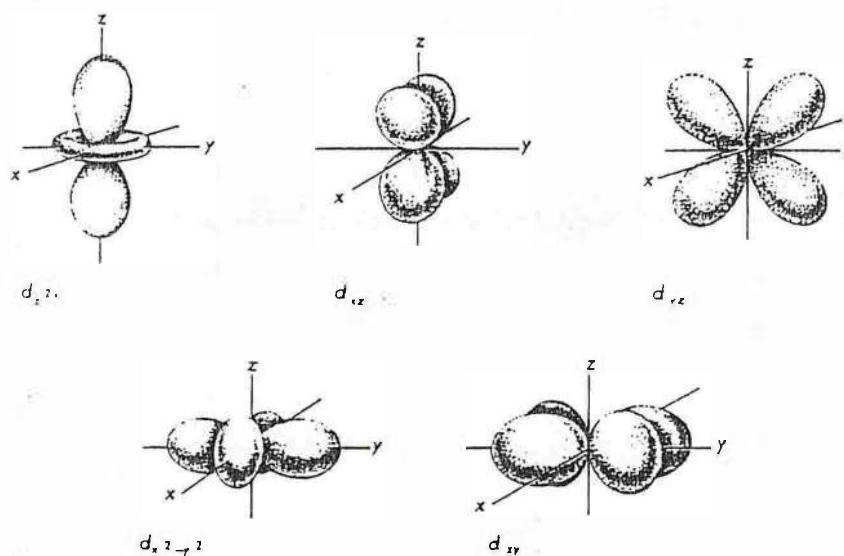


Fig. 1- Disposición espacial de los orbitales d.

Es posible plantear seis funciones de onda⁽³⁾ con respecto a orbitales cuya forma típica es de cuatro lóbulos. Como sólo puede haber cinco orbitales d que tienen existencia física, el quinto orbital $d(d_{z^2})$ debe ser una combinación lineal de dos de los otros orbitales, $d_{x^2-y^2}$ y $d_{z^2-x^2}$. Debido a que ambos orbitales poseen alta densidad electrónica a lo largo del eje z, el orbital d_{z^2} posee una alta densidad electrónica en dicho eje.

La TCC supone que la interacción de los orbitales d del metal central con los campos eléctricos de los ligandos origina el efecto del campo cristal de modo que los orbitales d metálicos van a ser afectados selectivamente según la orientación espacial y el tipo de complejo que vaya a formarse. Como consecuencia los orbitales d originalmente degenerados (igual energía), se dividen en dos grupos con diferentes energías.

Para la formación de complejos octaédricos se considera que los seis grupos ligando se acercan al átomo central, siguiendo las

(3) Hubeey, James E.; "Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad"; 2a ed., Harla, México, 1981.

coordenadas x , y , z debido a lo cual, los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} , conocidos como e_g , y que se encuentran en la misma dirección experimentan fuerzas repulsivas que originan un aumento de energía mientras que los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , llamados T_{2g} , sufren una disminución energética equivalente para compensar el incremento ocurrido en los primeros. Esa diferencia de energía corresponde al desdoblamiento producido por el campo cristalino la cual se designa con el símbolo Δ_o .

Considérese el acercamiento de los ligandos como un proceso de dos etapas. En la primera, los ligandos se acercan pero producen un campo hipotético esférico que repele en la misma proporción a todos los orbitales y, en el segundo paso, el campo octaédrico desdobra la degeneración de los mismos.

En un sistema octaédrico⁽⁴⁾ la energía de los orbitales T_{2g} es $0.4 \Delta_o$ unidades menor que la de los cinco orbitales d , degenerados que resultan al no tener en cuenta la separación producida por el campo cristalino (Figura 2).

(4) Cotton y Wilkinson; "Química Inorgánica Avanzada", Limusa, México, 1978.

Por lo tanto, los orbitales e_g están $0.6 \Delta_o$ unidades de energía por encima de la energía de los hipotéticos orbitales degenerados.

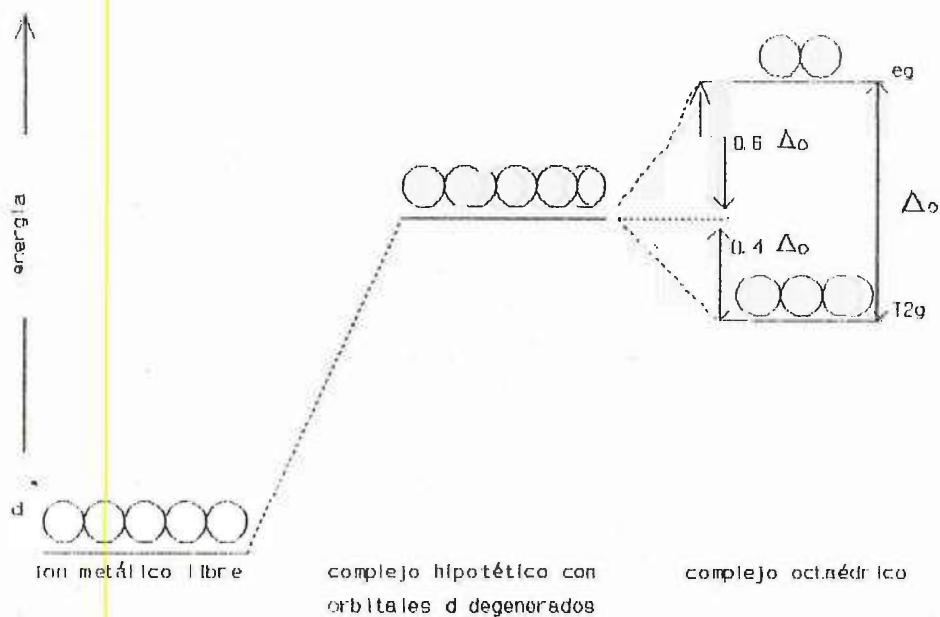


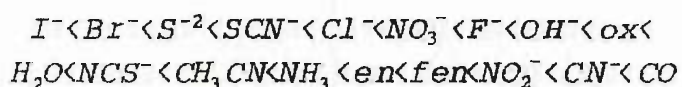
Fig. 2- Energía de los orbitales d en un ion metálico libre, en un complejo hipotético y en un complejo octaédrico.

1.2.2 La Serie Espectroquímica

La magnitud de la separación producida por la acción del campo cristalino depende de varios factores. Uno de los que presentan mayor interés es el que depende de la naturaleza de los ligandos. Desde el punto de vista

electrostático resulta evidente que los grupos ligandos que posean una elevada carga negativa y aquellos que puedan aproximarse mucho al metal, por poseer un átomo donador pequeño, serán los que producirán una separación mayor. Este razonamiento está de acuerdo con el hecho de que el átomo de nitrógeno (^{14}N) del ion nitrito ocasione una mayor separación por campo cristalino que el átomo de oxígeno (^{16}O) del mismo ion.

En general, es posible ordenar los ligandos en función del incremento en la fuerza del campo como serie espectroquímica⁽⁵⁾. Aunque no es posible formar una serie espectroquímica completa para todos los ligandos que poseen un ion metálico, se puede establecer una a partir de secuencias que se sobreponen, cada una de las cuales ilustra una parte de la serie⁽⁶⁾:



(5) Huheey, James E., Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad, 2a. ed., Harla, México, 1981.

(6) Las abreviaturas significan: ox= oxalato, en= etilendiamina, fen= o-fenantrolina

Dependiendo de la fuerza de los ligandos los complejos pueden ser de campo débil o campo fuerte, las configuraciones que poseen el número máximo de electrones desapareados se denominan de spin alto o de campo débil; aquéllos que tienen el número máximo de electrones apareados se denominan configuraciones de spin bajo o de campo fuerte. En el caso del ion Co (III) que posee estructura electrónica externa $3d^6$, y que forma los complejos octaédricos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{+2}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{+2}$, en ausencia de ligandos, los seis orbitales del ion están degenerados, pero al aproximarse los ligandos en todas las direcciones forman un campo eléctrico esférico que afecta todos los orbitales d incrementando su energía.

Al formarse el complejo octaédrico, los orbitales d pierden su degeneración dividiéndose en los grupos T_{2g} y e_g .

La serie espectroquímica nos señala que el grupo NO_2^- es uno de los ligandos más fuertes que existen; por tanto los complejos isómeros $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{+2}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{+2}$ son ambos de campo fuerte, sin embargo, ya que el nitrógeno tiende a formar enlaces más fuertes que el

oxígeno, el isómero NITRO es de campo más fuerte que el isómero NITRITO lo cual confiere al primero mayor estabilidad, lo cual se refleja en los valores de Δ_o (7) (Fig. 3).

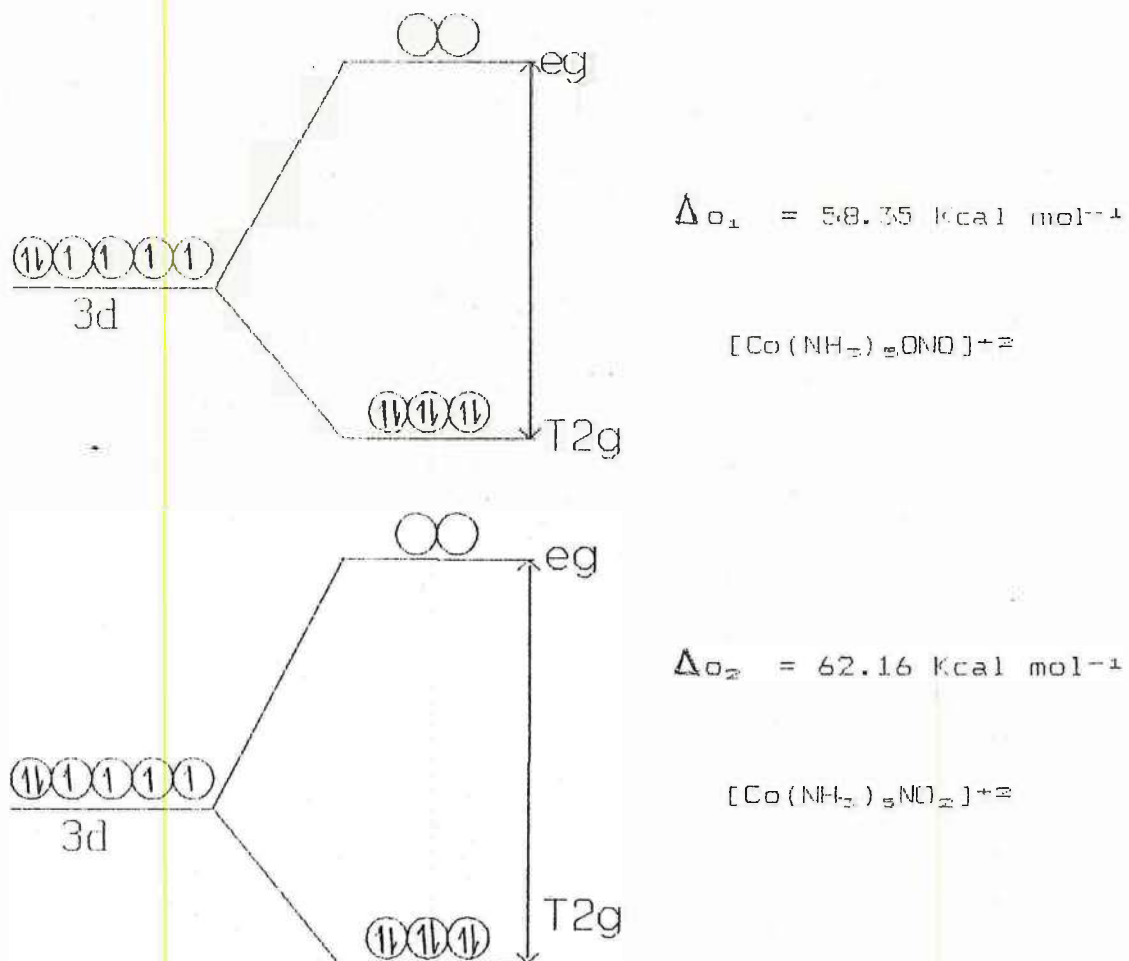
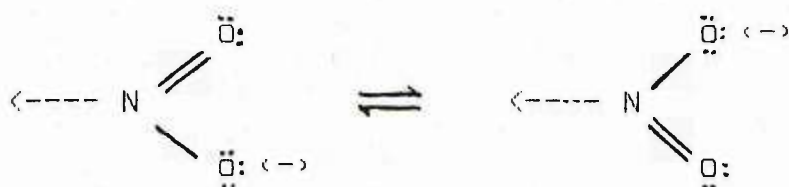


Fig. 3- Desdoblamiento de los Orbitales d del ión Co (III)

(7) En el anexo 1 se explica la forma de calcular estos valores.

Otro factor que contribuye a la estabilidad del isómero NITRO es la deslocalización que presenta el grupo NO_2 en este complejo:



Este fenómeno de estabilización por resonancia no es factible en el isómero NITRITO.



1.2.3 Estructura y Color

El color de una sustancia se debe a la longitud de onda de la luz que refleja. Una sustancia roja, por ejemplo, posee ese color porque absorbe luz azul-verde y refleja la luz roja. La absorción de la luz visible se atribuye a transiciones que involucran a los electrones de las moléculas y átomos que constituyen la sustancia.

La teoría del campo cristalino con la división de los orbitales d producida por la repulsión electrostática de los ligandos produce un mecanismo que explica la absorción de luz visible. La diferencia energética entre T_{2g} y e_g (Δ_o) corresponde a la energía de los fotones

de la radiación visible necesaria para promover un electrón del nivel inferior al superior. El color observado en el complejo corresponde al complemento de la luz absorbida en la transición electrónica.

En el cuadro 1 se da un resumen del color percibido para diferentes longitudes de luz absorbidas⁽⁸⁾.

Cuadro 1.1 Color y Longitud de Onda

Longitud de Onda absorbida, nm	Color Absorbido	Color Observado
400 - 430	violeta	amarillo-verde
430 - 480 *	azul	amarillo
480 - 490	verde-azul	naranja
490 - 510 *	azul-verde	rojo
510 - 530	verde	morado
530 - 570	amarillo-verde	violeta
570 - 580	amarillo	azul
580 - 600	naranja	verde-azul
600 - 680	rojo	azul-verde
680 - 750	morado	verde

(8) Streitwieser, A., Heathcock, C., Química Orgánica, Editorial Iberoamericana, México, 1983.

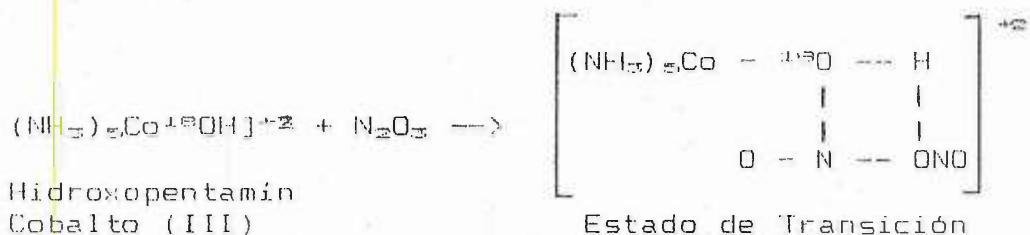
Los isómeros Nitro y Nitrito presentan una absorción máxima a longitudes de onda de 460 nm y 490 nm, respectivamente. Los rangos en que se encuentran estos valores han sido señalados con un asterisco en el cuadro 1; el color observado, que corresponde a cada rango, concuerda con las coloraciones que presentan ambos isómeros.

1.3 Mecanismo de la Reacción de Isomerización del Ion Nitrito-Pentamín-Cobalto (III)

En la sección (1.1) se hacía mención de que el isómero Nitrito es menos estable que el Nitro y que se transforma en este, tanto en estado sólido como en solución.

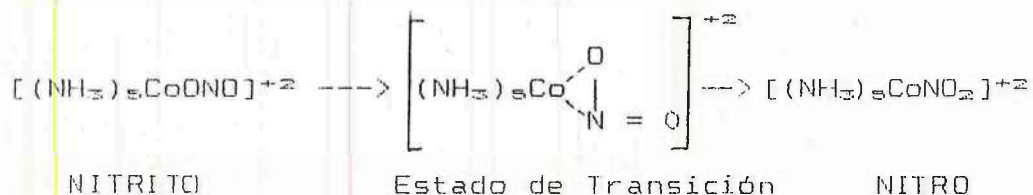
En un estudio realizado por R.K. Murmann y H. Taube⁽⁹⁾, usando el ion hidroxopentamínocobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$, marcado con oxígeno enriquecido (^{18}O), se demostró que la formación del Nitrito complejo sucede sin la ruptura del enlace cobalto-oxígeno:

(9) Murmann H.K. y Taube H., J. Am. Chem. Soc., 4886, 78, (1956)



NITRITOPENTAMIN -
COBALTO (III)

Mediante calentamiento el Nitrito complejo marcado puede reordenarse; en este proceso no se encuentra pérdida de (^{18}O), ni siquiera cuando hay exceso de nitrito. Para esta conversión se ha sugerido un mecanismo de sustitución nucleofílica interna (S_{Ni})⁽¹⁰⁾; que no es más que un reordenamiento intramolecular en el que no intervienen otras especies:



Lo expuesto anteriormente parece muy evidente, sin embargo su interpretación debe hacerse mediante la aplicación de aspectos de cinética química que se detallan en el siguiente capítulo.

(10) Huheey, J.E., "Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad", 2a. Ed., Harla, México, 1981.

CAPITULO DOS

CINETICA DE LAS REACCIONES DE PRIMER ORDEN

La adquisición de datos sobre la velocidad de una reacción y su dependencia con la concentración, así como la formulación de la ecuación de velocidad, ha constituido la parte de la química conocida como cinética química. Estos estudios permiten penetrar en la serie de eventos moleculares, que se manifiestan durante las reacciones; esta es una cuestión de interés ineludible en el estudio de las transformaciones químicas. La elucidación de los mecanismos de reacción, así como los estudios termodinámicos, conducen al conocimiento que se tiene acerca de cómo ocurren las reacciones, aun en los casos de los sistemas más complejos tanto orgánicos como inorgánicos.

En las secciones siguientes se explica la forma en que se calcula la velocidad de reacción y se determina la ecuación de velocidad para reacciones de primer orden.

2.1 Ecuación de Velocidad

Si se considera una reacción química en la que un reactivo A se descompone para dar dos productos, B y C.



Durante el transcurso de la reacción, la concentración de A decrece mientras que las concentraciones de B y C aumentan.

La velocidad de esta reacción en cualquier instante t viene dada por

$$\text{Velocidad} = \frac{-dC_A}{dt}$$

es decir, que la velocidad de la reacción es igual a la rapidez de decrecimiento de la concentración del reactivo A, C_A , con el tiempo.

La velocidad, que es inicialmente máxima, decrece a medida que transcurre la reacción. Se ha encontrado que cuando la concentración C_A en la reacción disminuye, también lo hace la velocidad de reacción. Esto significa que la velocidad de reacción depende de la concentración de los reactivos. De esta forma,

$$\text{Velocidad} \propto (C_A)^n$$

donde n es una constante conocida como orden de reacción. La relación entre la velocidad y la concentración se denomina ecuación de velocidad y toma la forma

$$\frac{-dC_A}{dt} = k(C_A)^n$$

donde k es una constante para cada reacción a una temperatura dada y se denomina constante de velocidad. La ecuación de velocidad establece que, dado que la

velocidad de una reacción varía con la concentración de los reactivos, ésta no depende de la concentración de los productos.

2.2 Orden de Reacción

Si en una reacción se encuentra experimentalmente que la velocidad es directamente proporcional a la concentración del reactivo A, se dice que la reacción es de primer orden, entonces

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A$$

Si se encuentra que la velocidad depende del cuadrado de la concentración de A, se dice que la reacción es de segundo orden

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_2 (C_A)^2$$

En general para una reacción



$$\text{Velocidad} = K_n (C_A)^{n_1} (C_B)^{n_2} (C_C)^{n_3} \dots$$

El orden de la reacción es la suma de los exponentes $n_1 + n_2 + n_3 + \dots$; el orden con respecto a A es n_1 , con respecto a B es n_2 , con respecto a C es n_3 , etc.

2.3 Constante de Velocidad

La constante de velocidad proporciona una medida útil de la velocidad de una reacción química a una

temperatura determinada; sus unidades dependen del orden de la reacción.

Para el caso, la ecuación de velocidad de primer orden es

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A$$

Entonces

$$\frac{\text{concentración}}{\text{tiempo}} = K_1 (\text{concentración})$$

De esta forma, para todos los procesos de primer orden, la constante de velocidad K_1 tiene unidades de tiempo⁻¹.

En general, la constante de velocidad para una reacción de orden n tiene unidades (concentración)¹⁻ⁿ tiempo⁻¹.

2.4 Ecuación de Velocidad de Primer Orden

Según la ley de acción de masas la velocidad de cualquier reacción de primer orden debe ser en cualquier instante t proporcional a la concentración de A , C_A , presente en ese momento, es decir,

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A$$

Sea a la concentración inicial de A y x la disminución de la concentración de A en el tiempo t . La concentración de A en el tiempo t es, por tanto, $a - x$. La velocidad de reacción viene dada por:

$$- \frac{dC_A}{dt} = \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

La ecuación de velocidad, $- dC_A / dt = K_1 C_A$, puede por tanto escribirse como:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x)$$

o bien

$$\frac{dx}{(a-x)} = K_1 dt \quad (2.1)$$

que nos da la velocidad de una reacción de primer orden, en función de la concentración inicial y de la cantidad de sustancia que ha reaccionado. Al integrar la ecuación (2.1) teniendo en cuenta que al comienzo de la reacción $t = 0$ y $x = 0$, y que después de un tiempo t , $x = x$ resulta:

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{dx}{a-x} &= \int_0^t K_1 dt \\ [-\ln(a-x)]_0^x &= [K_1 t]_0^t \\ \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) &= K_1 t \quad \text{ó} \\ K_1 &= \frac{1}{t} \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) \quad (2.2) \end{aligned}$$

Usando logaritmos en base 10:

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x} \quad (2.3)$$

Las reacciones de primer orden cumplen las ecuaciones (2.2) y (2.3).

2.5 Determinación de Constantes de Velocidad de Primer Orden

2.5.1 Método de Sustitución

Los valores de $a-x$ se determinan experimentalmente para diferentes tiempos t ; estos valores se sustituyen en la ecuación (2.3) y se determina el valor medio de la constante de velocidad.

2.5.2 Método Gráfico

La ecuación (2.3) puede comprobarse también gráficamente. Reordenándola resulta:

$$\log_{10}(a-x) = \log_{10} a - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2.4)$$

Una representación de $\log_{10}(a-x)$ en función de t deberá conducir a una línea recta de pendiente $-k_1/2.303$. Si los datos obtenidos experimentalmente dan una representación lineal, la reacción es de primer orden, y la constante de velocidad se determina de la pendiente. La determinación gráfica de k_1 es más satisfactoria que el primer método. A continuación se ilustra el método gráfico a través de un ejemplo:

Para la descomposición de la glucosa en solución acuosa se obtuvieron los siguientes resultados⁽¹⁾

Concentración de					
glucosa (mmol dm^{-3})	56.0	55.3	54.2	52.5	49.0
Tiempo (min)	0	45	120	240	480

Demuéstrese que la reacción es de primer orden y calcúlese la constante de velocidad para el proceso.

De los datos anteriores, $a = 56.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ y los valores de la concentración de glucosa corresponden a los valores $a-x$ de la ecuación (2.4), con la que se corrobora que la reacción es de primer orden.

$\log_{10}[(a-x)/\text{mmol dm}^{-3}]$	1.748	1.743	1.734	1.719	1.690
t (min)	0	45	120	240	480

La representación de $\log_{10}(a-x)$ en función de t se da en la Fig. 2.1

(1) Avery, H.E., Cinética Química Básica, Reverté S.A. Barcelona, 1977

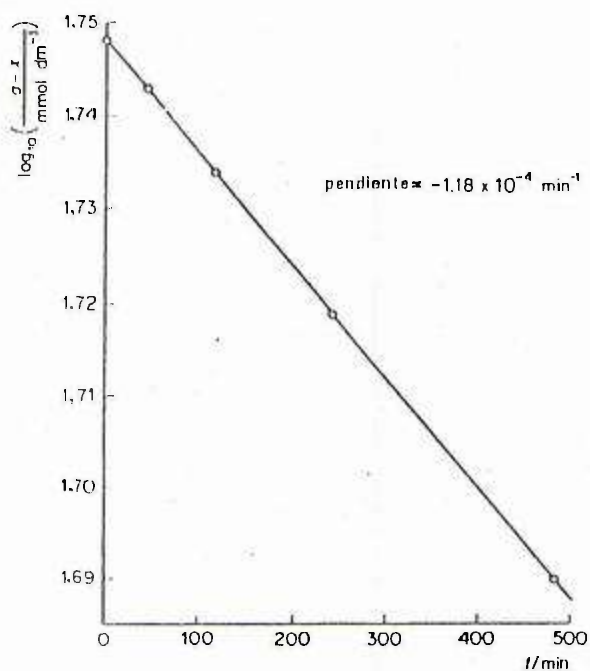


Fig. 2.17 Representación de primer orden para la descomposición de glucosa en solución acuosa.

Dado que la gráfica es una línea recta, la reacción es de primer orden, y

$$\text{pendiente} = - \frac{K_1}{2.303} = - 1.18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

es decir:

$$K_1 = 2.72 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

2.6 Medición de la Velocidad de Reacción

Para medir la velocidad de una reacción química, es necesario seguir la variación de la concentración de un reactivo o producto con el tiempo por un método conveniente.

Las velocidades de las reacciones químicas son muy sensibles a los cambios de temperatura. Normalmente es necesario llevar a cabo los experimentos cinéticos en un matraz sumergido en un baño termostataado cuya temperatura no varíe en más de 0.1°C (2). Para las reacciones en disolución, se mezclan los reactivos lo más rápidamente posible. La mezcla debe ser rápida en relación con la vida media de la reacción. Si se estudia una reacción de descomposición o isomerización a alta temperatura, debe mantenerse primero el reactivo a una temperatura en que sea estable y calentarlo entonces lo más rápido posible hasta alcanzar la temperatura de interés. Dado que la reacción se inicia antes de que se alcance esta temperatura, es difícil establecer un cero adecuado para la lectura del tiempo en tales reacciones.

Una forma de seguir los cambios de concentración en una reacción, es extrayendo una muestra de la mezcla reaccionante, la cual se enfría o diluye para detener toda reacción posterior; a continuación se analizan uno o varios de los reactivos o productos por un método adecuado. El procedimiento se repite a diferentes tiempos de reacción. Es preferible, si se puede, seguir los cambios de concentración en un sistema que

(2) Duffey, G.H., Physical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1963.

reacciona usando alguna propiedad física que varía con el tiempo, y desde la cual se pueden deducir las concentraciones necesarias. Entre los métodos físicos que se emplean están⁽³⁾: La conductividad eléctrica, dilatometría, variación del índice de refracción, desprendimiento de gas, dispersión de luz, polarografía, susceptibilidad magnética, espectrometría de masas, variaciones de presión, cromatografía de gases, colorimetría y espectroscopía. A continuación se describe el método espectrofotométrico, utilizado en el estudio cinético de la isomerización del complejo inorgánico.

2.7 Método Espectrofotométrico

Si una disolución obedece a la ley de Beer, la absorbancia de un reactivo o producto es proporcional a su concentración. Por tanto, eligiendo una región del espectro en que la absorción sea debida a un solo componente del sistema reaccionante, puede seguirse la reacción espectrofotométricamente mediante la medida de la absorbancia a una determinada longitud de onda en función del tiempo.

El espectro ultravioleta-visible normalmente se obtiene mediante el paso de luz de cierta longitud de onda (luz

(3) Maron, S.H. y Pruton, C.F., Fundamentos de Físicoquímica, Limusa, México, 1984.



monocromática) a través de una solución diluida de la sustancia en un solvente no absorbente como el agua, etanol o hexano.

La intensidad de la banda de absorción se mide como el porcentaje de luz incidente que pasa a través de la muestra⁽⁴⁾.

$$\% \text{ de transmitancia} = \frac{I}{I_0} \times 100\%$$

en donde I_0 es la intensidad de la luz incidente e I es la intensidad de la luz transmitida.

Debido a que la absorción de luz es función de la concentración de las moléculas absorbentes, una forma más precisa de indicar la intensidad de absorción es mediante el uso de la ley de Beer⁽⁵⁾.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

en donde A es la absorbancia, I_0 es la intensidad de la luz antes de encontrarse con la celda, I es la intensidad de la misma al salir de ésta, c es la concentración en moles por litro, l es la longitud de trayectoria en centímetros y ϵ es una constante que se denomina absortividad molar.

(4) Skoog, D.A., West, D.M., Análisis Instrumental, 2a. Ed., Interamericana, México, 1986.

(5) Ibidem

La reacción de isomerización del complejo Cloruro de nitritopentamincobalto (III) da como producto, tal como se ha explicado anteriormente, el cloruro de nitropentamincobalto (III):



Esta reacción de isomerización tiene la característica de que ambas especies absorben en la región visible. Sin embargo, se tiene que a una longitud de onda de 490 nm el isómero Nitrito tiene un máximo de absorción mientras que a esa longitud de onda el isómero Nitro tiene un mínimo. Si se mide la absorbancia del sistema reaccionante A_t en función del tiempo, y si la lectura a tiempo infinito A_∞ corresponde a la conversión completa a isómero Nitro, la diferencia $A_t - A_\infty$ es proporcional a la concentración de isómero Nitrito en el tiempo t , y la ecuación (2.3) toma la forma:

$$K_1 t = 2.303 \log_{10} \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} \quad (2.5)$$

donde A_0 es la absorbancia a tiempo cero. Por tanto:

$$\log_{10}(A_t - A_\infty) = \log_{10}(A_0 - A_\infty) - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (2.6)$$

Una representación de $\log_{10}(A_t - A_\infty)$ en función de t será lineal con pendiente igual a $-K_1 / 2.303$, si la reacción es de primer orden.

CAPITULO TRES

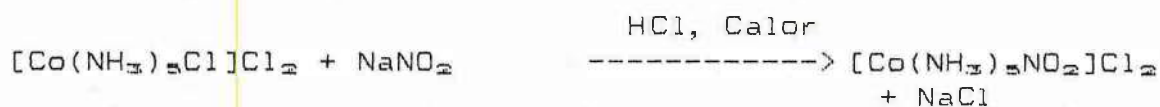
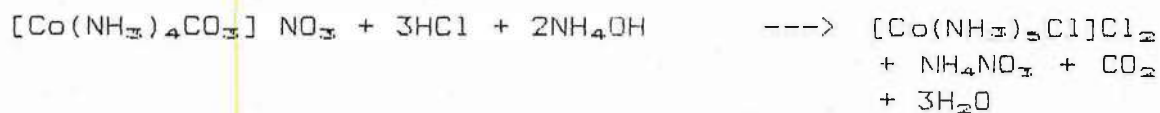
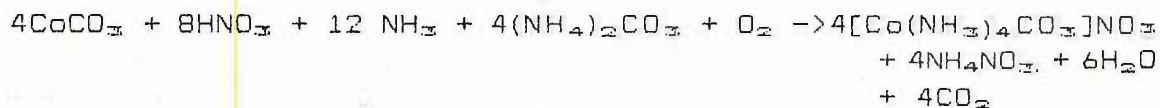
PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

El trabajo experimental fué realizado en los laboratorios de Química Inorgánica y de Análisis Instrumental de la Escuela de Química de la Universidad de El Salvador. Este consistió en la síntesis de los complejos inorgánicos en estudio, preparación de soluciones y la determinación de la cinética de la reacción, haciendo mediciones de absorbancia en la región visible.

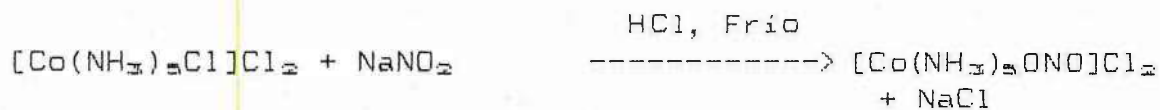
El presente capítulo incluye un resumen del proceso experimental realizado, así como los resultados obtenidos.

3.1 Síntesis de Complejos Inorgánicos

En esta parte fueron realizadas las síntesis de los complejos inorgánicos cloruro de nitropentamincobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$, y cloruro de nitrito pentamincobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$. Para obtener estos compuestos fué necesario sintetizar previamente los complejos nitrato de carbonatotetramincobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$, y cloruro de cloropentamincobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Las ecuaciones siguientes describen los procesos realizados:



NITRO



NITRITO

3.1.1 Nitrate de Carbonatotetramincobalto (III)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$. Pm, 249.05 g.

En un volumen mínimo de ácido nítrico se disolvieron 5 g de carbonato de cobalto, diluyendo posteriormente con agua hasta un volumen de 25 ml y vertiendo esta solución sobre una mezcla de 62.5 ml de amoníaco concentrado, 25 g de carbonato de amonio y 125 ml de agua. La solución fué tratada, durante aproximadamente tres horas, con una corriente de aire purificado hasta que cambió su

coloración⁽¹⁾, que al principio era violeta intenso, a rojo azulado. A continuación se evaporó calentando directamente en una cápsula de porcelana, lo más rápidamente posible, hasta un volumen de 75 ml; durante la evaporación fueron agregados 7.5 g de carbonato de amonio en porciones. Después de filtrar, para separar los óxidos de cobalto precipitados, se continuó evaporando hasta tener un volumen de 50 ml, agregando, de nuevo en porciones, 3.8 g de carbonato de amonio. Luego de enfriar lentamente, aparecieron cristales de color rojo púrpura los cuales fueron filtrados y lavados con etanol. El rendimiento práctico fué de 6.9 g, que equivalen a 65.9% de rendimiento.

3.1.2 Cloruro de Cloropentamincobalto (III)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Pm, 250.48 g.

Se aciduló con 9 ml de ácido clorhídrico concentrado, una solución de 6 g de nitrato de carbonatotetramincobalto (III) en 80 ml de agua, hasta eliminar todo el CO_2 ; la solución

(1) El cambio de coloración es debido a la oxidación del ión cobalto (II).

se hizo débilmente amoniacal tratándola con 10 ml de amoníaco concentrado y calentándola durante 45 min. en baño de maría.

Después de enfriar, se agregaron 100 ml de ácido clorhídrico concentrado y fué calentada la mezcla durante una hora en baño de maría.

La sal precipitada⁽²⁾, de color rojo violeta, fué filtrada, lavada con alcohol y secada en desecador de vacío. El rendimiento práctico fué de 4.6 g, que equivalen a 76.3% de rendimiento.

3.1.3 Cloruro de Nitropentamincobalto (III)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$. Pm, 261.02 g.

Se disolvieron 2 g de cloruro de cloropentamincobalto (III) calentado sobre baño de maría agitando con frecuencia, en una mezcla de 20 ml de agua y 6 ml de amoníaco al 10%; fué filtrada la solución para separar los óxidos de cobalto precipitados; se enfrió y aciduló levemente con ácido clorhídrico diluido. A continuación fué mezclada con 3 g de nitrito

(2) La precipitación se observó después de 16 horas de reposo.

sódico cristalizado y calentada en baño de maría, hasta que el precipitado⁽³⁾ rojo formado al principio, desapareció completamente. Se dejó enfriar, se trató la solución con 25 ml de ácido clorhídrico concentrado. Después de tres horas de reposo, el producto de color pardo amarillento, se filtró, fué lavado con ácido clorhídrico al 12% y con etanol, y secado al aire. Se obtuvieron 1.63 g de producto, que representan el 78.37% de rendimiento.

3.1.4 Cloruro de Nitritopentamincobalto (III)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$. Pm, 261.02 g.

Se disolvieron 2 g de cloruro de cloropentamincobalto (III) en 30 ml de agua y 5 ml de amoníaco al 10% agitando frecuentemente y calentando, hasta que la solución tomó una coloración rojo - vino⁽⁴⁾. La solución fué filtrada para separar indicios de óxidos de cobalto y neutralizada con ácido clorhídrico diluido. Se agregaron 3 g de nitrito sódico

(3) El precipitado formado es cloruro de nitritopentamincobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$.

(4) Esta coloración es debida a la formación del ión complejo acuopentamincobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+3}$.

cristalizado y, cuando éste se disolvió completamente, 3 ml de ácido clorhídrico (1:1). Se formó un precipitado color salmón inmediatamente después de agregar el ácido. El precipitado permaneció durante una hora en las aguas madres, a continuación se filtró y purificó lavándolo con agua fría y alcohol. Se obtuvieron 1.86 g de producto, que equivalen al 89.4% de rendimiento.

3.2 Medidas Cinéticas

La reacción se siguió midiendo la absorbancia de soluciones acuosas, de concentración 3×10^{-3} M, del isómero Nitrito en un espectrofotómetro Varian serie 634 a una longitud de onda de 490 nm y a temperaturas de 30 y 35°C. La metodología empleada es la siguiente:

- a) Preparación de soluciones acuosas del isómero Nitrito.

Estas soluciones se prepararon inmediatamente después de sintetizar el complejo, sin secarlo, y se guardaron en un congelador a una temperatura de aproximadamente 0°C.

b) Calentamiento de las soluciones.

Para calentar las soluciones y mantener constante su temperatura se utilizaron baños de maría eléctricos. La temperatura se controló en $\pm 1^\circ\text{C}$.

c) Medición de Absorbancias.

Para hacer las lecturas de absorbancia se extrajeron muestras de las soluciones, a diferentes tiempos de reacción, y se colocaron en celdas de cuarzo de un centímetro de longitud. Las celdas estaban sumergidas en un baño de agua fría a fin de detener la reacción.

La lectura de absorbancia inicial, A_0 , se realizó 10 minutos después de iniciar el calentamiento de las soluciones en los baños de maría, dado que ese es el tiempo necesario para que se establezca el equilibrio térmico entre las soluciones y el baño. La lectura inicial se tomó como tiempo cero, existe incerteza en este tiempo cero ya que transcurre algo de reacción antes de que el sistema alcance la temperatura de reacción.

Durante el proceso de envejecimiento de la solución del isómero nitrito se observó que a tiempo infinito, que corresponde al fin de la reacción, la absorbancia máxima se desplazó de 490 a 460 nm, la cual es exactamente la longitud de onda en que el isómero nitro obtenido por

síntesis presenta su absorbancia máxima. Los resultados obtenidos se presentan en los cuadros 3.1 y 3.2, las medidas de absorbancia a 490 nm se hicieron por duplicado; los valores presentados son el promedio de los medidos en cada caso.

Cuadro 3.1 - Resultados obtenidos del Envejecimiento de la Solución Acuosa 3×10^{-3} M del Complejo Cloruro de Nitritopentamincobalto (III). Temperatura= 30°C

Tiempo (min)	Absorbancia a 490 nm	Absorbancia Máxima	Longitud de onda
0	0.200	0.200	490
20	0.190	0.210	482
40	0.184	0.210	477
60	0.180	0.220	472
80	0.177	0.220	467
90	0.175	0.220	463
∞	0.170	0.230	460

Cuadro 3.2 - Resultados obtenidos del Envejecimiento de la Solución Acuosa 3×10^{-3} M del Complejo Cloruro de Nitritopentamíncobalto (III). Temperatura= 35°C

Tiempo (min)	Absorbancia a 490 nm	Absorbancia Máxima	Longitud de onda
0	0.200	0.200	490
10	0.195	0.210	482
15	0.190	0.210	476
25	0.185	0.220	472
35	0.180	0.230	465
40	0.177	0.230	463
00	0.170	0.230	460

CAPITULO CUATRO

ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1 Análisis de Resultados

4.1.1 Determinación del Orden de la Reacción

La isomerización del complejo cloruro de nitritopentamíncobalto (III) puede representarse por la ecuación:



La desaparición del pico de absorción a 490 nm para esta reacción en solución acuosa se ha encontrado que es la siguiente:

Cuadro 4.1- Resultados de las Medidas de Absorbancia a 490 nm. T = 30°C

Absorbancia	0.200	0.190	0.184	0.180	0.177	0.175	0.170
Tiempo/min	0	20	40	60	80	90	100
					$A_0 = 0.200$		
							$A_\infty = 0.170$

Cuadro 4.2- Resultados de las Medidas de Absorbancia a 490 nm. T = 35°C

Absorbancia	0.200	0.195	0.190	0.185	0.180	0.177	0.170
Tiempo/min	0	10	15	25	35	40	45
					$A_0 = 0.200$		
							$A_\infty = 0.170$

Para demostrar que esta reacción es de primer orden utilizamos la ecuación (2.6):

$$\log_{10}(A_t - A_\infty) = \log_{10}(A_0 - A_\infty) - \frac{K_1 t}{2.303}$$

El significado de cada uno de los términos de esta ecuación ha sido explicado con detalle en la sección (2.7). Es de hacer notar que una representación de $\log_{10}(A_t - A_\infty)$ en función de t será lineal con pendiente igual a $-K_1/2.303$, si la reacción es de primer orden.

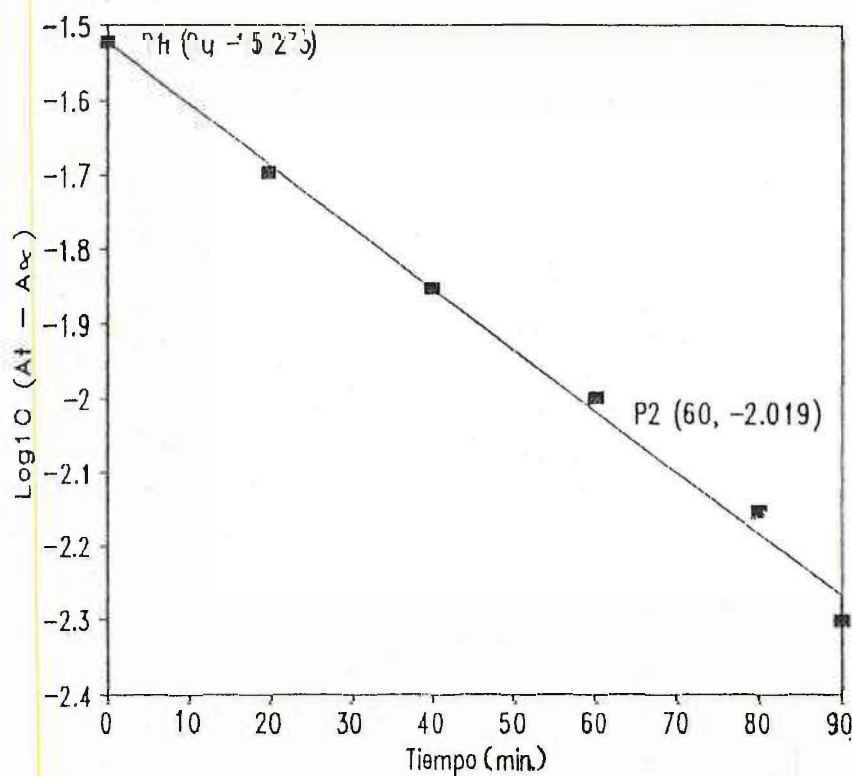
Según estos planteamientos, necesitamos calcular la diferencia $(A_t - A_\infty)$ y $\log_{10}(A_t - A_\infty)$ para poder demostrar que la reacción en estudio es de primer orden. En los cuadros 4.3 y 4.4 se presenta el resultado de estos cálculos.

Cuadro 4.3- Valores de $(A_t - A_\infty)$ y $\log_{10}(A_t - A_\infty)$ en función del tiempo. $T = 30^\circ\text{C}$

$(A_t - A_\infty)$	0.030	0.020	0.014	0.010	0.007	0.005
$\log_{10}(A_t - A_\infty)$	-1.523	-1.699	-1.854	-2.000	-2.155	-2.301
Tiempo(min)	0	20	40	60	80	90

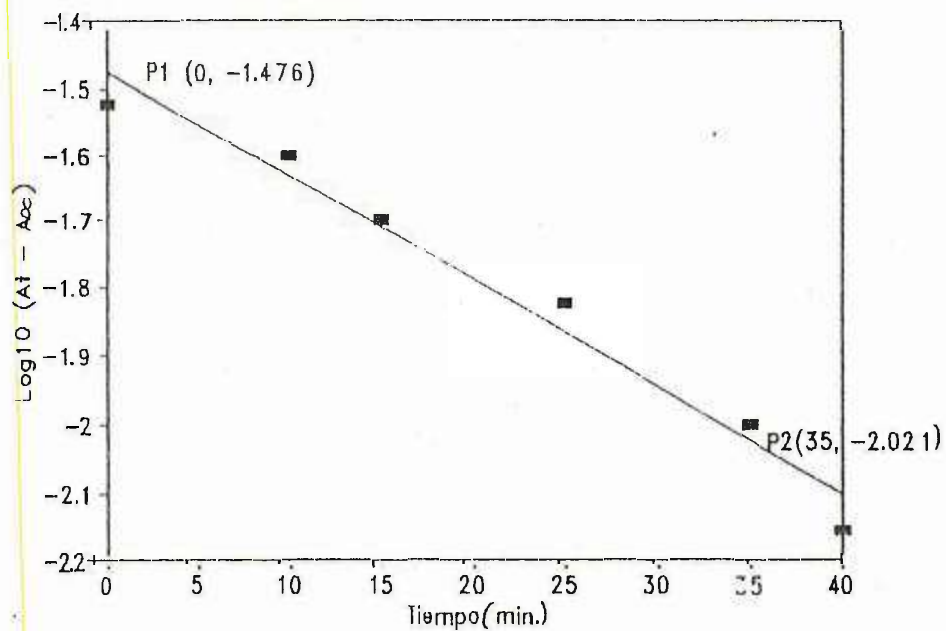
Cuadro 4.4- Valores de $(A_t - A_\infty)$ y $\log_{10}(A_t - A_\infty)$ en función del tiempo. $T = 35^\circ\text{C}$

$(A_t - A_\infty)$	0.030	0.025	0.020	0.015	0.010	0.007
$\log_{10}(A_t - A_\infty)$	-1.523	-1.602	-1.699	-1.824	-2.000	-2.155
Tiempo (min)	0	10	15	25	35	40



Gráfica 4.1 - $\text{Log}_{10}(A_t - A_\infty)$ en función del tiempo para la isomerización de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ a $T_1 = 30^\circ\text{C}$.

Tiempo (min)	$\text{Log}_{10}(A_t - A_\infty)$
0	-1.523
20	-1.699
40	-1.854
60	-2.000
80	-2.155
90	-2.301



Gráfica 4.2 - $\text{Log}_{10}(A_t - A_\infty)$ en función del tiempo para la isomerización de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ a $T_2 = 35^\circ\text{C}$.

Tiempo (min)	$\text{Log}_{10}(A_t - A_\infty)$
0	-1.523
10	-1.602
15	-1.699
25	-1.824
35	-2.000
40	-2.155

En las gráficas 4.1 y 4.2 se muestra la representación de $\log_{10}(A_t - A_\infty)$ en función de t para los resultados experimentales obtenidos a temperaturas de 30 y 35°C, respectivamente. Como puede verse, en ambas gráficas los datos presentan un comportamiento lineal y, por tanto, la reacción es de primer orden. Es de hacer notar que las líneas rectas trazadas han sido corregidas por el método de los mínimos cuadrados; antes de aplicar dicho método se midió la correlación existente entre las variables calculando el coeficiente de correlación (r)⁽¹⁾.

4.1.2 Cálculo de la Constante de Velocidad

El cálculo de la constante de velocidad se reduce a determinar la pendiente de las gráficas 4.1 y 4.2; ya que, tal como se explicó anteriormente, la pendiente es igual a $-K_1/2.303$.

(Para determinar el valor de la pendiente, en cada caso, ajustamos los datos obtenidos experimentalmente aplicando el método de mínimos cuadrados:

(1) Los valores obtenidos para r y el método empleado para su cálculo se presentan en el anexo 2.

Si $Y_e = a + bx$ es la ecuación de la línea recta; donde " Y_e " representa el valor estimado de Y , que corresponde a un valor particular de X ; " a " la intersección con el eje de las ordenadas y " b " la pendiente de la línea de mejor ajuste. El criterio de mínimos cuadrados propone un sistema de dos ecuaciones, llamado sistema de ecuaciones normales, a fin de poder calcular los valores de las constantes " a " y " b ". Dicho sistema es:

$$\Sigma Y = na + b\Sigma X \quad (4.1)$$

$$\Sigma XY = a\Sigma X + b\Sigma X^2 \quad (4.2)$$

Ajuste de los Datos de la Gráfica 4.1

Los datos a ajustar son los correspondientes a la segunda y tercera fila del Cuadro No. 4.3, éstos se transcriben a continuación para efectos de ubicación.

Y_1 -1.523 -1.699 -1.854 -2.000 -2.155 -2.301

X_1 0 20 40 60 80 90

X_1 Tiempo

Y_1 $\log_{10}(A_e - A_{\infty})$

Para poder aplicar el método de mínimos cuadrados, necesitamos calcular las columnas que se presentan en el siguiente cuadro:

Cuadro 4.5

	X_i	Y_i	XY	X^2	Y^2
	0	-1.523	0	0	2.319
	20	-1.699	-33.98	400	2.887
	40	-1.854	-74.16	1600	3.437
	60	-2.000	-120.00	3600	4.000
	80	-2.155	-172.40	6400	4.644
	90	-2.301	-207.09	8100	5.295
Total	290	-11.532	-607.63	20100	22.582

Sustituyendo en las ecuaciones normales:

$$\Sigma Y = na + b\Sigma X$$

$$\Sigma XY = a\Sigma X + b\Sigma X^2$$

$$-11.532 = 6a + 290b$$

$$-607.63 = 290a + 20100b$$

Resolviendo el sistema por el método de suma y resta, eliminamos la constante "a":

$$\begin{array}{rcl}
 -11.532 & = & 6 a + 290 b & (-290) \\
 -607.63 & = & 290 a + 20100 b & (6) \\
 \hline
 3344.28 & = & -1740 a - 84100 b \\
 -3645.78 & = & 1740 a + 120600 b \\
 \hline
 -301.5 & = & + 36500 b
 \end{array}$$

$$b = \frac{-301.5}{36500} = -8.260 \times 10^{-3}$$

Para encontrar el valor de "a" sustituimos el valor encontrado para "b" en la ecuación (4.1):

$$-11.532 = 6 a + (-8.26 \times 10^{-3}) (290)$$

$$-11.532 = 6 a - 2.395$$

$$-9.137 = 6 a$$

$$a = \frac{-9.137}{6} = -1.523$$

Finalmente, la ecuación de la línea recta queda así:

$$Y_c = -1.523 - 8.26 \times 10^{-3} X$$

La línea recta que aparece en la gráfica 4.1 se trazó calculando, con esta ecuación, dos puntos: $P_1(0, -1.523)$ y $P_2(60, -2.019)$ uniendo seguidamente dichos puntos.

Ajuste de los Datos de la Gráfica 4.2

Los datos a ajustar son los correspondientes a la segunda y tercera fila del Cuadro No. 4.4, los cuales se transcriben a continuación:

Y_i -1.523 -1.602 -1.699 -1.824 -2.000 -2.155

 X_i 0 10 15 25 35 40

X_i Tiempo

Y_i $\log_{10}(A_t - A_\infty)$

Los datos necesarios para aplicar el método de mínimos cuadrados, a los puntos de la gráfica 4.2 se presentan en el siguiente cuadro:

Cuadro 4.6

	X_i	Y_i	XY	X^2	Y^2
	0	-1.523	0	0	2.319
	10	-1.602	-16.020	100	2.566
	15	-1.699	-25.485	225	2.887
	25	-1.824	-45.600	625	3.327
	35	-2.000	-70.000	1225	4.000
	40	-2.155	-86.200	1600	4.644
Total	125	-10.803	-243.305	3775	19.743

Sustituyendo en las ecuaciones normales:

$$\Sigma Y = n a + b \Sigma X$$

$$\Sigma XY = a \Sigma X + b \Sigma X^2$$

$$-10.803 = 6 a + 125 b$$

$$-243.305 = 125 a + 3775 b$$

Para resolver este sistema de ecuaciones, eliminamos la constante "a":

$$\begin{array}{r r r r r} -10.803 & = & 6 a & + & 125 b & (-125) \\ -243.305 & = & 125 a & + & 3775 b & (6) \\ \hline 1350.375 & = & -750 a & - & 15625 b & \\ -1459.830 & = & 750 a & + & 22650 b & \\ \hline -109.455 & = & & + & 7025 b & \end{array}$$

$$b = \frac{-109.455}{7025} = -1.558 \times 10^{-2}$$

Para encontrar el valor de "a" sustituimos el valor encontrado para "b" en la ecuación (4.1):

$$-10.803 = 6 a + (-1.558 \times 10^{-2}) (125)$$

$$-10.803 = 6 a - 1.948$$

$$-8.855 = 6 a$$

$$a = \frac{-8.855}{6} = -1.476$$

La ecuación de la recta ajustada queda:

$$Y_c = -1.476 - 1.558 \times 10^{-2} X$$

La línea recta que aparece en la gráfica 4.2 se trazó calculando, con esta ecuación ajustada, dos puntos: $P_1(0, -1.476)$ y $P_2(35, -2.021)$ (uniendo seguidamente dichos puntos).

A partir de los valores calculados para las pendientes podemos determinar el valor de la constante de velocidad de la reacción a las temperaturas de 30 y 35°C.

Para $T_1 = 30^\circ\text{C}$

$$b = \frac{-K_1}{2.303} = -8.260 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Es decir

$$K_1 = 1.902 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Y, para $T_2 = 35^\circ\text{C}$

$$b = \frac{-K_2}{2.303} = -1.558 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

O sea que

$$K_2 = 3.588 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

4.1.3 Mecanismo de la Transformación Isomérica del Ion Nitritopentamincobalto (III)

El propósito final de un estudio de velocidades de reacción consiste en lograr la interpretación correcta de la ley cinética, para estar en condiciones de determinar el

mecanismo de la reacción. Se entiende por mecanismo una especificación de cuáles son las especies que realmente se combinan para producir complejos activados, y cuáles son los pasos que se producen antes y después de la formación del complejo activado o estado de transición⁽²⁾.

La transformación isomérica Nitrito-Nitro en solución acuosa es un proceso de primer orden cuya ley cinética es

$$V_1 = K [\text{Nitrito}] \quad (4.3)$$

en donde

$$V_1 = \text{Velocidad de isomerización}$$

$$K = \text{Constante de velocidad}$$

$$[\text{Nitrito}] = \text{Concentración molar del isómero Nitrito}$$

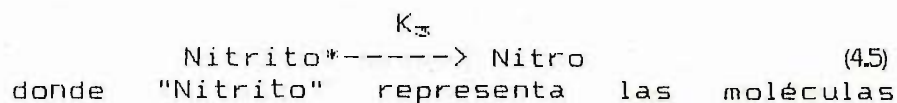
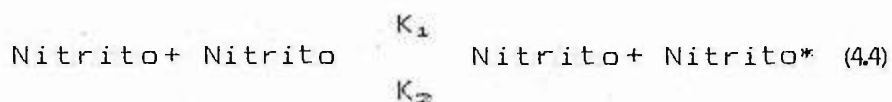
Además, la velocidad de isomerización en solución es grande ya que a la temperatura de 35 °C el tiempo de vida media de la reacción, $\ln 2/K_1$, es de 19.32 minutos.

Las ideas anteriores refuerzan lo que se plantea en la sección (1.3) en donde se sugiere un mecanismo de sustitución nucleofílica interna (S_Ni); en primer lugar porque la

(2) Cotton, F.A. y Wilkinson G., "Química Inorgánica Avanzada", Limusa, México, 1978.

velocidad de la reacción en solución acuosa es incompatible con mecanismos de disociación - reordenamiento y, además, el mecanismo S_Ni concuerda con el orden de la reacción.

El mecanismo puede ilustrarse más claramente utilizando dos etapas⁽³⁾:



inactivas y "Nitrito*" las moléculas activadas del isómero Nitrito. Las K_1 , K_2 y K_3 son las constantes de velocidad para los procesos respectivos. Además, la velocidad de isomerización resulta, según el mecanismo planteado, proporcional a la concentración de Nitrito*, esto es,

$$V_1 = K_3 [\text{Nitrito}^*] \quad (4.6)$$

donde los corchetes indican concentración.

Con el fin de demostrar que el mecanismo propuesto es consistente con los resultados experimentales, es necesario deducir, a partir

(3) Esta es una aplicación de la teoría de Lindemann para reacciones monomoleculares.

de él, la ecuación de velocidad. Para lograrlo partimos del postulado conocido como principio del estado estacionario, que establece que cuando existe un producto intermedio de vida corta en un sistema, su velocidad de formación es igual a la de descomposición. Aplicando este principio a Nitrito*, vemos que se forma en la ecuación (4.4) con una velocidad:

$$V_1 = K_1 [\text{Nitrito}]^2$$

y desaparece en la ecuación (4.4) y en la (4.5) con velocidades

$$V_2 = K_2 [\text{Nitrito}] [\text{Nitrito}^*]$$

$$y \quad V_3 = K_3 [\text{Nitrito}^*]$$

Por tanto,

$$K_1 [\text{Nitrito}]^2 = K_2 [\text{Nitrito}] [\text{Nitrito}^*] + K_3 [\text{Nitrito}^*]$$

y

$$[\text{Nitrito}^*] = \frac{K_1 [\text{Nitrito}]^2}{K_3 + K_2 [\text{Nitrito}]} \quad (4.7)$$

Sustituyendo la ecuación (4.7) en la (4.6) obtenemos

$$V_1 = \frac{K_1 K_3 [\text{Nitrito}]^2}{K_3 + K_2 [\text{Nitrito}]} \quad (4.8)$$

Ya que $[\text{Nitrito}]$ es suficientemente elevado como para producir una desactivación apreciable

de Nitrito* entonces K_2 [Nitrito] \gg K_3 y la ecuación (4.8) se reduce a

$$V_1 = \frac{K_1 K_3 [\text{Nitrito}]^2}{K_2 [\text{Nitrito}]}$$

$$V_1 = \frac{K_1 K_3}{K_2} [\text{Nitrito}]$$

$$V_1 = K [\text{Nitrito}] \quad (4.9)$$

donde $K = K_1 K_3 / K_2$. La ecuación (4.9) es exactamente igual a la ecuación (4.3); el mecanismo propuesto está acorde con los resultados experimentales.

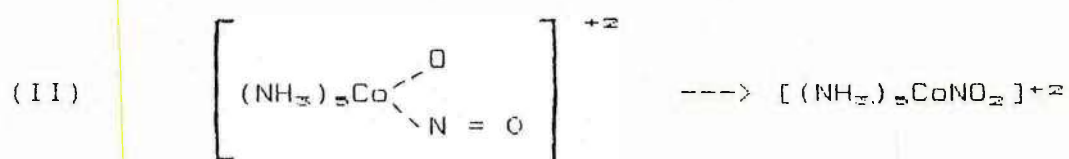
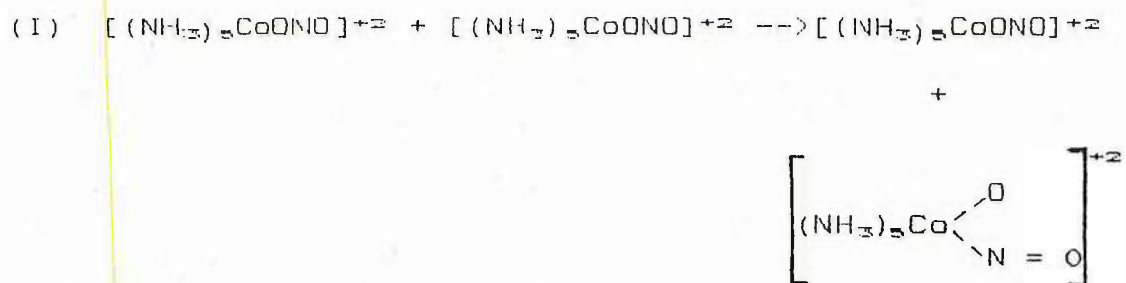
4.2 Conclusiones

Mediante el desarrollo del presente trabajo se ha logrado demostrar la utilidad de las técnicas espectroscópicas en el estudio experimental de la cinética de reacción. Se estableció que la isomerización Nitrito - Nitro en solución acuosa es un proceso de primer orden, cuya ley cinética es:

$$V_i = K [\text{Nitrito}]$$

Además, fueron calculadas las constantes de velocidad de isomerización a las temperaturas de 30 y 35°C encontrándose los valores de $1.902 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $3.588 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Se estableció que el mecanismo de la reacción el cual, tal como se había sugerido anteriormente, a partir de estudios no cinéticos, es una sustitución nucleofílica interna (S_Ni); en primer lugar porque la velocidad de la reacción en solución acuosa es incompatible con mecanismos de disociación - reordenamiento y también porque el mecanismo S_Ni concuerda con el orden de la reacción. La única variante introducida es que se propone el mecanismo en dos etapas, basándose en la teoría de Lindemann para reacciones monomoleculares:



Para concluir, con el fin de demostrar que el mecanismo en dos etapas es consistente con los resultados experimentales; se dedujo, a partir de él, la expresión de velocidad del sistema.

BIBLIOGRAFIA

LIBROS Y TESIS

- 1- Avery, H.E., "Cinética Química Básica", Reverté, Barcelona, 1977.
- 2- Barrow, G.M., "Química Física" 3a. Ed., Reverté S.A. Barcelona, 1976.
- 3- Bonilla, G., "Métodos Prácticos de Inferencia Estadística", UCA Editores, San Salvador, 1988.
- 4- Cotton F.A. y Wilkinson G., "Química Inorgánica Avanzada", Limusa México, 1978.
- 5- Cotton F.A. y Wilkinson G., "Química Inorgánica Básica", Limusa México, 1980.
- 6- Duffey, George H., "Physical Chemistry", McGraw - Hill, New York, 1962.
- 7- Grubitsch, H., "Química Inorgánica Experimental", Aguilar Madrid, 1959.
- 8- Huheey, James E., "Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad", 2a. Ed. Harla, México, 1981.

- 9- Jolli, William L., "Principios de Química Inorgánica", McGraw - Hill, México, 1983.
- 10- Lagowski, J., "Química Inorgánica Moderna", Barcelona, Reverté 1975.
- 11- Manku, G.S., "Principios de Química Inorgánica", McGraw - Hill, México, 1983.
- 12- Maron, S.H. y Prutton, C.F., "Fundamentos de Fisicoquímica", 15a. Reimpresión, Limusa, México, 1984.
- 13- Skoog, D.A., West, D.M., "Análisis Instrumental", 2a. Ed., Interamericana, México, 1986.
- 14- Solorzano, J.A., Tesis Lic. en Química, Facultad de Química y Farmacia, Universidad de El Salvador, 1985.
- 15- Streitwieser, A., Heathcock, C., "Química Orgánica", Iberoamericana, México, 1983.

ARTICULOS

- 1- Basolo, F. y Brumeister, J.L., J. Am. Chem. Soc., 1700, 85; (1963).
- 2- Murmann, H.K. y Taube H., J. Am. Chem. Soc., 4886, 78; (1956)

ANEXO 1

CALCULO DE LA ENERGIA DE DIVISION DEL CAMPO CRISTALINO (Δ_o)

La diferencia energética entre T_{2g} y e_g (Δ_o) corresponde a la energía de los fotones de la radiación visible necesaria para promover un electrón del nivel inferior al superior.

La ecuación de Planck, $E = hc / \lambda$, relaciona la energía E , de una transición electrónica, con la longitud de onda λ de la luz absorbida; h es la constante de Planck (1.5837×10^{-37} kcal s) y c es la velocidad de la luz (2.9979×10^8 m s⁻¹). Las unidades de E son Kcal por molécula y las de λ , metros. A partir de esta ecuación es posible calcular la energía de división del campo cristalino, Δ_o , para cualquier complejo, siempre que se conozca su longitud de onda de máxima absorción.

El ión complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{+2}$ presenta un máximo de absorción a 490 nm (4.9×10^{-7} m) sustituyendo este valor de λ_{max} en la ecuación de Planck:

$$E = \frac{(1.5837 \times 10^{-37} \text{ Kcal s}) (2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{4.9 \times 10^{-7} \text{ m}}$$

$$E = 9.6893 \times 10^{-23} \text{ Kcal / molécula}$$

que multiplicado por el número de Avogadro, $N=6.0225 \times 10^{23}$ moléculas por mol, nos dá:

$$\Delta_o = 58.35 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

Para el ión complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{+2}$ el máximo se encuentra a 460 nm (4.6×10^{-7} m), entonces:

$$E = \frac{(1.5837 \times 10^{-37} \text{ Kcal s}) (2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{4.6 \times 10^{-7} \text{ m}}$$

$$E = 1.0321 \times 10^{-22} \text{ Kcal / molécula}$$

que multiplicado por N da:

$$\Delta_o = 62.16 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

ANEXO 2

CALCULO DEL COEFICIENTE DE CORRELACION (r)

El grado de correlación lineal existente entre las variables de las gráficas 4.1 y 4.2 se determinó calculando, para cada caso, el coeficiente de correlación. Un valor absoluto par ar de 0.75 a 1 indica que existe correlación entre las variables analizadas.

El coeficiente de correlación se calcula a partir de la ecuación:

$$r = \frac{n\sum XY - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{[n\sum X^2 - (\sum X)^2][n\sum Y^2 - (\sum Y)^2]}}$$

Los datos de la gráfica 4.1 son:

Tiempo (min)	$\text{Log}_{10}(A_t - A_\infty)$	
0	- 1.523	
20	- 1.699	Tiempo = X
40	- 1.854	$\text{Log}_{10}(A_t - A_\infty) = Y$
60	- 2.000	
80	- 2.155	
90	- 2.301	

Para esta serie de datos, según el cuadro No. 4.5, tenemos que

$$\begin{aligned}\sum X &= 290 & \sum X^2 &= 20100 \\ \sum Y &= -11.532 & \sum Y^2 &= 22.582 \\ \sum XY &= -607.63 & n &= 6\end{aligned}$$

Sustituyendo en la fórmula

$$r = \frac{n\sum XY - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{[n\sum X^2 - (\sum X)^2][n\sum Y^2 - (\sum Y)^2]}}$$

$$r = \frac{(6)(-607.63) - (290)(-11.532)}{\sqrt{[(6)(20100) - (290)^2][(6)(22.582) - (-11.532)^2]}}$$

operando

$$r = -0.997$$

Para la gráfica 4.2 los datos son:

Tiempo (min)	$\text{Log}_{10} (A_t - A_{\infty})$	
0	- 1.523	
10	- 1.602	Tiempo = X
15	- 1.699	$\text{Log}_{10} (A_t - A_{\infty}) = Y$
25	- 1.824	
35	- 2.000	
40	- 2.155	

Para esta serie de datos, según el cuadro No. 4.6, tenemos que

$$\begin{aligned}\sum X &= 125 & \sum X^2 &= 3775 \\ \sum Y &= -10.803 & \sum Y^2 &= 19.743 \\ \sum XY &= -243.305 & n &= 6\end{aligned}$$

Sustituyendo en la fórmula

$$r = \frac{(6)(-243.305) - (125)(-10.803)}{\sqrt{[(6)(3775) - (125)^2][(6)(19.743) - (-10.803)^2]}}$$

operando

$$r = -0.986$$