

## CONSTANTES DE EQUILIBRIO Y PARAMETROS TERMODINAMICOS DE COMPUESTOS DE COORDINACION

C. M. Rodríguez, R. Cetina y J. Gómez Lara.

Contribución nº 267 del Instituto de Química.  
Recibido, junio 24, 1968.

En este trabajo se presenta la justificación matemática del método propuesto por Bjerrum <sup>1</sup> para el cálculo de constantes de estabilidad de complejos metálicos. La verificación se llevó a cabo con datos experimentales obtenidos aplicando el método potenciométrico, al estudio de la formación del complejo entre el ligando 6-nitro-2-hidroxi-1-naftaldehído y el Cu (II).

Se utilizó el método potenciométrico para protones que dio siempre resultados concordantes y reproducibles de una determinación a otra, en todo el intervalo de temperatura estudiado. La concentración de protones en solución se modifica por la presencia del agente quelatante cuando la formación del quelato implica la liberación de iones de hidrógeno. En nuestro caso, el ligando empleado tiene un oxhidrilo fenólico que puede liberar protones por sustitución.

El método consistió en medir el pH de una solución de la sal metálica con el agente quelatante en medio fuertemente ácido, y después de adiciones sucesivas de cantidades medidas de una solución concentrada de álcali, para que el volumen de la solución se altere sólo ligeramente.

Con el mismo método y en las mismas condiciones para cada

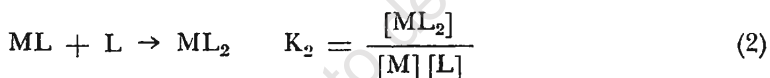
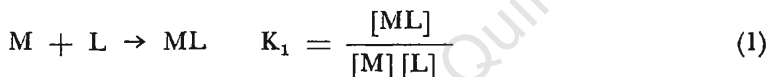
<sup>1</sup> J. Bjerrum "Metal amine formation in aqueous solutions" P. Haase and Sons. Copenhagen (1941).

temperatura, se determinó también la constante de disociación del ligando.

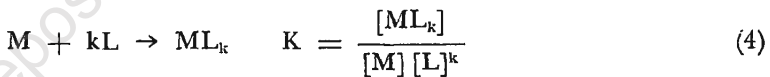
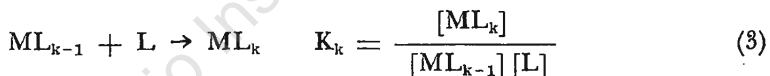
Dadas las concentraciones iniciales de metal y de ligando y los diferentes valores de pH de la solución, es posible calcular las concentraciones en el equilibrio y, de éstas, la constante de equilibrio de las reacciones de formación de los complejos.

Para analizar los datos experimentales y obtener las constante de formación, se utilizó el método propuesto por Bjerrum,<sup>1</sup> que inmediatamente se discute con mucho detalle.

Definiremos  $\bar{n}$  como el número promedio de grupos donadores ya combinados por ion metálico y también puede expresarse, como la relación de las concentraciones de esas mismas especies químicas y que puede obtenerse a través de las siguientes reacciones:



.....



$K_i$  es la constante de equilibrio de la reacción que da origen a la coordinación de  $i$  ligandos con el metal, a partir del complejo con  $i-1$  ligandos,

$$K = \prod_{i=1}^k K_i \quad (5)$$

y  $K$  es la constante de equilibrio de la reacción total. Con estas ecuaciones puede darse el valor de  $\bar{n}$

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots + k[ML_k]}{M_{total}} \quad (6)$$

$$M_{total} = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_k] \quad (7)$$

De las constantes de equilibrio pueden obtenerse

$$[ML] = K_1[M][L] \quad (8)$$

$$[ML_2] = K_2[ML][L] = K_1K_2[M][L]^2 \quad (9)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$[ML_k] = K_1K_2 \dots K_k[M][L]^k \quad (10)$$

Sustituyendo estas últimas ecuaciones en la ecuación (6) y cancelando  $M$ , se convierte en

$$\bar{n} = \frac{K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2 + \dots + kK_1K_2 \dots K_k[L]^k}{1 + K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2 + \dots + kK_1K_2 \dots K_k[L]^k} \quad (11)$$

En nuestro caso el valor de  $k = 2$  y  $\bar{n}$  se reduce a

$$\bar{n} = \frac{K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2} \quad (12)$$

$\bar{n}$  es una función de  $[L]$  unido a metal, según la ecuación (12). Mediante un programa de cálculo \* se puede obtener la curva al poner  $\bar{n}$  en las ordenadas y  $[L]$  en las abscisas.

Por conveniencia, en lugar de usar la ecuación (12) como la función real representativa, se usó la forma exponencial para representar una sección de la curva.

$$[L] = Ae^{b\bar{n}} \quad (13)$$

\* El programador de este Instituto es el Sr. Jesús Lara Tejeda, a quien agradecemos su colaboración.

o también así:

$$\bar{n} = -C_p[L] + \log B \quad (14)$$

en la que el símbolo  $p$  significa "tómese, con el signo cambiado, el logaritmo de".

La ecuación (14) sugiere que el trazo de  $\bar{n}$  en las ordenadas y  $-p[L]$  en las abscisas en la sección considerada de la curva, debe dar una recta, lo cual se obtiene con los datos experimentales.

La relación entre dos constantes de equilibrio consecutivas, la  $K_i$  y  $K_{i+1}$ , es la constante de equilibrio de la formación del compuesto  $ML_i$  a partir del complejo  $ML_{i-1}$  y la del complejo  $ML_{i+1}$  partiendo de  $ML_i$ .

Si el metal  $M$  puede admitir hasta  $k$  ligandos para formar complejos, la constante de equilibrio es proporcional al número de ligandos que faltan para llegar a  $k$  en el momento de formarse (que para  $ML_i$  sería  $k - (i - 1)$ ) y es inversamente proporcional al número  $i$  de ligandos ya unidos al metal una vez formado el complejo que sería

$$K_i \propto \frac{k - i + 1}{i} \quad (15)$$

$$K_{i+1} \propto \frac{k - i}{i + 1} \quad (16)$$

Las proporciones (15) y (16) dan origen a

$$\frac{K_i}{K_{i+1}} = \frac{(k - i + 1)(i + 1)}{i(k - i)} \quad (17)$$

Bjerrum introduce un factor estadístico de dispersión que transforma a la ecuación (17) en

$$\frac{K_i}{K_{i+1}} = \frac{(k - i + 1)(i + 1)}{i(k - i)} \cdot X^2 \quad (18)$$

Cuando  $k = 2$ ,  $i = 1$ ,  $K_i = K_1$  y  $K_{i+1} = K_2$ , (18) queda

$$\frac{K_1}{K_2} = 4x^2 \quad (19)$$

De donde

$$K_1 = 4x^2 K_2 \quad (20)$$

$$K_2 = \frac{K_1}{4x^2} \quad (21)$$

Multiplicando los dos miembros de la ecuación (20) por  $K_1$  resulta

$$K_1^2 = 4x^2 K_1 K_2 = 4x^2 K \quad (22)$$

[al emplear la ecuación (5)].

Sustituyendo (20) y (22) en (12)

$$\bar{n} = \frac{(4x^2 K_2)^{1/2} [L] + 2K[L]^2}{1 + (4x^2 K)^{1/2} [L] + K[L]^2} \quad (23)$$

$\bar{n}$  puede tener varios valores restringidos sólo por el número de ligandos que puede aceptar el metal central.

Si  $\bar{n} = 1$ ,

$$(4x^2 K_2)^{1/2} [L] + 2K[L]^2 = 1 + (4x^2 K)^{1/2} [L] + K[L]^2$$

que se reduce a

$$K[L]^2 = 1 \quad (24)$$

o, tomando logaritmos

$$\log K = -2 \log[L] \quad (25)$$

de otra manera

$$pK = 2 \log[L] \quad (26)$$

Si se conoce el valor del  $\log [L]$  cuando  $\bar{n} = 1$ , se puede obtener el valor de  $\log K$ , el valor de  $K$  y el valor de  $\Delta G$ . [Nótese que en (25) y (26) no aparece el factor estadístico de distribución  $x^2$ ]. Si se trazan los valores de  $\bar{n}$  de las diferentes etapas de la reacción en las ordenadas y los valores de  $\log[L]$  en las abscisas de un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales, se ve que para  $\bar{n} = 1$ , según la ecuación (25),  $\log[L]$  sería  $\frac{1}{2} \log K$ .

Si  $\bar{n} = \frac{1}{2}$  en la ecuación (12), después de eliminar de ella  $K_2$ , y usando la ecuación (21)

$$\frac{1}{2} = \frac{K_1[L] + \frac{K_1^2}{2x^2} [L]^2}{1 + K_1[L] + \frac{K_1^2}{4x^2} [L]^2} \quad (27)$$

o sea

$$K_1[L] = 1 - \frac{3K_1[L]^2}{4x^2} \quad (28)$$

Si  $x$  crece desmesuradamente en la ecuación (28),

$$\log K_1 = -\log[L] \quad (29)$$

y en la gráfica anterior,  $\bar{n} = \frac{1}{2}$  dará la constante de equilibrio de la reacción (1)

Si  $\bar{n} = \frac{3}{2}$  y eliminamos  $K_1$  de la ecuación (12) sustituyendo en ella el valor dado por (20),

$$\frac{3}{2} = \frac{4x^2K_2[L] + 8x^2K_2^2[L]^2}{1 + 4x^2K_2[L] + 4x^2K_2^2[L]^2} \quad (30)$$

de donde

$$4x^2K_2^2[L]^2 - 4x^2K_2[L] = 3$$

o también

$$K_2[L] = 1 + \frac{3}{K_2[L]} \cdot \frac{1}{4x^2} \quad (31)$$

Si  $x$  crece indefinidamente

$$K_2 = \frac{1}{[L]} \quad \text{ó} \quad \log K_2 = -\log[L] \quad (32)$$

En la gráfica anterior, se puede sacar el valor de  $\log[L]$  para  $\tilde{n} = \frac{3}{2}$ . Una vez más en (32)  $\frac{1}{[L]}$  se asemeja a la constante de equilibrio. Para las reacciones que estamos estudiando las constantes de equilibrio tienen dimensiones de recíproco de concentración. De aquí que se justifica usar la ecuación (13) para relacionar  $[L]$  y  $\tilde{n}$  si se considera el recíproco de  $[L]$  como constante de equilibrio que también se asemeja a la relación termodinámica:

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{\Delta S}{K}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (33)$$

o

$$\log[L] = \frac{\Delta G}{2.303 RT} = \frac{\Delta H}{2.303 RT} - \frac{\Delta S}{2.303 R} \quad (34)$$

Las ecuaciones (13) y (35) hacen pensar en la relación que puede tener  $\tilde{n}$  y la entalpía de reacción y entre  $A$  y la entropía, lo cual justifica aún más usar la ecuación (13).

Hemos exigido que  $x$  tenga un valor suficientemente grande para calcular  $K_1$  y  $K_2$  lo cual se justifica, al menos parcialmente,

al comprobar que el producto  $K_1K_2$  es igual a  $K$ , pues ésta no depende de  $x$ .

Por lo tanto será necesario conocer valores de  $\bar{n}$  y de  $[L]$  para trazar la gráfica mencionada. Se requiere establecer las relaciones que permitan calcular los valores de  $\bar{n}$  a partir de los datos experimentales, o sean las medidas potenciométricas y las concentraciones iniciales:

El balance de los iones metálicos presentes en la solución

$$[M_T] = [M^{++}] + [ML]^+ + [ML_2] \quad (35)$$

y el balance de iones totales

$$[ML]^+ + [2M^{++}] + [Na^+] + [H^+] = [ClO_4^-] + [OH^-] + [L^-] \quad (36)$$

Considerando que el ácido usado es perclórico, la sal, el perclorato y el álcali para la titulación, hidróxido de sodio, los aniones perclorato

$$[ClO_4^-] = [Ac] + 2[M_T] \quad (37)$$

sustituidos en (37),

$$[ML]^+ + 2[M^{++}] + [Na^+] + [H^+] = [Ac] + 2[M_T] + [OH^-] + [L^-] \quad (38)$$

de donde

$$[Na^+] - [Ac] + [H^+] = 2[M_T] + [OH^-] + [L^-] - 2[M^{++}] - [ML]^+ \quad (39)$$

Duplicando la ecuación (35) y poniéndola en (39) resulta

$$[Na^+] - [Ac] + [H^+] = [ML]^+ + [2ML_2] + [OH^-] + [L^-] \quad (40)$$



Ya que las titulaciones potenciométricas se hacen en medio ácido más allá de la formación del complejo, la concentración de  $\text{OH}^-$ , lo mismo que de  $\text{L}^-$ , deben ser muy bajas y despreciables. La concentración del ligando unido a metal puede reducirse a

$$[\text{Na}^+] - [\text{Ac}] + [\text{H}^+] = [\text{ML}]^+ + 2[\text{ML}_2] \quad (41)$$

Puesto que se conoce la concentración total del metal, puede calcularse  $\bar{n}$  por medio de

$$\bar{n} = \frac{[\text{ML}]^+ + 2[\text{ML}_2]}{[\text{M}_T]} = \frac{[\text{Na}^+] - [\text{Ac}] + [\text{H}^+]}{[\text{M}_T]} \quad (42)$$

en la que  $\text{Na}^+ - \text{Ac} + \text{H}^+$  puede deducirse de la concentración de  $\text{NaOH}$  que se va añadiendo, el  $\text{pH}$  que se mide y la concentración inicial del ácido.

La ecuación

$$K_D = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]} \quad (43)$$

proveniendo de



que representa la disociación del ligando, puede transformarse para dar

$$\text{p}[\text{L}] = \text{p}[\text{HL}] + \text{p}K_D - \text{pH} \quad (45)$$

que es el otro dato para trazar la gráfica.

Aunque con la ecuación (38) se presupone que la sal de metal usada es un perclorato, la presencia de cloruros en lugar de percloratos no invalida las discusiones anteriores ni implica cloruros complejos.

Para saber en que forma se hubieran modificado los valores numéricos, como consecuencia de la sustitución por otro anión de

la sal metálica, se siguió el mismo tratamiento cambiando la ecuación (37) por

$$[\text{ClO}_4^-] = [\text{Ac}] \quad \text{y} \quad [\text{a}^-] = 2[\text{M}_T]$$

en las que  $[\text{a}^-]$  es el anión cloruro.

Se encontró que únicamente afectaba al término  $[\text{L}^-]$  de la ecuación (38). Aún así, puede seguir aceptándose como buena la aproximación establecida.

Al trazar en un sistema de coordenadas  $\bar{n}$  y  $-\log [\text{L}]$ , o lo que es lo mismo  $p[\text{L}]$ , se obtiene una recta con la cual pueden determinarse los valores de  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K$  independientemente, según las relaciones encontradas para  $\bar{n} = 0.5, 1.5$  y  $1.0$ , respectivamente. Calculando los parámetros de las rectas por el método de mínimos cuadrados, los coeficientes de correlación obtenidos fueron siempre mayores de 0.98.

Los valores de las constantes  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K$  aparecen en la Tabla I.

Como las constantes se midieron a cuatro temperaturas diferentes ( $15^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $40^\circ$  y  $50^\circ$ ), los trazos del logaritmo de esas constantes y el recíproco de la temperatura absoluta, dieron siempre una línea recta que se adapta a la ecuación

$$\log K = \frac{\Delta S}{2.303 R} - \frac{\Delta H}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T}$$

Los parámetros de estas rectas sirvieron para calcular  $\Delta S$  y  $\Delta H$ , así como  $\Delta G$  a  $25^\circ$ . En todos los casos el coeficiente de correlación fue superior a 0.90. Los resultados aparecen en las Tablas II y III.

Puede notarse en la Tabla III la gran concordancia de los valores de  $\Delta H$  obtenidos independientemente, pues llenan la condición

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Lo mismo puede decirse de las energías libres y de las entropías de reacción.

También debe señalarse que el producto  $K_1 K_2$  siempre es concordante con el valor de  $K$ .

T A B L A I

Valores de  $\log K_1$ ,  $\log K_2$  y  $\log K$  para la formación del complejo de Cu (II) con el 6-nitro-2-hidroxi-1-naftaldehído.

<i>Temp</i> °	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K$
15	7.1889	5.7931	12.9800
25	6.9556	5.6069	12.5618
40	6.6413	5.3813	12.0220
50	6.5104	5.2238	11.7104

T A B L A I I

Valores de  $\Delta G$  en Kcal mol<sup>-1</sup> para la reacción del ión Cu (II) con el ligando 6-nitro-2-hidroxi-1-naftaldehído.

<i>Temp</i> °	$-\Delta G_1$	$-\Delta G_2$	$-\Delta G$
15	9.47	7.64	17.10
25	9.48	7.64	17.13
40	9.51	7.71	17.22
50	9.63	7.72	17.30

T A B L A I I I

Valores de las  $\Delta H$  en Kcal mol<sup>-1</sup> y de las  $\Delta S$  en cal gdo<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> para la reacción entre el ión Cu (II) y el 6-nitro-2-hidroxi-1-naftaldehído.

$\Delta H_1$	$\Delta H_2$	$\Delta H$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$	$\Delta S$
5.47	4.90	10.35	13.28	9.10	22.40

## R E S U M E N

Se da una justificación matemática del método propuesto por Bjerrum para calcular la constante de estabilidad de complejos metálicos. Para verificarlo, se utilizaron los datos experimentales del análisis potenciométrico de la formación del complejo entre 6-nitro-2-hidroxi-1-naftaldehido y el Cu (II).

## A B S T R A C T

The mathematical justification of the method first proposed by Bjerrum for calculating the stability constants of metallic complexes is presented. A study of the formation of the complex between 6-nitro-2-hydroxy-1-naphthaldehyde and Cu (II) by a potentiometric procedure affords an experimental verification of this method.

Repositorio Instituto de Química UNAM