



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA
CONSTANTE DE FORMACIÓN DEL
COMPLEJO Fe(III)-SALICILATO

(Química Física)

TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA

Olaya Laviana Quintas

Oviedo, julio, 2020

Índice de contenidos

1. Introducción	3
1.1. <i>Espectroscopía</i>	6
1.2. <i>Desarrollo del problema</i>	9
1.3. <i>Métodos no lineales por mínimos cuadrados</i>	12
2. Objetivos.....	14
3. Parte experimental	15
3.1. <i>Reactivos y disolventes</i>	15
3.2. <i>Instrumentación</i>	15
3.3. <i>Procedimiento experimental</i>	15
4. Resultados y discusión.....	17
5. Conclusiones	21
6. Bibliografía	22
7. Anexos.....	23
7.1. <i>Anexo 1</i>	23
7.2. <i>Anexo 2</i>	24
7.3. <i>Anexo 3</i>	25

1. Introducción

En el presente trabajo se determina de forma experimental la constante del equilibrio de formación del complejo formado por el catión Fe^{3+} y el anión salicilato ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3^{2-} = \text{SA}$) en disolución acuosa. Por este motivo, se empieza definiendo la constante de equilibrio desde el punto de vista de la Termodinámica, para la reacción genérica $0 = \sum v_i A_i$. Para ello, se comienza por la **condición de equilibrio químico**⁽¹⁾:

$$\sum v_i \mu_{i,\text{eq}} = 0 \quad (1)$$

Donde $\mu_{i,\text{eq}}$ es el potencial químico de la especie i en el equilibrio y v_i se refiere al coeficiente estequiométrico de i (positivo si i es un producto y negativo si es un reactivo).

En el caso particular de que el componente i forme parte de una **disolución ideal**, μ_i se relaciona con la fracción molar de i en la disolución mediante la expresión (2):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (2)$$

siendo μ_i° su potencial químico normal. **Si la disolución no es ideal**, para conservar la forma funcional de μ_i dada en la ecuación (2) se define la actividad de i , a_i (en la escala de fracciones molares), como su fracción molar corregida con el llamado coeficiente de actividad, γ_i . a_i es una propiedad intensiva adimensional.

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (3)$$

De modo que:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (4)$$

Considerando la expresión anterior, una vez que el sistema ha llegado al equilibrio, según la condición (1):

$$\sum v_i \mu_{i,\text{eq}}^\circ + RT \sum v_i \ln a_{i,\text{eq}} = 0 \quad (5)$$

con $a_{i,eq}$ el valor para la actividad de la especie i en el equilibrio a una determinada temperatura, T , y presión, p .

Por definición, el valor del incremento de energía libre de Gibbs normal, ΔG° , equivale al primer sumatorio de la expresión (5):

$$\Delta G^\circ = \sum v_i \mu_i^\circ \quad (6)$$

Utilizando la igualdad anterior, la ecuación (5) se transforma en:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \sum v_i \ln a_{i,eq} = \Delta G^\circ + RT \sum \ln (a_{i,eq})^{v_i} = \Delta G^\circ + RT \ln \Pi (a_{i,eq})^{v_i} \longrightarrow \\ \longrightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln K^\circ \quad (7)$$

Por lo que la constante de equilibrio termodinámica queda definida como el producto de las actividades de cada especie en disolución elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos, además de relacionada con ΔG° de la correspondiente reacción.

$$K^\circ = \Pi (a_{i,eq})^{v_i} \quad (8)$$

En el caso de las disoluciones ideales, γ_i de todas las especies vale uno, por lo que sus actividades coinciden con su fracción molar.

La actividad en la escala de concentraciones molares se transforma en:

$$a_{c,i} = \gamma_{c,i} C_i / C^\circ \quad (9)$$

donde C° se utiliza para mantener la adimensionalidad y equivale a $C^\circ = 1 \text{ mol/dm}^3$.

En este punto, se expresa la constante de equilibrio termodinámica en la escala de concentraciones como⁽¹⁾:

$$K_c^\circ = \Pi (\gamma_{c,i} C_{i,eq} / C^\circ)^{v_i} \quad (10)$$

La ecuación anterior se puede escribir también de la siguiente forma:

$$K_c^\circ = \Pi (\gamma_{c,i} C_{i,eq} / C^\circ)^{v_i} = \Pi (\gamma_{c,i})^{v_i} \Pi (C_{i,eq} / C^\circ)^{v_i} = \Gamma K_F \quad (11)$$

Siendo Γ el cociente de los coeficientes de actividad de reactivos y productos elevados a su coeficiente estequiométrico y K_F la constante de equilibrio en términos de concentraciones, que se corresponde con el cociente de las

concentraciones de reactivos y productos, todas ellas divididas por la concentración normal, elevadas a su coeficiente estequiométrico.

El equilibrio, cuya constante se determina en este trabajo, corresponde a la siguiente reacción:



La constante de formación a determinar, en términos de concentraciones, será:

$$K_F = \frac{[\text{FeSA}]}{[\text{Fe}][\text{SA}]} c^0 \quad (12)$$

Donde se ha utilizado [FeSA] para denominar la concentración de complejo formado, [Fe] como la concentración de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ y [SA] para la concentración de anión salicilato, todas ellas en el equilibrio.

La concentración de agua procedente del equilibrio de formación del complejo FeSA se desprecia para el cálculo de la constante de este equilibrio, ya que es aproximadamente constante y está en exceso durante toda la reacción por ser el disolvente en el que se realiza.

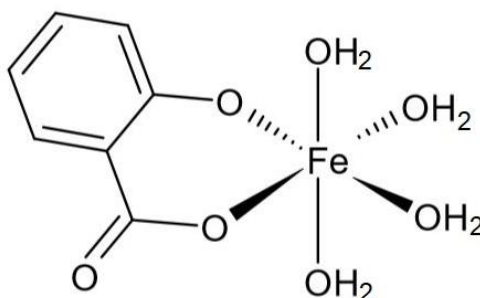


Figura 1. Complejo Fe(III)-salicilato, FeSA

El ion tetraacuosalicilatohierro (III), FeSA, es un complejo de coordinación que resulta de la unión de un grupo salicilato que actúa como ligando bidentado hacia un átomo de hierro con estado de oxidación +3. Es importante biológicamente porque puede utilizarse como detector de los salicilatos presentes en fármacos tan comunes como la aspirina.

Otros complejos podrían formarse a través de la coordinación de dos o tres grupos salicilato con el hierro, pero en este trabajo se estudiará la constante de formación del complejo 1:1. Por este motivo, es necesario realizar el experimento

utilizando el salicilato como reactivo limitante, para así evitar la formación de complejos 1:2 y 1:3. Además, como fuente de salicilatos se parte de disoluciones de ácido salicílico y, puesto que su solubilidad en agua es limitada (0,2g/100mL a 20°C)⁽²⁾, la concentración de estos será necesariamente baja.

Los salicilatos son fármacos con propiedades antiinflamatorias, analgésicas y antipiréticas ya que inhiben la enzima ciclooxigenasa (COX), la cual sintetiza prostaglandinas y mediadores de la inflamación. Son derivados del ácido salicílico como también lo son la aspirina (ácido acetilsalicílico), acetilsalicilato de lisina, salicilato sódico, salsalato o ácido salicilsalicílico, diflunisal, etc⁽³⁾. La ingesta descontrolada de fármacos que contienen salicilatos puede provocar intoxicaciones graves y está relacionado con la anemia⁽⁴⁾, ya que estos captan el hierro presente en nuestro organismo formando, entre otros, nuestro complejo de estudio Fe(III)-salicilato. Asimismo, la intoxicación por salicilato es también la causa más frecuente de envenenamiento en niños y provoca diversos efectos como la inhibición de la fosforilación oxidativa de las enzimas del ciclo de Krebs, interfiere con procesos hemostáticos, de glucólisis tisular, etc, lo que conlleva diferentes manifestaciones clínicas asociadas⁽⁵⁾.

Los cristales del compuesto en disolución acuosa presentan color púrpura y, por ello, la determinación de su constante de formación se llevará a cabo mediante Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS), ya que los compuestos que emiten color son capaces de absorber en el espectro visible a la longitud de onda correspondiente al color complementario del que se observa.

Puesto que los cationes de Fe³⁺ en disolución acuosa se hidrolizan a partir de pH's superiores a 2⁽⁶⁾, será necesario trabajar en un rango de pH ácido.

1.1. Espectroscopía

La espectroscopía estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia. La espectroscopía visible-ultravioleta se basa en el proceso de absorción de radiación VIS-UV (longitudes de onda comprendidas entre 190 y 780 nm) por una molécula, lo que provoca la transición de un electrón desde el estado fundamental a un estado excitado. Para las moléculas estas transiciones

generan bandas de absorción anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y rotacionales con las transiciones electrónicas.

Cuando la luz atraviesa una muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la transmitida (I). En relación con la cantidad de luz absorbida se definen la transmitancia o absorbancia.

La transmitancia se define:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{o} \quad T(\%) = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (13)$$

siendo I_0 la intensidad de la radiación incidente e I la de la radiación transmitida.

La absorbancia se define:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T \quad (14)$$

La espectroscopía VIS-UV proporciona una menor información cualitativa comparada con otras técnicas como la espectroscopía infrarroja, ya que las bandas de los espectros obtenidos por espectroscopía VIS-UV son anchas y el valor de la longitud de onda del máximo de absorbancia ($\lambda_{\text{máx}}$) para cada compuesto varía según las condiciones experimentales con las que se trabaje. Estos espectros pueden utilizarse junto a otros de referencia para confirmar la existencia de determinados componentes presentes en la muestra a analizar.

No obstante, es un método muy útil para la determinación cuantitativa. El primer paso para relacionar la transmitancia con la concentración lo efectuó Pierre Bouguer en 1729, que mediante la siguiente expresión matemática relacionaba la transmitancia con el paso óptico de las cubetas en las que se analizaba la muestra:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-kb} \quad (15)$$

con b el paso óptico (en centímetros) y k una constante.

Debido a que la cantidad de luz absorbida por la muestra es proporcional a la concentración, la expresión anterior se puede combinar con la Ley de Beer

obteniendo así la Ley de Beer-Bouguer-Lambert, ya en términos de la concentración del analito/soluto:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-kbc} \quad (16)$$

donde c es la concentración de las especies adsorbentes.

Utilizando las relaciones anteriormente mencionadas entre absorbancia y transmitancia (ecuación 14), se llega a una expresión lineal conocida como Ley de Lambert-Beer, que posibilita la cuantificación de especies adsorbentes mediante medidas de absorbancia y que le da un nuevo nombre a la constante k , anteriormente desconocida:

$$A = \epsilon lc \quad (17)$$

con A como la absorbancia, l el paso óptico (centímetros), c la concentración de analito/soluto y ϵ la absortividad molar o coeficiente de extinción.

El coeficiente de extinción es específico de cada sustancia en unas condiciones experimentales dadas y puede variar con las características del instrumento de medida utilizado.

La absorbancia es una propiedad aditiva y, por lo tanto, para una muestra que contenga más de una especie adsorbente, la absorbancia total será la suma de cada una de las absorbancias individuales:

$$A_{\text{total}} = \sum \epsilon_i l c_i \quad (18)$$

El instrumento utilizado para realizar las medidas de absorbancia se conoce como espectrofotómetro. La absorbancia se mide en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética empleada.

Los principales componentes de un espectrofotómetro son los siguientes:

- a. Fuente de radiación electromagnética. Existen dos fuentes utilizadas habitualmente:
 - i. Lámpara de arco de Deuterio: ofrece una intensidad útil en la región visible y un buen continuo en la región ultravioleta.

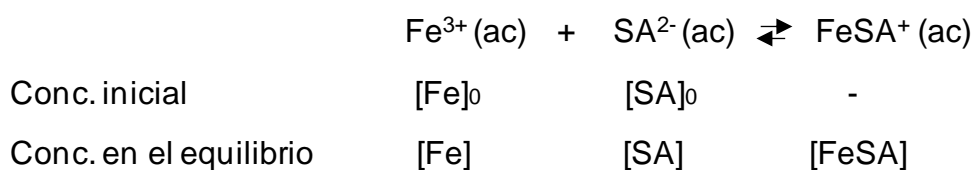
- ii. Lámpara halógena de Wolframio: buena intensidad en el rango completo de la región visible y parte de la región ultravioleta. Posee una vida útil diez veces mayor que la lámpara de arco de Deuterio.
- b. Dispositivo de dispersión que selecciona una longitud de onda de la fuente de radiación electromagnética utilizada.
- c. Detector que transforma la señal de luz en una señal eléctrica. Generalmente incorporan tubos fotomultiplicadores de electrones para amplificar la señal recibida y ofrecer así una mayor sensibilidad⁽⁷⁾.

1.2. Desarrollo del problema

Puesto que se parte de una disolución de ácido salicílico como fuente de salicilatos y este no llega a disociarse completamente durante el transcurso de la reacción, debido a que es un ácido débil^{(8),(9)}, es necesario relacionar la concentración inicial de ácido salicílico con la concentración real de salicilato para, posteriormente, poder elaborar una expresión que relacione las concentraciones iniciales de metal y ligando, y su absorbancia correspondiente (variables conocidas) con la constante de formación del complejo, que es lo que se pretende determinar en este trabajo. Además, de la expresión se podrá obtener el valor de absorptividad molar correspondiente al complejo Fe(III)-Salicilato.

En el siguiente desarrollo no se indican las moléculas de agua coordinadas al hierro ni se divide cada concentración por la concentración normal, $c^0=1\text{ mol/dm}^3$, para simplificar la notación.

Se parte del equilibrio de formación del complejo, cuya constante de estabilidad se denomina K_F :

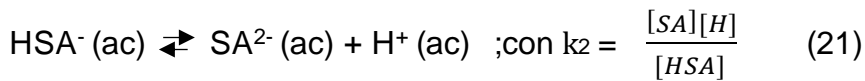
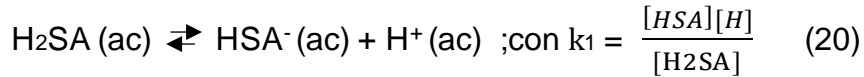


Por lo que su constante de formación, en el equilibrio, estará definida por:

$$K_F = \frac{[\text{FeSA}]}{[\text{Fe}][\text{SA}]} \quad (19)$$

con [SA], al igual que el resto de las concentraciones en el equilibrio, desconocidas por el momento.

Los equilibrios de disociación correspondientes al ácido salicílico son:



Para despejar la concentración de salicilato, se realiza un balance de masa sobre la concentración inicial de ácido salicílico, L, en el equilibrio:

$$L = [\text{H}_2\text{SA}] + [\text{HSA}] + [\text{SA}] + [\text{FeSA}] \quad (22)$$

Teniendo en cuenta los equilibrios de disociación descritos en las ecuaciones (20) y (21), tenemos que:

$$[\text{H}_2\text{SA}] = \frac{[\text{HSA}][\text{H}]}{k_1} = \frac{[\text{SA}][\text{H}]^2}{k_1 k_2} \quad (23)$$

$$[\text{HSA}] = \frac{[\text{SA}][\text{H}]}{k_2} \quad (24)$$

Y se sustituyen estos términos en la fórmula (22) para el balance de masa:

$$L = \frac{[\text{SA}][\text{H}]^2}{k_1 k_2} + \frac{[\text{SA}][\text{H}]}{k_2} + [\text{SA}] + [\text{FeSA}]$$

$$(L - [\text{FeSA}]) = [\text{SA}] \left(\frac{[\text{H}]^2}{k_1 k_2} + \frac{[\text{H}]}{k_2} + 1 \right) \Phi$$

Φ : parámetro adimensional calculable conociendo k_1 , k_2 y $[\text{H}]^+$.

$$[\text{SA}] = \frac{(L - [\text{FeSA}])}{\Phi} \quad (25)$$

En este momento, la concentración de salicilato en el equilibrio se sustituye en la ecuación (19) para la constante de formación del complejo, sabiendo que:

$$[\text{Fe}] = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{inicial}} - [\text{FeSA}]_{\text{eq}} = [\text{Fe}]_0 - [\text{FeSA}]$$

Además, se introduce una nueva nomenclatura para abreviar, identificando la concentración inicial de Fe^{3+} , $[\text{Fe}]_0$, como M y la concentración en el equilibrio del complejo FeSA , $[\text{FeSA}]$, como ML.

$$K_F = \frac{[\text{FeSA}]}{[\text{Fe}][\text{SA}]} = \frac{ML}{(M-ML)\frac{L-ML}{\Phi}} = \frac{ML\Phi}{(M-ML)(L-ML)} \quad (26)$$

Puesto que la concentración del complejo formado se desconoce, es necesario relacionarla a través de la Ley de Lambert-Beer con la absorbancia medida, que es una variable conocida. Se utiliza la notación $K'_F = K_F/\Phi$ para simplificar:

$$A = \epsilon_{ML}ML \rightarrow K'_F = \frac{\left(\frac{A}{\epsilon l}\right)}{\left(M - \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)\right)\left(L - \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)\right)} = \frac{\left(\frac{A}{\epsilon l}\right)}{M \cdot L - \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)(M+L) + \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)^2}$$

En este punto, se desarrolla la ecuación anterior hasta llegar a una expresión para la absorbancia:

$$\begin{aligned} \frac{1}{K'_f} &= \frac{M \cdot L - \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)(M+L) + \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)^2}{\left(\frac{A}{\epsilon l}\right)} \rightarrow \frac{1}{K'_f} \left(\frac{A}{\epsilon l}\right) = M \cdot L - \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)(M+L) + \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)^2 \rightarrow \\ &\rightarrow \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)^2 - \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)\left(M+L + \frac{1}{K'_f}\right) + M \cdot L = 0 \quad (27) \end{aligned}$$

Se llega finalmente a una ecuación de segundo grado. A partir de aquí hay dos posibles opciones para tratar los datos:

- La primera opción pasa por aproximar el término cuadrático a cero, ya que el valor de ϵ_{ML} veremos que es elevado. Tras esa primera aproximación se llega a la siguiente ecuación lineal, que puede ser utilizada para un primer acercamiento en el cálculo de estas dos incógnitas (ϵ_{ML} y K_F):

$$\frac{M \cdot L}{A} = \frac{1}{\epsilon l K'_f} + \frac{1}{\epsilon l} (M + L) \left\{ \begin{array}{l} y = a + bx \\ y = \frac{M \cdot L}{A} ; b = \frac{1}{\epsilon l} \\ a = \frac{1}{\epsilon l K'_f} ; x = M+L \end{array} \right. \quad (28)$$

con ϵ el coeficiente de extinción del complejo, K'_F la constante de formación del complejo dividida por Φ , M y L las concentraciones iniciales de hierro y ácido salicílico respectivamente y A la absorbancia medida.

- La segunda opción es aplicar mínimos cuadrados no lineales sin hacer ninguna aproximación a través del programa MATLAB. Para ello es necesario encontrar una expresión para $A_{teórica}$, una función teórica a la que se ajustarán los datos experimentales.

1.3. Métodos no lineales por mínimos cuadrados

Se utiliza el método de los mínimos cuadrados no lineales⁽¹⁰⁾ para evitar las aproximaciones implícitas en la linealización realizada para la obtención de la constante de formación del complejo. El método de los mínimos cuadrados se basa en asumir que la mejor estimación para los valores de K'_F son aquellos que minimizan la diferencia de las desviaciones al cuadrado entre los datos experimentales observados para la absorbancia y los calculados a partir de la ecuación (27).

Si partimos de la expresión (27) y utilizamos las soluciones para una ecuación de segundo grado, tomando $\left(\frac{A}{\epsilon l}\right)$ como x:

$$\frac{A}{\epsilon l} = \frac{\left(M+L+\frac{1}{K'_f}\right) \pm \sqrt{\left(M+L+\frac{1}{K'_f}\right)^2 - 4 \cdot M \cdot L}}{2} \quad (29)$$

Si se despeja la absorbancia y se compara con la ecuación (17):

$$A = \frac{\left(M+L+\frac{1}{K'_f}\right) \pm \sqrt{\left(M+L+\frac{1}{K'_f}\right)^2 - 4 \cdot M \cdot L}}{2} \cdot \epsilon l \quad (30)$$

Con MATLAB la función a minimizar es la diferencia entre las absorbancias medidas (experimental) y las absorbancias teóricas al cuadrado:

$$S = \sum (A_{exp} - A_{teórica})^2 \quad (31)$$

$A_{teórica}$ se calcula con la ecuación (30).

Hay un aspecto más a tener en cuenta: si el Fe^{3+} absorbe a una longitud de onda próxima a la $\lambda_{máx}$ que absorbe el complejo ML, se debe descontar de la A experimental medida la absorbancia correspondiente al Fe^{3+} , según:

$$A_{exp} = A_{ML} + A_{Fe} \longrightarrow A_{ML} = A_{exp} - A_{Fe} = A_{exp} - \epsilon_{Fe}l(M - ML) \quad (32)$$

Por lo que, la función a minimizar:

$$S = \sum(A_{exp} - A_{teórica})^2 = \sum[A_{exp} - \epsilon_{Fe}l(M - ML) - \epsilon_{ML}lML]^2$$

$$S = \sum[A_{exp} - \epsilon_{Fe}l(M - ML) - \epsilon_{ML}lML]^2 \quad (33)$$

Se conoce que el valor correspondiente para $\epsilon_{Fe}^{(6),(11)}$ es $0.1018 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a una longitud de onda próxima a 535 nm y temperatura ambiente, por lo que, utilizando la aplicación optimization de MATLAB online e introduciendo solver: *lsqnonlin-nonlinear least squares* con *trust region reflective* como algoritmo, se pueden obtener los valores de ϵ_{ML} y K'_F .

2. Objetivos

El objetivo de este trabajo es la obtención experimental de la constante de formación del complejo de coordinación hierro-salicilato (1:1). Para ello será necesario elaborar una metodología experimental que se adapte a las características del complejo y de los reactivos de partida, aprovechando el color como propiedad fisicoquímica a relacionar con su concentración a través de métodos lineales y no lineales.

3. Parte experimental

3.1. Reactivos y disolventes

- HClO_4 70% (CAS 7601-90-3) Puede provocar un incendio o una explosión; muy comburente. Puede ser corrosivo para los metales. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. Manipulación en campana extractora.
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (CAS 7782-61-8) Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
- Ácido salicílico (CAS 69-72-7) Nocivo en caso de ingestión. Provoca lesiones oculares graves. Se sospecha que daña al feto.

3.2. Instrumentación

Todas las medidas espectrofotométricas se realizaron empleando un espectrofotómetro visible GENESYS™ 20, Thermo Scientific a una temperatura de 20°C.

3.3. Procedimiento experimental

Inicialmente se prepararon 0.5L de HClO_4 1M. Para ello, se midieron 43.2mL de HClO_4 al 70% y se llevaron a volumen con agua destilada. A continuación, se elaboraron 25mL de una disolución 0.019M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y 25mL de una disolución 0.008688M de ácido salicílico. Ambas sustancias se disolvieron y enrasaron con la disolución de ácido perclórico 1M. Para la disolución de hierro fueron pesados 0.192g de la sal $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y para la disolución de ácido salicílico se pesaron 0.030g de este compuesto puro (ver cálculos en Anexo 1).

Para la elaboración de la disolución de ácido salicílico es conveniente calentar ligeramente, mientras se agita, debido a su escasa solubilidad.

Para determinar la longitud de onda del máximo de absorbancia del complejo se midieron los valores de absorbancia para longitudes de onda en el rango de los 380 a 600 nm. Para ello, se utilizó una disolución preparada con 22mL de la disolución de ácido salicílico y 1mL de la disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La

calibración del espectrofotómetro y sus correspondientes medidas de absorbancia se llevaron a cabo siguiendo las instrucciones de este, utilizando como blanco HClO_4 1M.

Tras determinar la longitud de onda del máximo de absorbancia, se realizaron nuevas mediciones a dicha longitud de onda para disoluciones con concentración creciente de Fe^{3+} . En este caso se utilizó una disolución de ácido salicílico 0.009050M y otra de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.20M (ver cálculos en Anexo 1). Para elaborar 25mL de estas disoluciones, se pesaron 2.02g de la sal de hierro y 0.031g de ácido salicílico puro, ambas se llevaron a volumen con HClO_4 1M.

Para las mediciones de absorbancia se utilizó un vaso de precipitados como recipiente, sobre el que se añadieron 20mL de la disolución de ácido salicílico y volúmenes crecientes de la disolución de Fe^{3+} . Se midió la absorbancia tras cada adición y fue necesario reincorporar el volumen de la cubeta al vaso de precipitados una vez realizada la medida. Es fundamental agitar el contenido del vaso y homogeneizar adecuadamente la cubeta entre medidas. En la siguiente tabla se muestran los volúmenes de metal y ligando empleados en cada medida de absorbancia.

Dlón	V_{Ac.Sal} (mL)	V_{Fe} (mL)	V_{tot}	Dlón	V_{Ac.Sal} (mL)	V_{Fe} (mL)	V_{tot}
1	20.0	2.0	22.0	6	20.0	4.5	24.5
2	20.0	2.5	22.5	7	20.0	5.0	25.0
3	20.0	3.0	23.0	8	20.0	5.5	25.5
4	20.0	3.5	23.5	9	20.0	6.0	26.0
5	20.0	4.0	24.0	10	20.0	6.5	26.5

Tabla 1. Volúmenes empleados para las medidas de absorbancia, volumen total y sus concentraciones de metal y ligando correspondientes. Se asumen volúmenes aditivos.

Una vez obtenidas las medidas de absorbancia para cada concentración de Fe^{3+} se procedió al tratamiento de los datos utilizando las ecuaciones (lineal y no-lineal) obtenidas anteriormente.

4. Resultados y discusión

En el primer procedimiento se obtuvo que la longitud de onda del máximo de absorbancia se sitúa en el intervalo de los 522-552 nm. La longitud de onda elegida para realizar el experimento posterior corresponde al valor de 535 nm.

A continuación, se muestra la representación de los valores de absorbancia obtenidos a cada longitud de onda para una disolución compuesta por 22mL de ácido salicílico 0.008688M y 1mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.019M.

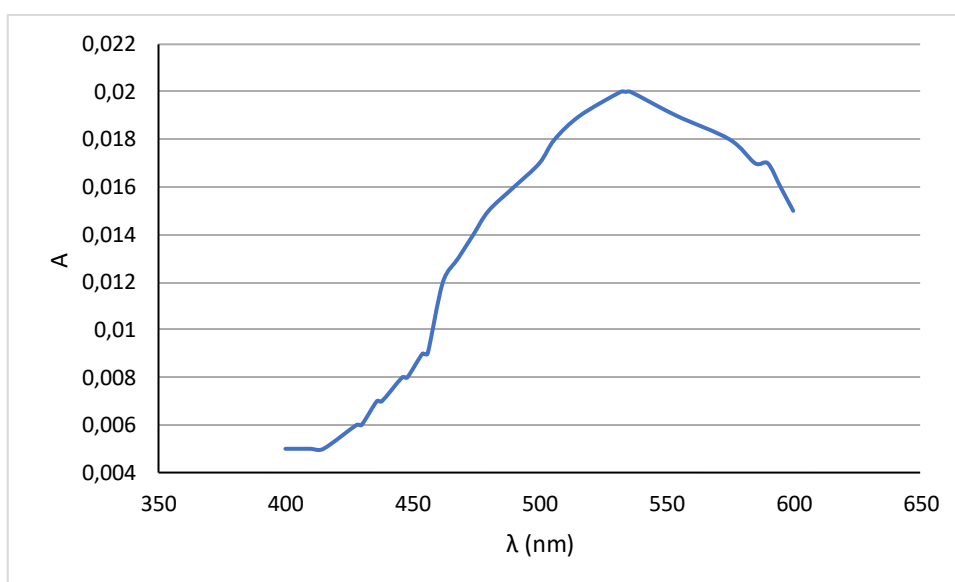


Figura 2. Representación de las medidas de absorbancia correspondientes a cada longitud de onda empleada en la determinación del máximo de absorbancia (consultar Anexo 2).

Debido a que el ácido salicílico se utilizó como reactivo limitante en el transcurso del experimento, la disolución empleada pretendía ser la más concentrada (en términos de complejo formado) de una serie de disoluciones en las que, en lugar de adicionar Fe^{3+} , se añadían volúmenes crecientes de la disolución de ácido salicílico. Una vez obtenidos los resultados (se esperaban valores de absorbancia superiores a los obtenidos) se comprobó que, a pesar de contener un mayor volumen de ácido salicílico y, por lo tanto, mayor concentración de salicilato, esta disolución era la más diluida del conjunto. La explicación más razonable parece ser que, debido al pH ácido de las disoluciones ($[\text{H}^+]=1\text{M}$,

pH=0), el ácido salicílico se encontraba poco disociado en el medio de reacción, de acuerdo con las ecuaciones (20) y (21). Teniendo en cuenta que se empleó un volumen pequeño de una disolución poco concentrada de Fe^{3+} (0.019M), la cantidad de metal disponible para desplazar el equilibrio de disociación del ácido salicílico era insuficiente, lo que se tradujo en una formación de complejo menor a la esperada.

Tras determinar la longitud de onda del máximo de absorbancia, se realizaron nuevas medidas a 535nm para diferentes concentraciones de Fe^{3+} . Se partió de una disolución más concentrada que la anterior, 0.20M, para así evitar el problema mencionado previamente. En esta ocasión, se empleó una disolución de partida de ácido salicílico 0.009050M. La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos en esta segunda parte.

Dlón	V _{Ac.Sal} (mL)	V _{Fe} (mL)	V _{total}	A
1	20.0	2.0	22.0	0.326
2	20.0	2.5	22.5	0.388
3	20.0	3.0	23.0	0.445
4	20.0	3.5	23.5	0.494
5	20.0	4.0	24.0	0.539
6	20.0	4.5	24.5	0.579
7	20.0	5.0	25.0	0.618
8	20.0	5.5	25.5	0.651
9	20.0	6.0	26.0	0.681
10	20.0	6.5	26.5	0.708

Tabla 2. Volumen de las disoluciones de ácido salicílico y hierro, volumen total y concentración en términos de molaridad para cada reactivo en la disolución con su correspondiente absorbancia. Se asumen volúmenes aditivos.

En este momento, se dispone de los datos experimentales necesarios para utilizar cualquiera de los dos métodos para obtener K_F y ϵ_{FeSA} .

Si se parte del método lineal, se elabora la siguiente tabla:

Dlón	[Fe] ₀ (M)	[Ac.Sal] ₀ (M)	A	M·L/A (M ²)	M+L (M)
1	0.01818	0.008227	0.326	0.0004589	0.02641
2	0.02222	0.008044	0.388	0.0004607	0.03027
3	0.02609	0.007870	0.445	0.0004613	0.03396
4	0.02979	0.007702	0.494	0.0004644	0.03749
5	0.03333	0.007542	0.539	0.0004664	0.04087
6	0.03673	0.007388	0.579	0.0004687	0.04412
7	0.04000	0.007240	0.618	0.0004686	0.04724
8	0.04314	0.007098	0.651	0.0004703	0.05023
9	0.04615	0.006961	0.681	0.0004718	0.05311
10	0.04906	0.006830	0.708	0.0004733	0.05589

Tabla 3. Concentración de Fe³⁺ y ácido salicílico en cada disolución, absorbancia y valor de la "y" y "x" para la representación.

En base a la ecuación (28), se representa $\frac{M \cdot L}{A}$ vs (M+L), obteniéndose la siguiente recta de calibrado:

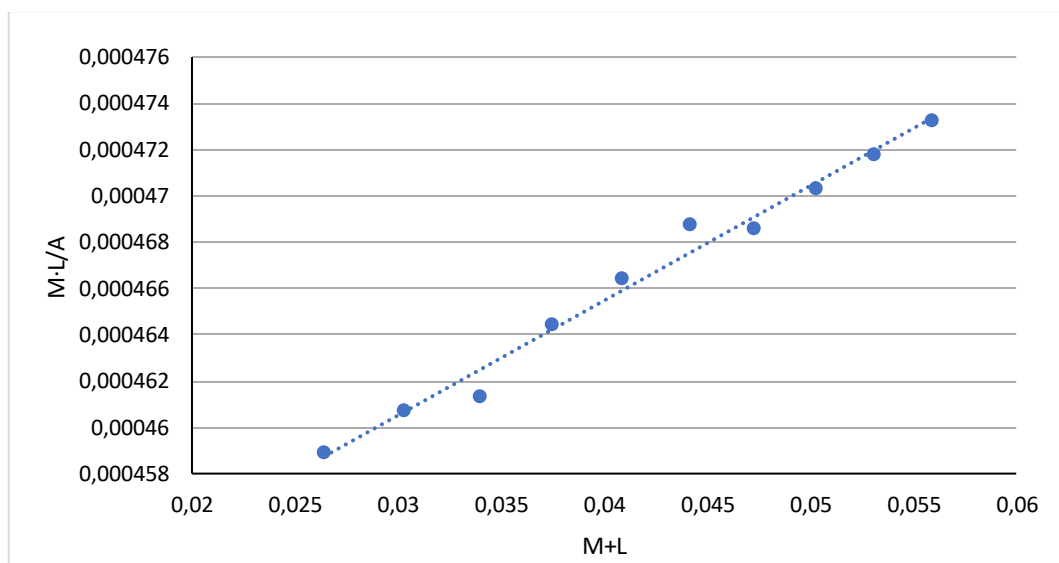


Figura 3. Representación gráfica de los datos experimentales siguiendo el método lineal.

Con la recta: $y = 4.4563671 \cdot 10^{-4} + 4.9596854 \cdot 10^{-4}x$; $R^2 = 0.9849$

$a = 4.4563671 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/L)}^2$; $b = 4.9596854 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

Teniendo en cuenta que $l=1\text{ cm}$, $K'_F=K_F/\Phi$, $\Phi = 1.35 \cdot 10^{15}$, se obtienen los valores de $\epsilon_{ML} = 2016 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y $K_F = 1.50 \cdot 10^{15}$.

Para el cálculo de Φ se utiliza el valor de $[\text{H}^+]=1\text{ M}$ y los valores de k_1 y k_2 , obtenidas de sus correspondientes pK_a referenciadas en la bibliografía⁽⁹⁾.

Utilizando el método no lineal a través de la aplicación optimization de MATLAB online, tras introducir los valores correspondientes de absorbancia y volúmenes de reactivos (ver Anexo 3), se calculan sus correspondientes concentraciones y, aplicando la ecuación (30), se obtienen los valores de $\epsilon_{ML} = 1456 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y $K_F = 2.10 \cdot 10^{15}$.

Ambos valores obtenidos para K_F parecen razonables si se comparan con los encontrados en la bibliografía^{(12),(13)}. El valor más correcto es el que se obtiene utilizando el método no lineal ya que, de esta forma, no se realizan aproximaciones.

5. Conclusiones

- En este trabajo se ha empleado un método espectroscópico para la determinación de la constante de formación del complejo Fe(III)-salicilato. La aplicación de mínimos cuadrados lineales y no lineales conduce a valores de la constante de $1.50 \cdot 10^{15}$ y $2.10 \cdot 10^{15}$, respectivamente, los cuales son muy similares a los encontrados en la bibliografía^{(12),(13)}. Además, se han encontrado valores para el coeficiente de absortividad del complejo Fe(III)-salicilato.
- El elevado valor obtenido para la constante de formación del complejo Fe(III)-salicilato indica una que la formación de este complejo está muy favorecida.
- El error que se comete al despreciar el término cuadrático en la ecuación (27) no es despreciable, pero conduce a unos resultados bastante próximos a los que da el método no lineal.
- Debido a que se trabaja a un pH ácido, prácticamente cero, la escasa disociación del ácido salicílico hace necesario emplear un exceso considerable de Fe^{3+} . Esta evidencia, que fue identificada al realizar una primera aproximación con disoluciones de Fe^{3+} poco concentradas, lleva a pensar que la influencia del hierro en la formación del complejo es mayor que la del ácido, ya que es necesario que se encuentre en exceso tanto para evitar la formación de complejos con dos y tres grupos salicilato como para facilitar la disociación de ácido salicílico en el medio.

6. Bibliografía

- (1) Levine, I. N. Fisicoquímica. Quinta edición. Volumen 1. España: Mc Graw Hill; 2004. 355-357; 390-393.
- (2) International Labour Organization. Noviembre 1997. Fichas internacionales de seguridad química. Disponible en: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0563&p_version=2&p_lang=es
- (3) Murcia Salud. Consejería de salud de la región de Murcia. Toxiconet: protocolos de actuación en intoxicación por salicilatos. Disponible en: <https://www.murciasalud.es/toxiconet.php?iddoc=167081&idsec=4014>
- (4) Davis, P.S.; Deller, D.J. Salicylates and Iron Absorption. Gastroenterology, 1967. Vol.52, n.4, 691–694.
- (5) Martínez Cruz, F. Dosificación y validación de aspirina (ASA) y derivados en orina. Revista Cubana de Pediatría. 1996. Vol.68, n.3, 177-182.
- (6) Cotton, F. A.; Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry. New York, 1988.
- (7) Owen, T. Fundamentos de La Espectroscopia UV-Visible moderna. 2000. 2-35.
- (8) Shriver, D.F; Atkins, P.W. Inorganic Chemistry (5th Ed.). Oxford: Oxford University Press. 2010. 110-115.
- (9) Rappoport, Z. Handbook of tables for organic compound identification. 3rd Ed. CRC Press.
- (10) Long, J.R.; Drago, R.S. The Rigorous Evaluation of Spectrophotometric Data to Obtain an Equilibrium Constant, J. Chem. Educ. 1982, Vol.59, n.12, 1037.
- (11) Cotton, S. A. Some aspects of the coordination chemistry of iron(III). Coordination Chemistry Review. 1972, Vol.8, n.3, 185–223.
- (12) Ogawa, K.; Tobe, N. A Spectrophotometric Study of the Complex Formation between Iron (III) and Salicylic Acid, Bulletin of the chemical society of Japan. 1966, Vol.39, 227-232.
- (13) Perrin, D. D. Stability of Metal Complexes with Salicylic Acid and Related Substances. Nature. 1958, Vol. 182, 741–742.

7. Anexos

7.1. Anexo 1

Cálculo del volumen de HClO_4 necesario para elaborar 0.5L de una disolución 1M a partir de HClO_4 al 60%:

$$500 \text{ mL} * \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} * \frac{100.46 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{100 \text{ g}}{70 \text{ g}} * \frac{1 \text{ mL}}{1.66 \text{ g}} = 43.2 \text{ mL}$$

Cálculo de la masa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ necesaria para preparar 25mL de una disolución 0.019M:

$$\frac{0.019 \text{ mol}}{\text{L}} * \frac{404 \text{ g}}{\text{mol}} * 0.025 \text{ L} = 0.1919 \text{ g}$$

Cálculo de la masa de ácido salicílico necesaria para preparar 25mL de una disolución 0.008688M:

$$\frac{0.008688 \text{ mol}}{\text{L}} * \frac{138.12 \text{ g}}{\text{mol}} * 0.025 \text{ L} = 0.030 \text{ g}$$

Cálculo de la masa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ necesaria para preparar 25mL de una disolución 0.20M:

$$\frac{0.2 \text{ mol}}{\text{L}} * \frac{404 \text{ g}}{\text{mol}} * 0.025 \text{ L} = 2.02 \text{ g}$$

Cálculo de la masa de ácido salicílico necesaria para preparar 25mL de una disolución 0.009050M:

$$\frac{0.009050 \text{ mol}}{\text{L}} * \frac{138.12 \text{ g}}{\text{mol}} * 0.025 \text{ L} = 0.031 \text{ g}$$

7.2. Anexo 2

A continuación, se muestra la tabla A1 con todas las medidas de absorbancia realizadas en la determinación del máximo de longitud de onda.

λ (nm)	A	λ (nm)	A	λ (nm)	A	λ (nm)	A
380	0.008	448	0.008	492	0.016	536	0.02
385	0.007	450	0.009	494	0.016	538	0.02
390	0.007	452	0.009	496	0.017	540	0.02
395	0.006	454	0.009	498	0.017	542	0.02
400	0.005	456	0.009	500	0.017	544	0.02
405	0.005	458	0.012	502	0.018	546	0.02
410	0.005	460	0.012	504	0.018	548	0.02
415	0.005	462	0.012	506	0.018	550	0.02
420	0.006	464	0.013	508	0.018	552	0.02
422	0.006	466	0.013	510	0.019	554	0.019
424	0.006	468	0.013	512	0.019	556	0.019
426	0.006	470	0.014	514	0.019	558	0.019
428	0.006	472	0.014	516	0.019	560	0.019
430	0.006	474	0.014	518	0.019	564	0.019
432	0.006	476	0.015	520	0.019	566	0.019
434	0.006	478	0.015	522	0.02	570	0.018
436	0.007	480	0.015	524	0.02	575	0.018
438	0.007	482	0.016	526	0.02	580	0.017
440	0.007	484	0.016	528	0.02	585	0.017
442	0.008	486	0.016	530	0.02	590	0.017
444	0.008	488	0.016	532	0.02	595	0.016
446	0.008	490	0.016	534	0.02	600	0.015

Tabla A1. Medidas de absorbancia correspondientes a cada longitud de onda empleada en la determinación del máximo de absorbancia.

7.3. Anexo 3

Pasos a seguir para realizar el cálculo de K_F y ϵ_{ML} con MATLAB:

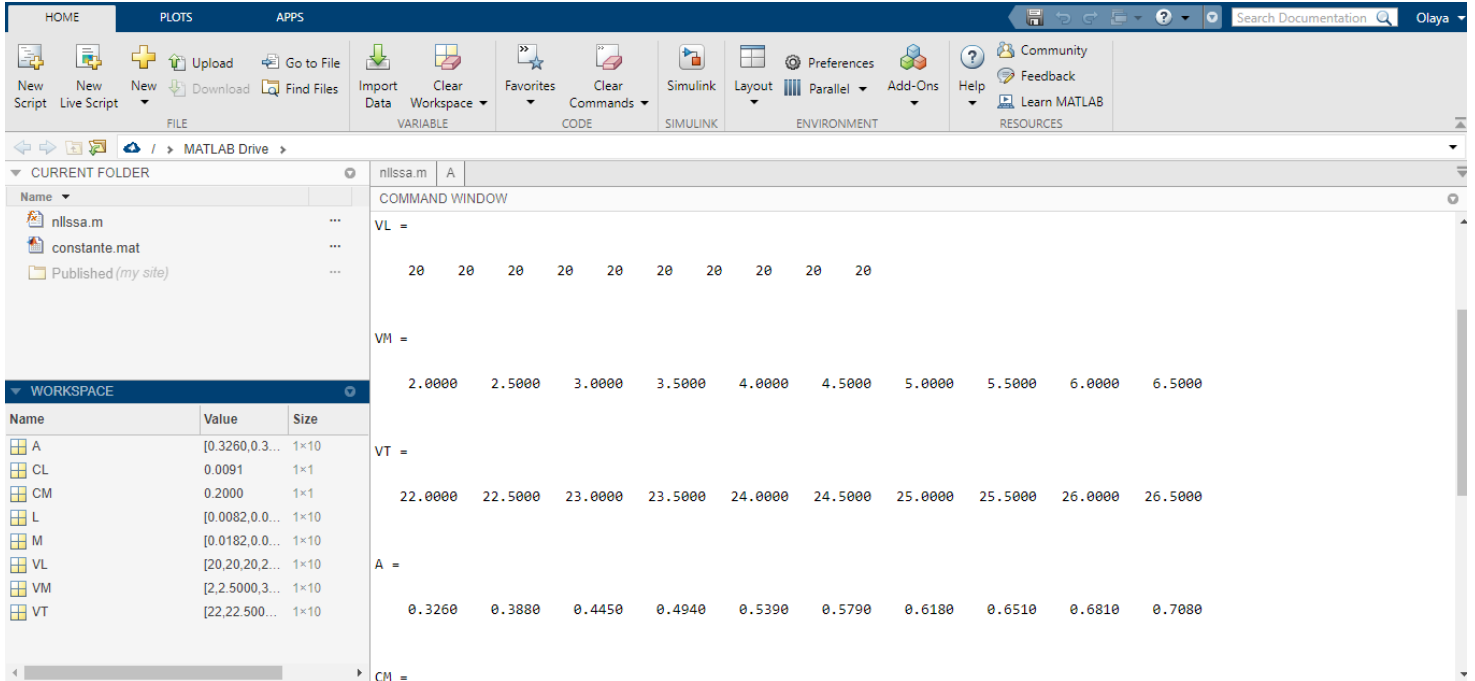


Figura A1. Creación de las variables que contienen los valores experimentales.

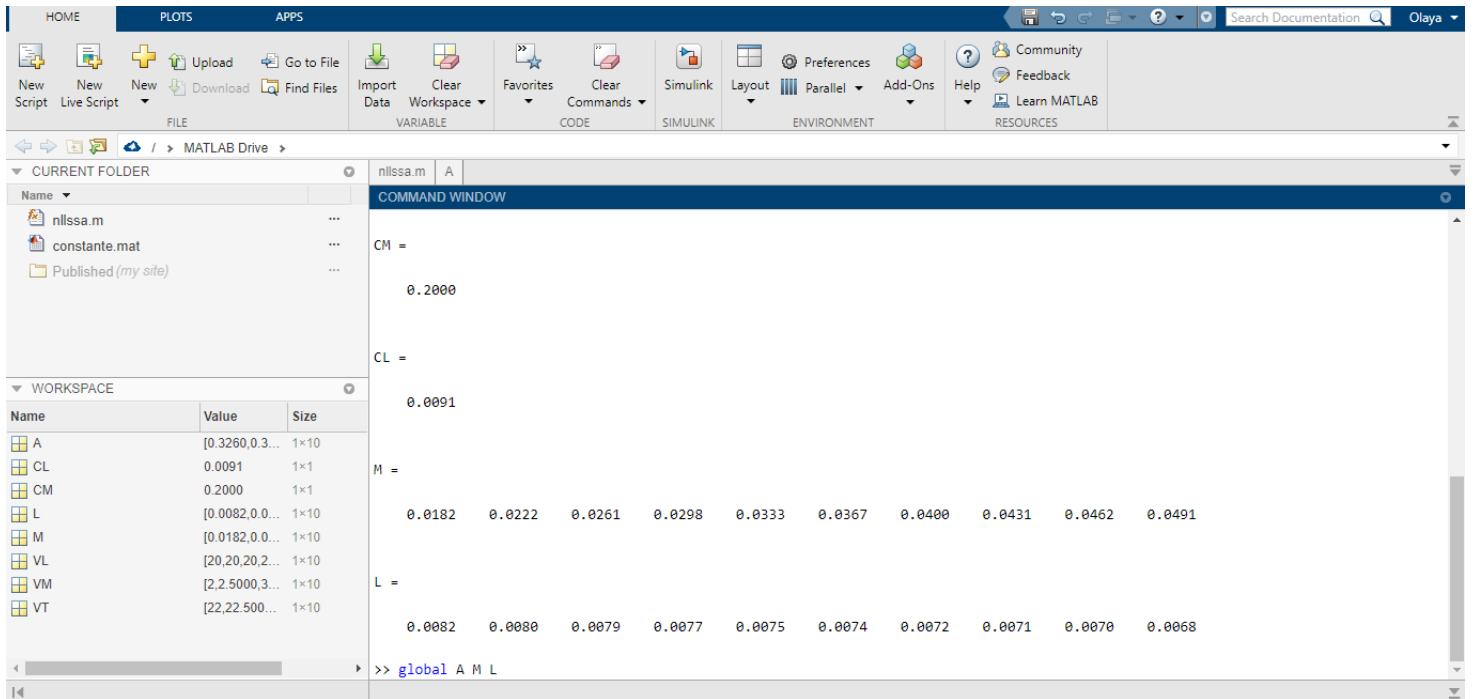


Figura A2. Creación de variables derivadas necesarias para el ajuste no lineal.

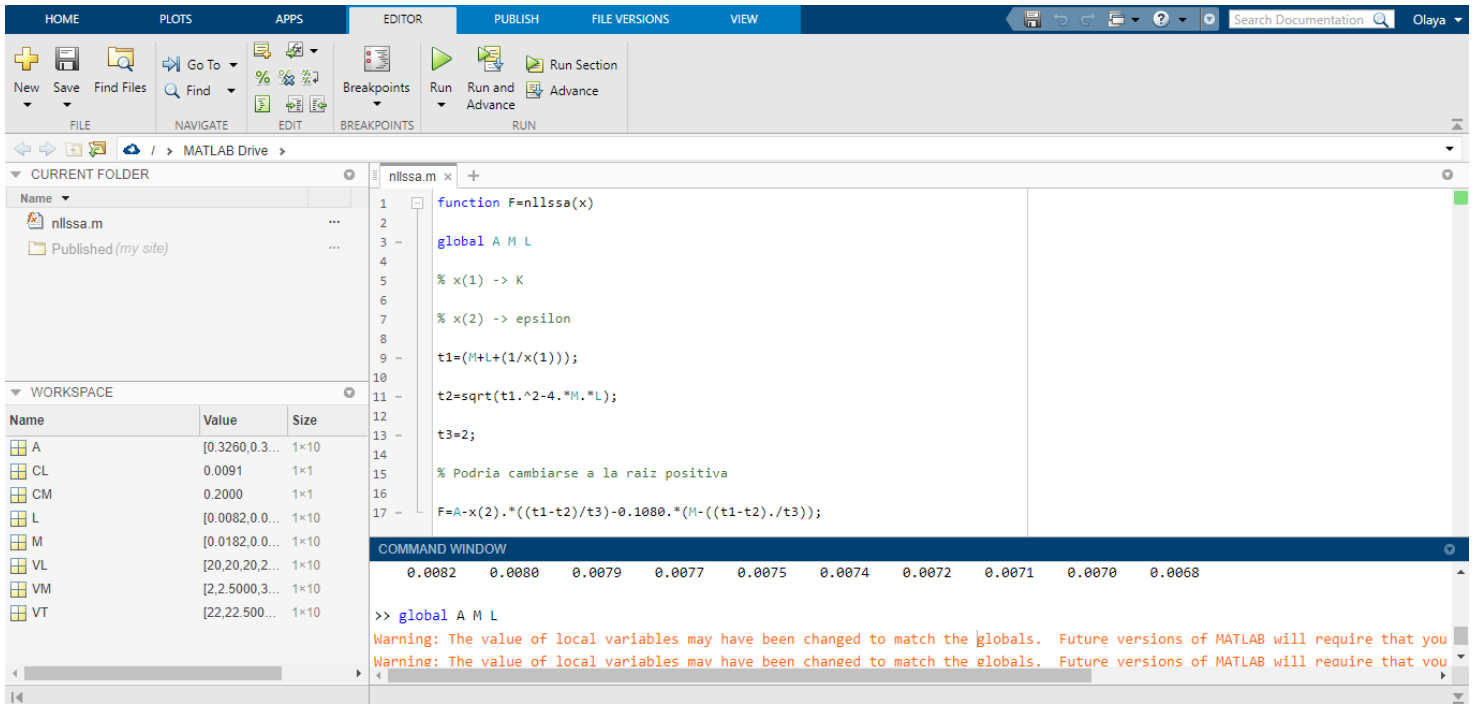


Figura A4. Creación de la función que se debe optimizar en el método de mínimos cuadrados no lineales.

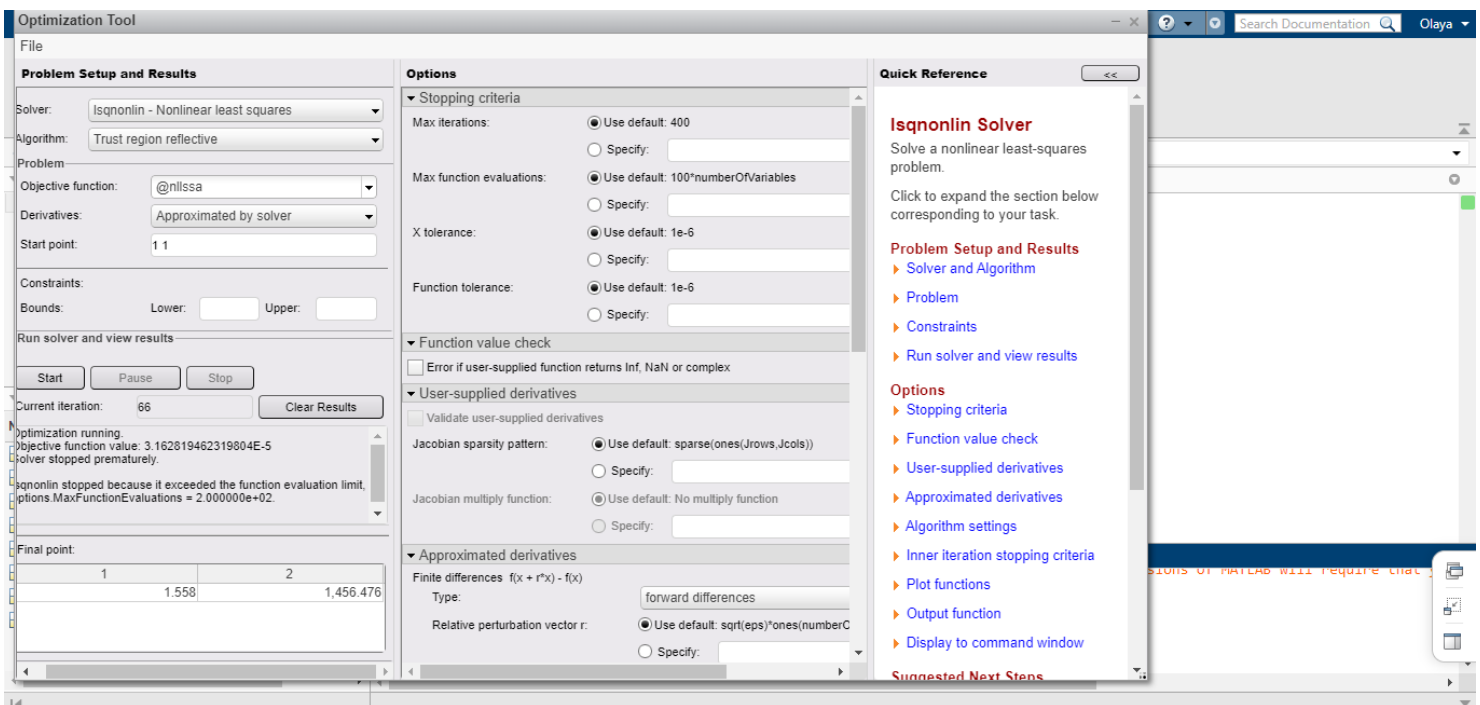


Figura A5. Herramienta "optimization tool" de MATLAB encargada de la optimización por mínimos cuadrados no lineales.