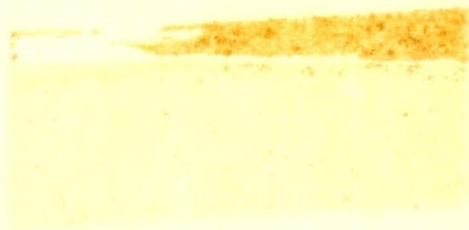


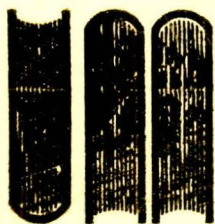
DLCME
3500''



V. B.
[Signature]

UNIVERSIDAD DE MONTERREY

INSTITUTO DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



UNIVERSIDAD
DE MONTERREY

LICENCIADO EN QUIMICA ESPECIALIDAD
EN FISICO QUIMICA.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DEL
COMPLEJO MANGANESO II-MANITOL POR
OXIDACIÓN ATMOSFÉRICA.

SEMINARIO DE EVALUACION FINAL

GERARDO HERNÁNDEZ GONZÁLEZ

BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD DE MONTERREY

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 1975

040.54

H557 e

1975

800249

A MIS PADRES

Sr. Baldomero Hernández Z.

Sra. Ma. de la Luz de Hernández

A MI HERMANO

Ing. Juan José Hernández G.

En forma muy especial dedico
el presente trabajo a la me-
moría de mi primo

Cesar Gerardo González R. (†)

PARA MIS ABUELITAS

Sra. Juanita García Vda. de González

Sra. Josefina Zárate Vda. de Hernández

Con todo cariño para mis Familiares.

Sinceramente a todos mis Amigos.

PARA MI ASESOR

L.Q. Mario Gutiérrez

PARA TODOS MIS MAESTROS Y DIRECTOR.

I N D I C E

	Página
INTRODUCCION.	1
PARTE TEORICA.	
Espectros de Absorción.	3
Ecuaciones químicas del Proceso.	4
PARTE EXPERIMENTAL.	
Reactivos.	7
Aparatos.	7
Soluciones.	8
Obtención de espectros de Absorción.	8
Obtención de puntos para la Gráfica Absorbancia vs Tiempo.	9
RESULTADOS.	
Espectros de Absorción.	10
Gráfica Concentración vs Tiempo	21
Tratamiento de la Gráfica.	23
CONCLUSIONES.	28
BIBLIOGRAFIA.	31

I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio de la cinética de la oxidación del complejo Manganeso II-Manitol, la cual no ha sido determinada hasta el momento. Este es el propósito de nuestro trabajo, lograr en lo posible obtener algunos resultados con los cuales se pueda continuar la investigación de dicho complejo.

En esta investigación se tomaron como base los estudios realizados por JAN DOLEZAL y OSWALD GURLER (1). En dichos estudios se trata sobre el comportamiento polarográfico del complejo y en proceso probable de oxidación, haciendo además un pequeño estudio espectro-fotométrico del cual obtienen los espectros de absorción de los complejos III y IV del Manganeso-Manitol, debido a que se oxidó el complejo por adición volumétrica del Peróxido de Hidrógeno se pudieron obtener separadamente, además que era vigilada por métodos polarográficos. Con estos datos y las discusiones de las ecuaciones propuestas para el sistema se tratará de obtener datos suficientes para la determinación de la cinética del proceso.

Siendo éstos los únicos datos con los cuales contamos, debido a que la bibliografía está encaminada al análisis -

de compuestos inorgánicos por medio de agentes acomplejantes, nuestra forma de trabajo consistirá en observar la va
riación de la absorbancia de nuestro sistema a las longitu
des de máxima absorbancia de los complejos III y IV a dife
rentes tiempos, mientras se lleva a cabo la oxidación con
el oxígeno del aire.

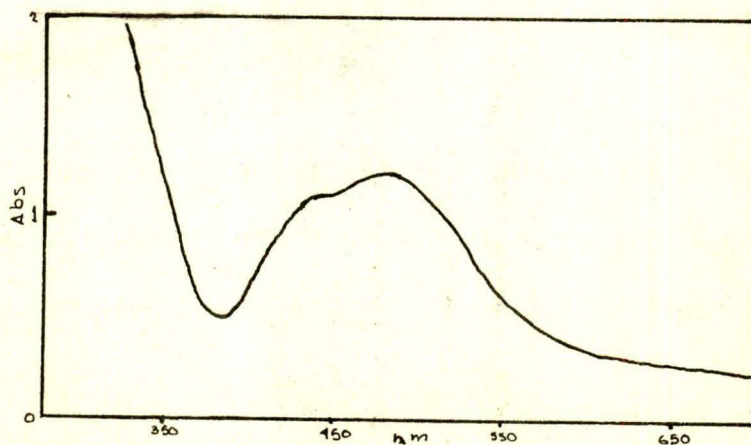
PARTE TEORICA

ESPECTROS DE ABSORCION.

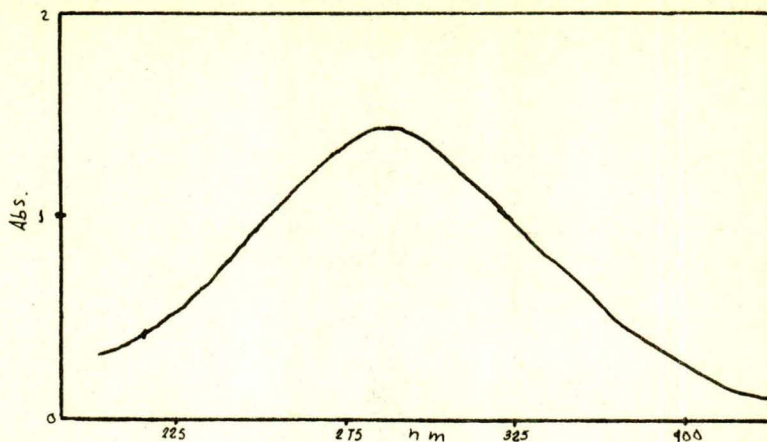
El espectro del complejo Manganeso III-Manito, de color café da un máximo bien definido dentro del rango del visible a los 480nm y otro pequeño a los 450nm. En el rango del ultra violeta aparece como una ascensión continua hasta 250nm.

El espectro del complejo Manganeso IV-Manito, de color rojo rubí da un máximo bien definido en el rango del ultra-violeta a los 285nm. En el rango del visible, aparece ya en 650 como una ascensión vertical.

Estando en presencia mutua los complejos III y IV se superponen sus espectros.



Espectro de absorción del Manganeso III-Manitol, de una sol. de 3M KOH; 0.5M Manitol; $5.45 \cdot 10^{-3} \text{M Mn}^{+2}$.

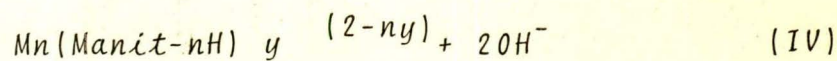
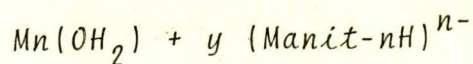


Espectro de absorción del Manganeso IV-Manitol, de una sol. de 3M KOH; 0.5M Manitol; $1 \cdot 10^{-4}$ M Mn^{+2} .

Teniendo así que las correspondientes longitudes de onda de máxima absorbancia son de 480nm para el III y de 285nm para el IV.

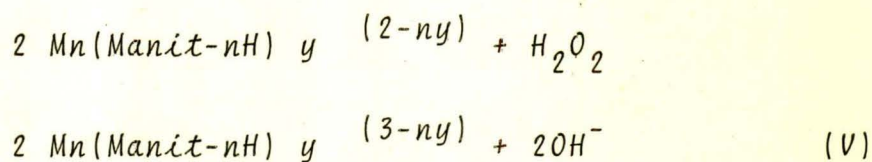
ECUACIONES QUIMICAS DEL PROCESO.

Para sus resultados de oxidación con Peróxido de Hidrógeno los investigadores, DOLEZAL y GURTLER, proponen la siguiente serie de ecuaciones:

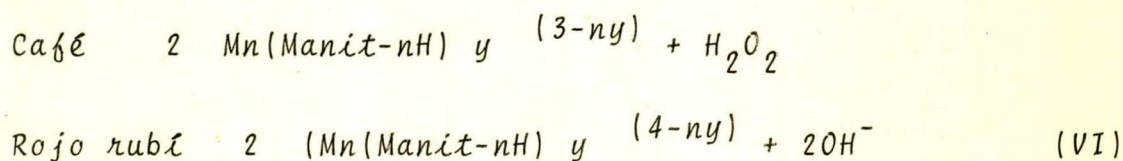


Según esta ecuación, ellos encuentran una oxidación frenada debido a que en una solución alcalina concentrada se co

re el equilibrio hacia el Hidróxido de Manganeso II y solamente puede ser oxidada la parte de Manganeso que se presente como ión disociado en la forma de complejo Manganeso II-Manitol. Así al agregar el Peróxido de Hidrógeno se establece la siguiente ecuación:



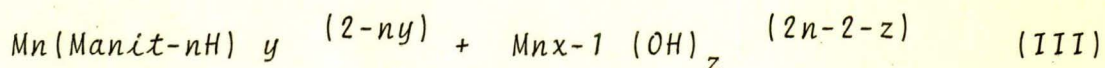
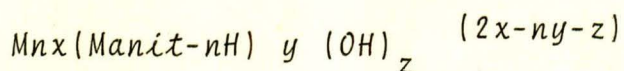
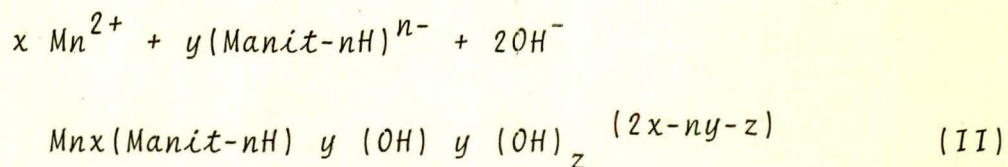
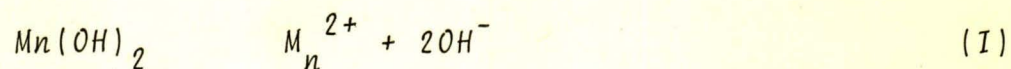
Sucediendo este proceso de oxidación de una manera cuantitativa, verificado esto por resultados que obtuvieron. La siguiente oxidación para la formación del complejo IV nos propone la ecuación siguiente:



La cual no se lleva a cabo estequiométricamente sino que solamente para una concentración 15 veces mayor de Peróxido de Hidrógeno. Notándose además que la luz tiene una influencia reductora cambiando el equilibrio de la ecuación. (VI).

Al llevarse a cabo una oxidación de Manganeso III a IV en atmósfera inerte, los estudios polarográficos muestran una concentración menor correspondiente a un 20% de -

la encontrada por adición del Peróxido de Hidrógeno, proponiéndose entonces las ecuaciones (I), (II) y (III) siendo esta última de carácter cinético.



Podemos observar de éstas que el $\text{Mn}(\text{Manit-nH}) \text{ y } (2-ny)$ - será el que nos de a conocer la cantidad de Mn, y viendo así que es solo una parte del existente en la solución por lo cual se ajusta a los resultados obtenidos en la oxidación en medio inerte.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS.

MANITOL (polvo) Mallinckrodt	Reactivo Analítico
Hidróxido de Potasio Productos Químicos Monterrey	Reactivo Analítico
Sulfato de Manganeso monohidratado. Productos Químicos Monterrey.	Reactivo Analítico

APARATOS.

Baño de Temperatura Constante.- Formado por un termostato SOL BAT de Aparatos Científicos y un baño de peltre.

Espectrofotómetro Beckman DB-GT.- Usándose celdas Beckman azul de 1cm. de Estándar Sílica Rango 220-2,500nm.

Registrador Beckman 10" Recorder Linear, Log.-

SOLUCIONES.

Manitol 0.5M, esta solución se preparó pesando 9.185 gr. los cuales se aforaron a 100cc.

Hidróxido de Potasio 3M, se pesaron 168.3282gr. y se aforaron a 1000cc.

Sulfato de Manganeso 5×10^{-3} M, se pesaron 0.8451gr. - del monohidratado y se aforaron a 1000cc.

OBTENCION DE ESPECTROS DE ABSORCION.

Para la obtención de los espectros se encontraron las siguientes concentraciones como las ideales:

	VISIBLE	ULTRA-VIOLETA
Manitol	0.3125 M	0.03125 M
MnSO ₄	3.125×10^{-3} M	0.3125×10^{-3} M
KOH	1.875 M	0.1875 M

Estas concentraciones se obtienen por dilución de las soluciones iniciales siendo de 62.5% de la conc. inicial - para el visible y de 6.25% en el ultra violeta.

Habiéndose preparado las soluciones, éstas se coloca-

ban en el baño de temperatura constante y se fijaban dos vasos de ppt. a las paredes del baño, todo esto para tener el sistema a 25°C, se comprobaban las temperaturas de las soluciones y posteriormente se procedía a hacerse la mezcla, en el orden siguiente, KOH-Manitol y por último el sulfato de manganeso, estando en un vaso la sol. de visible y en otra la de U.V., se procedía luego a tomar los espectros, para lo cual se utilizó el espectrofotómetro en doble haz, ISCAN-II y de 0-2A, el registrador en función lineal y en el rango de 100MV, se utilizaron tres celdas, una para el solvente (agua destilada), otra para la sol. de visible y otra para la de U.V., utilizándose una pipeta volumétrica de 10cc para tomar las muestras.

OBTENCION DE PUNTOS PARA LA GRAFICA ABSORBANCIA vs TIEMPO.

Se siguió el mismo método del punto anterior, para poder seguir el proceso las 24 hrs., se preparaba una solución a las 21 hrs. del día anterior a las mediciones y así medir consecutivamente las primeras y segundas doce horas al mismo tiempo, por lo cual un día se midió en visible y otro el U.V.

R E S U L T A D O S

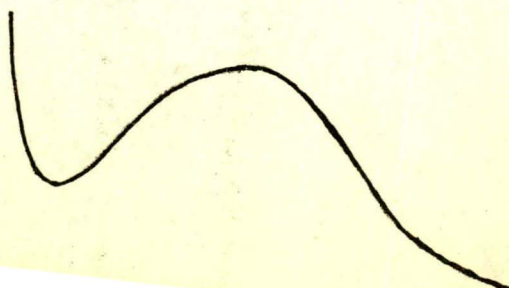
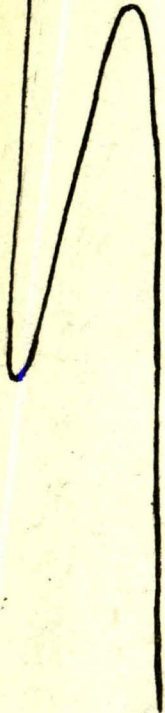
ESPECTROS DE ABSORCION.

A continuación adjuntamos la serie de espectros obtenidos. La velocidad del registrador fue de 0.5 pulgadas - por minuto y en un rango de 100MV, además función lineal.

Curva No. 1

Tomada 5 minutos después de realizada la mezcla

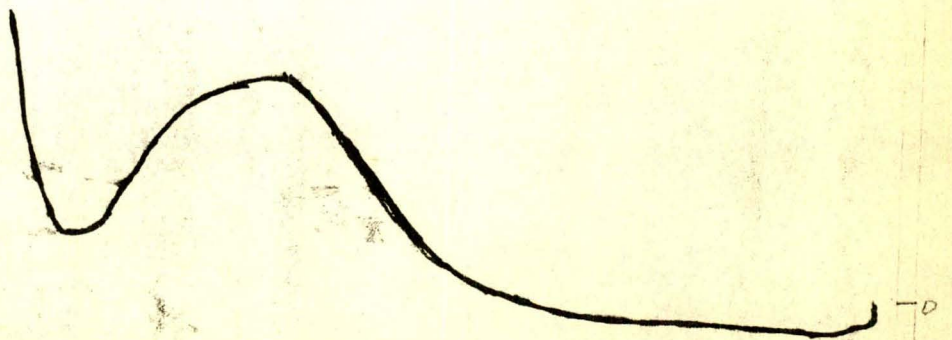
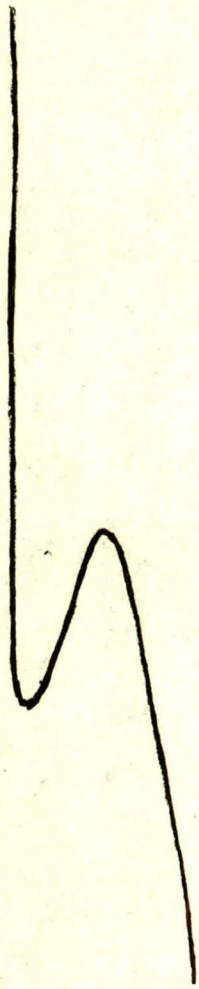
0.083 H.
5 minutos



Curva No. 2

0:25 Hrs.

Tomada 15 minutos después de la mezcla



270

340

300

100

200

D

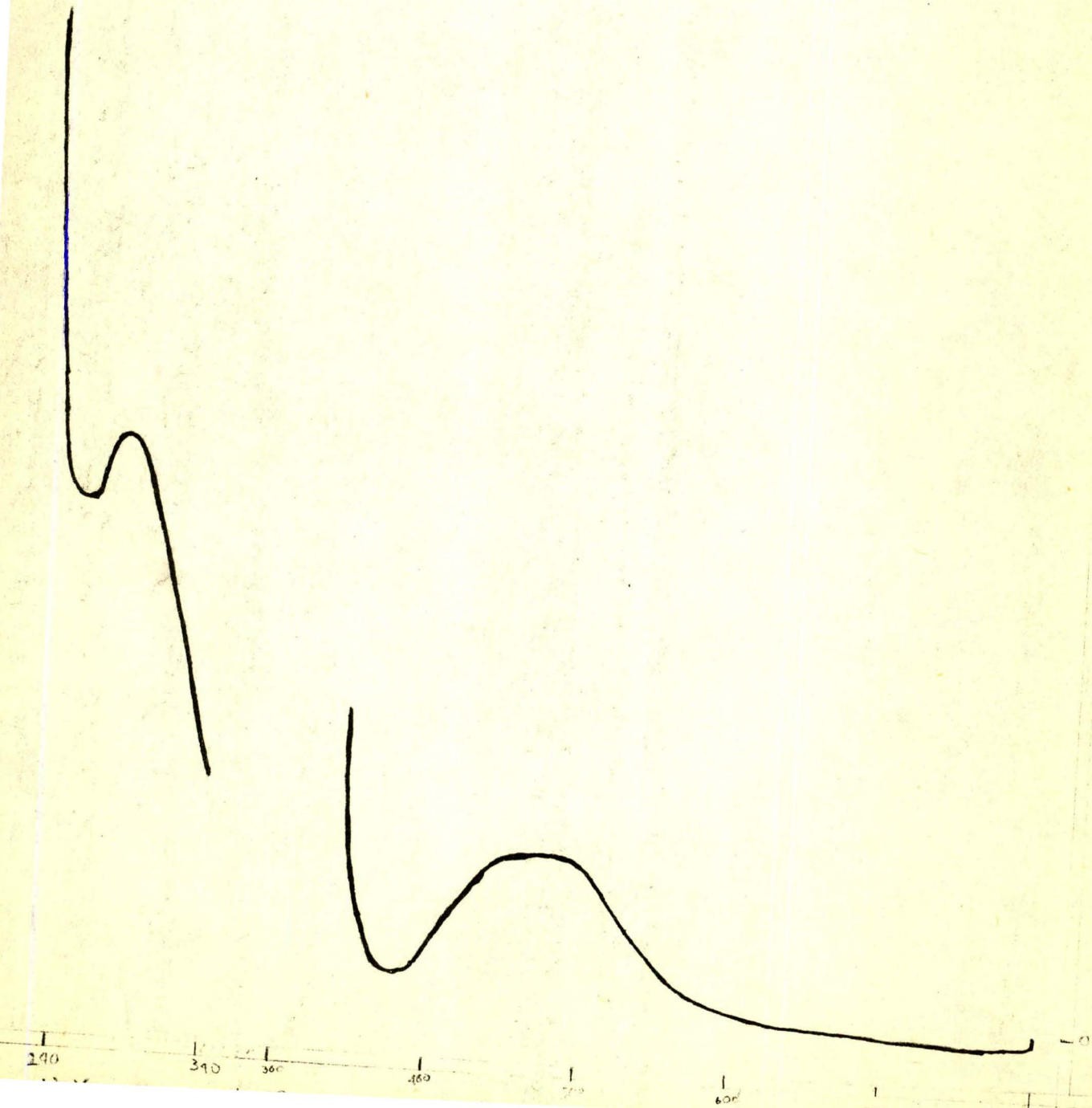
Hrs.-Min.

0:50 Hrs.

0:30

Después de la Mezcla

- 1 Abs

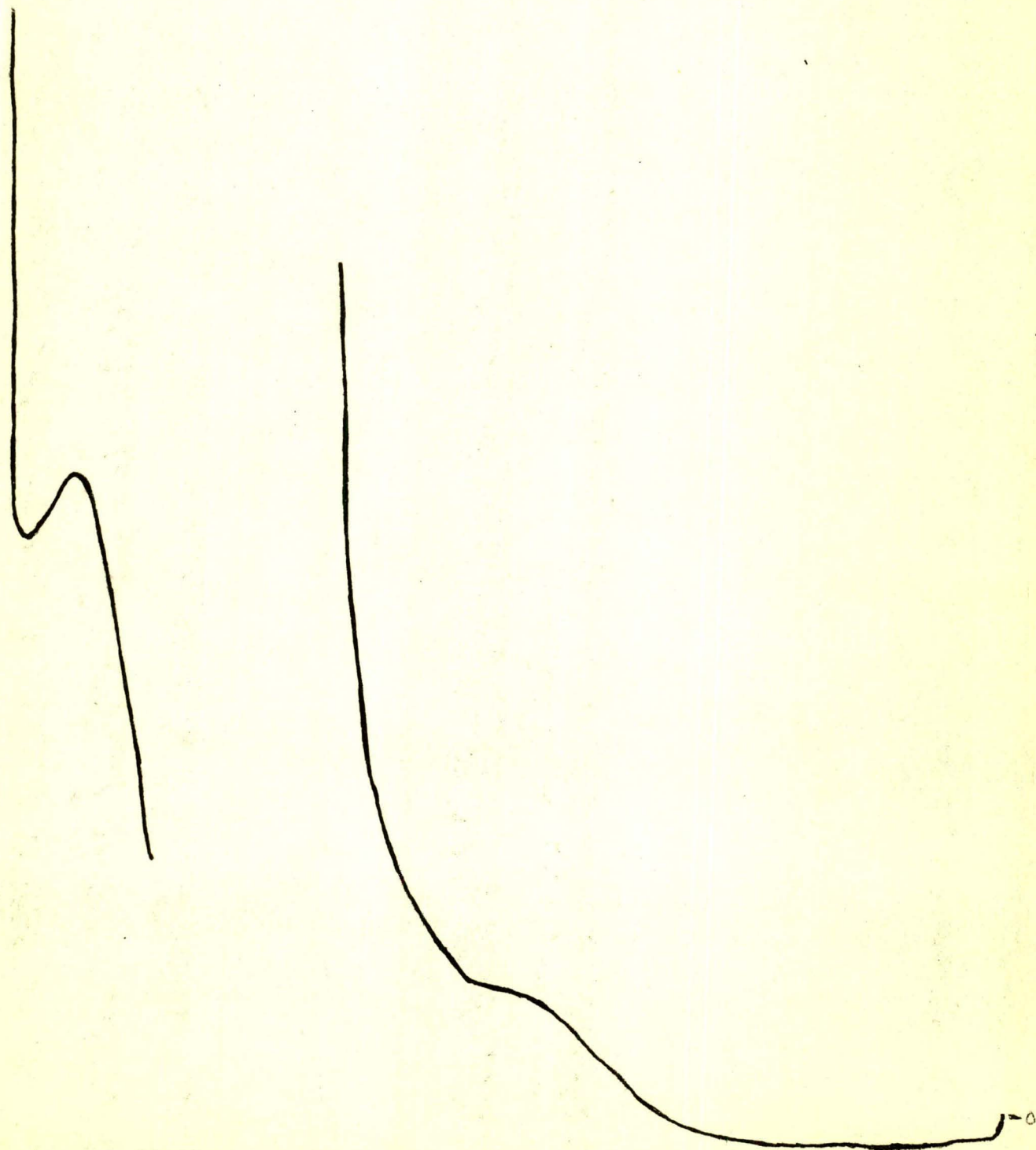


0:75 Hrs.

Hrs.-Min.

0: 45

Después de la Mezcla



-1 Abs

1 250 V 221 390 300

400

500

600

700

800

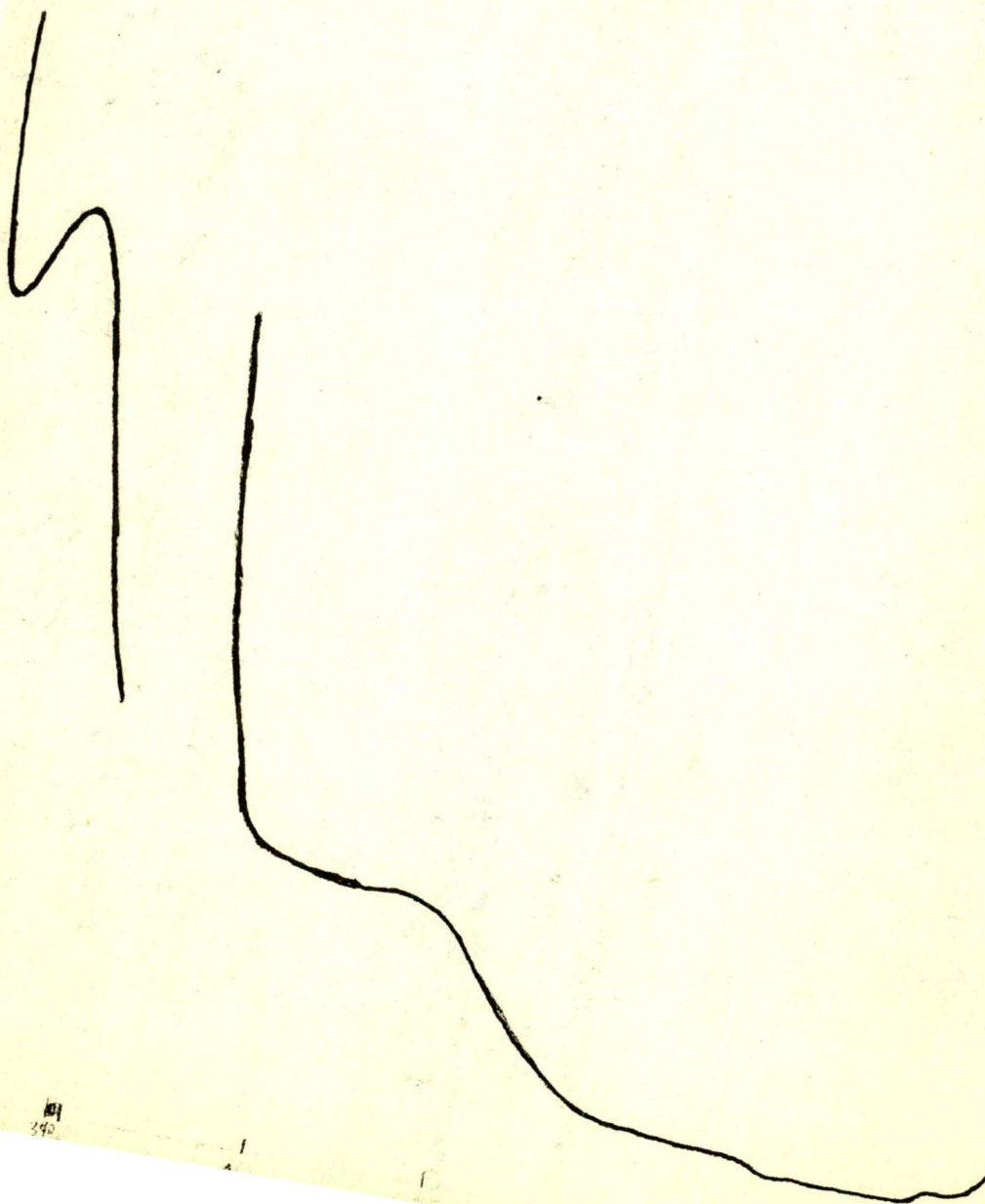
0

Hrs.-Min

1.0 Hrs.

1: 00

Después de la Mezcla

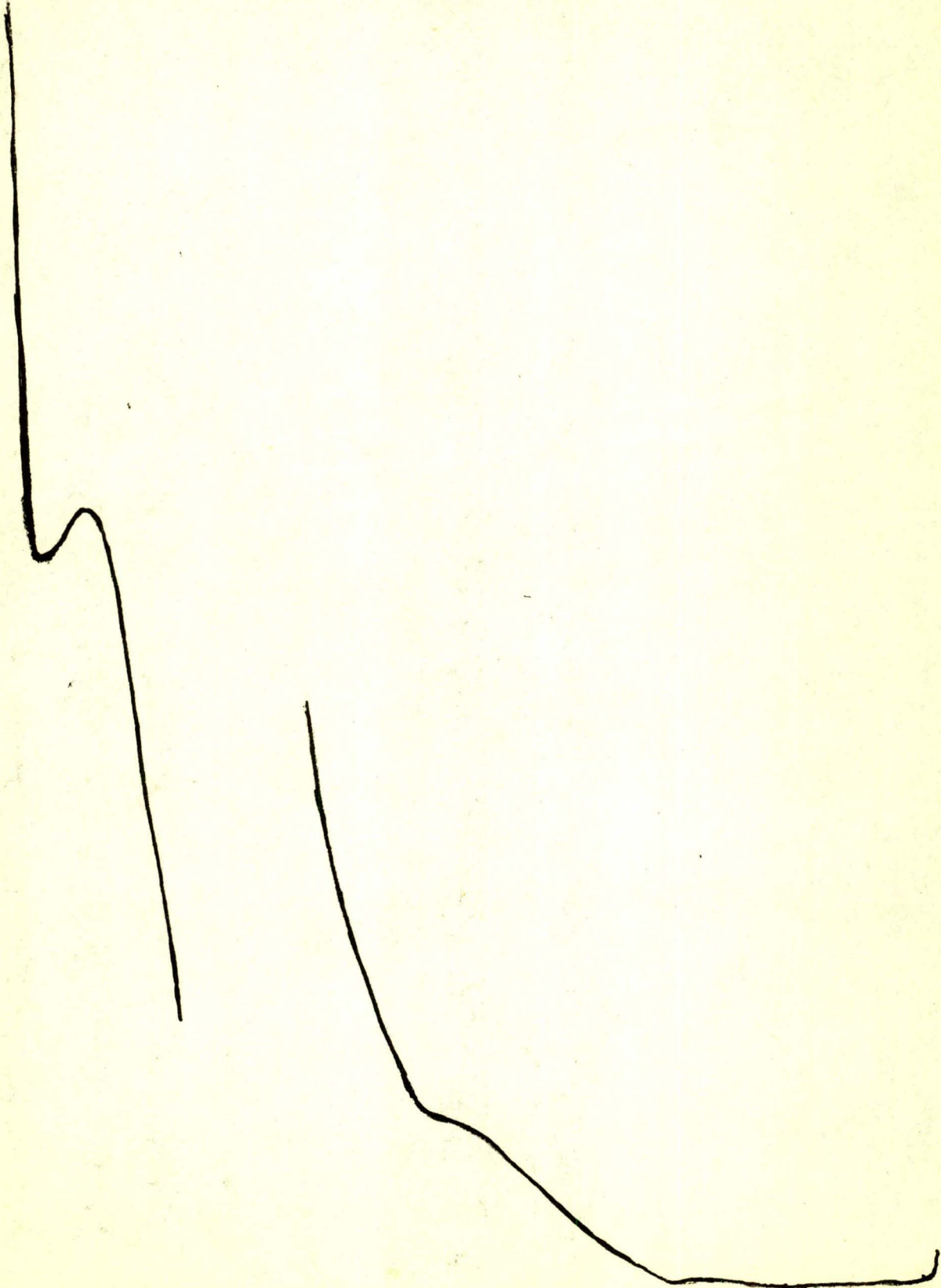


- 1.0

Hrs.-Min.

1 : 30

Después de la Mezcla

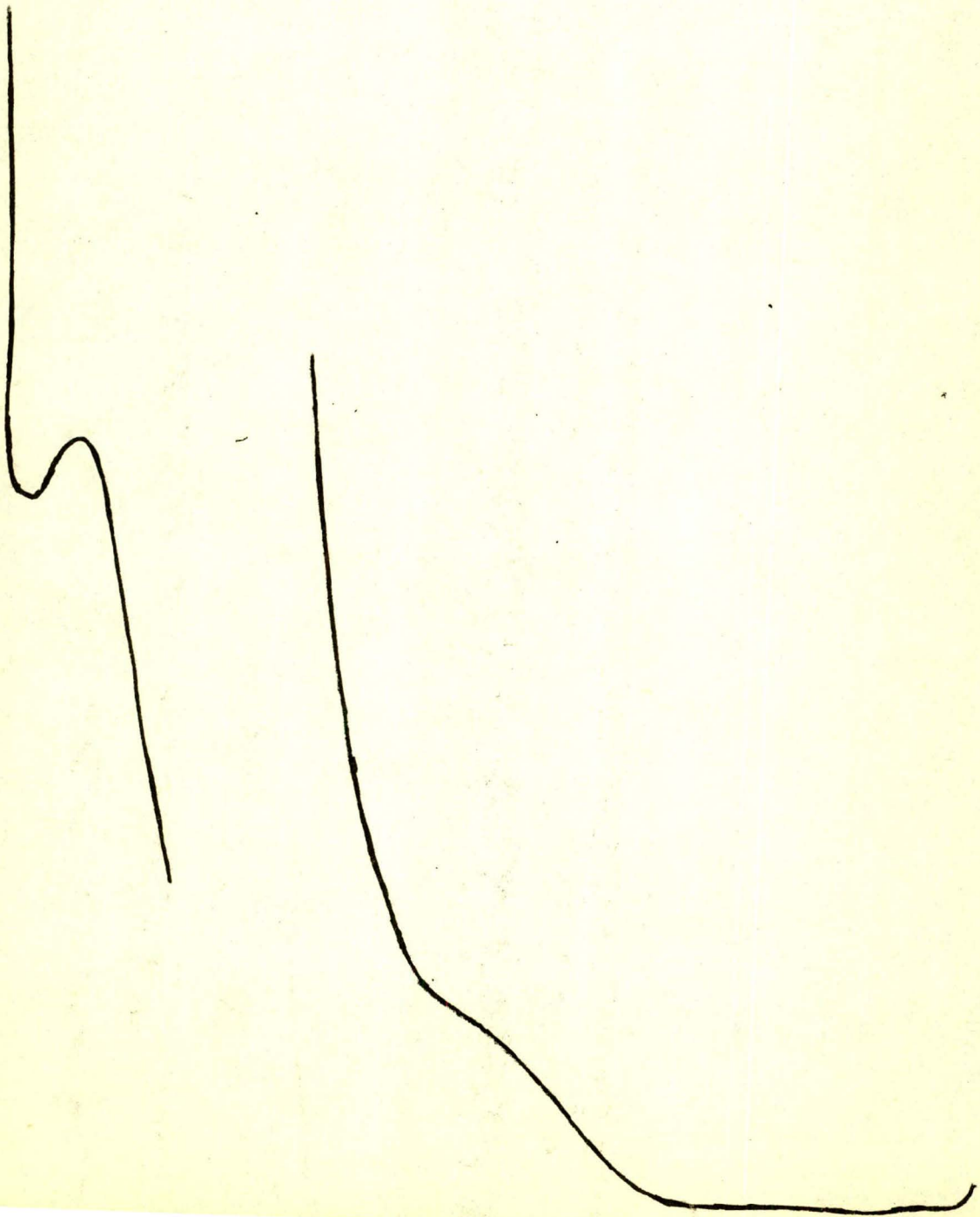


2.5 Hrs. -2

Hrs.-Min.

2 : 30

Después de la Mezcla



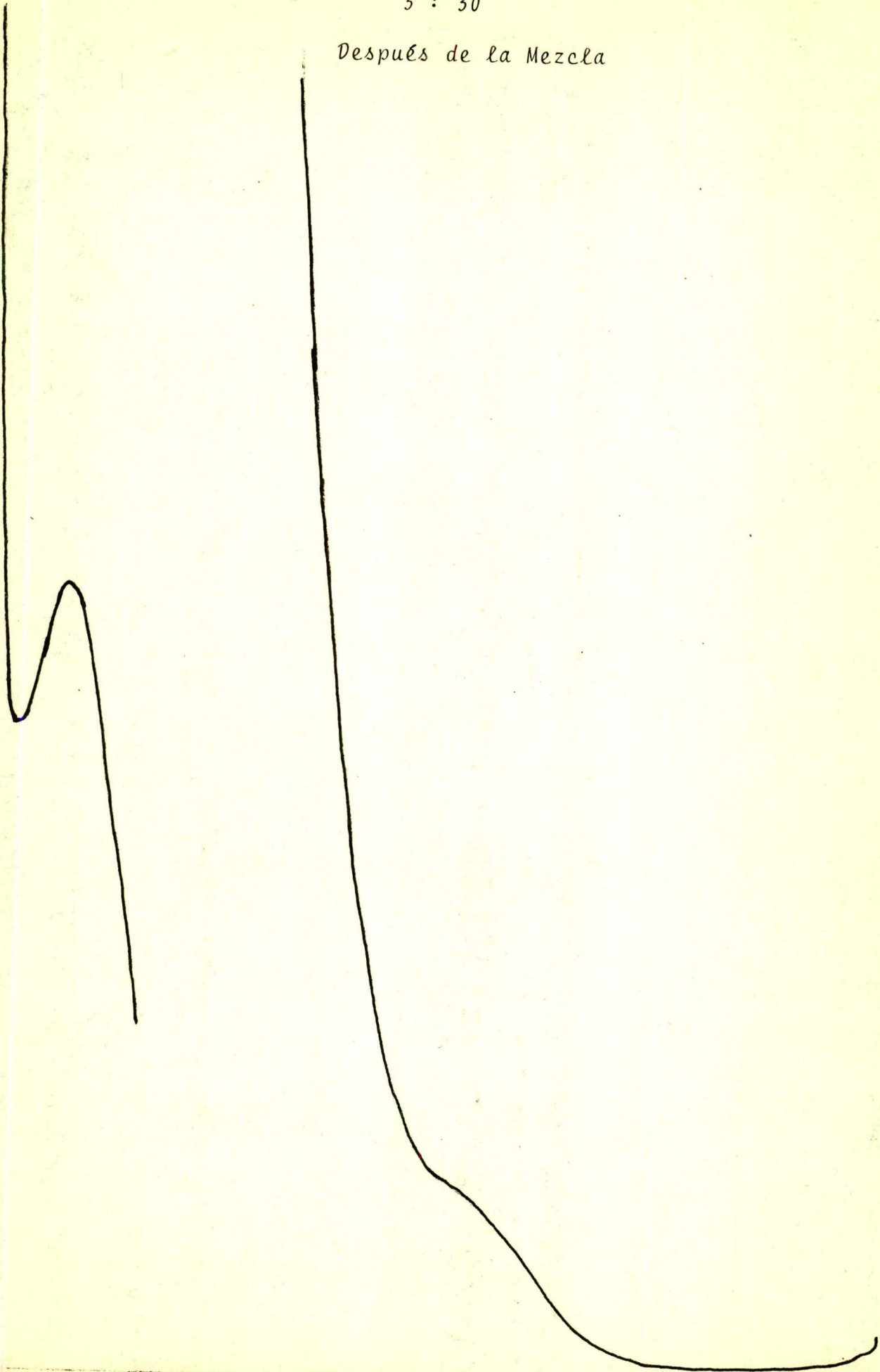
- 1 Abs

0

Hrs.-Min.

3 : 30

Después de la Mezcla



- 1 Δbc

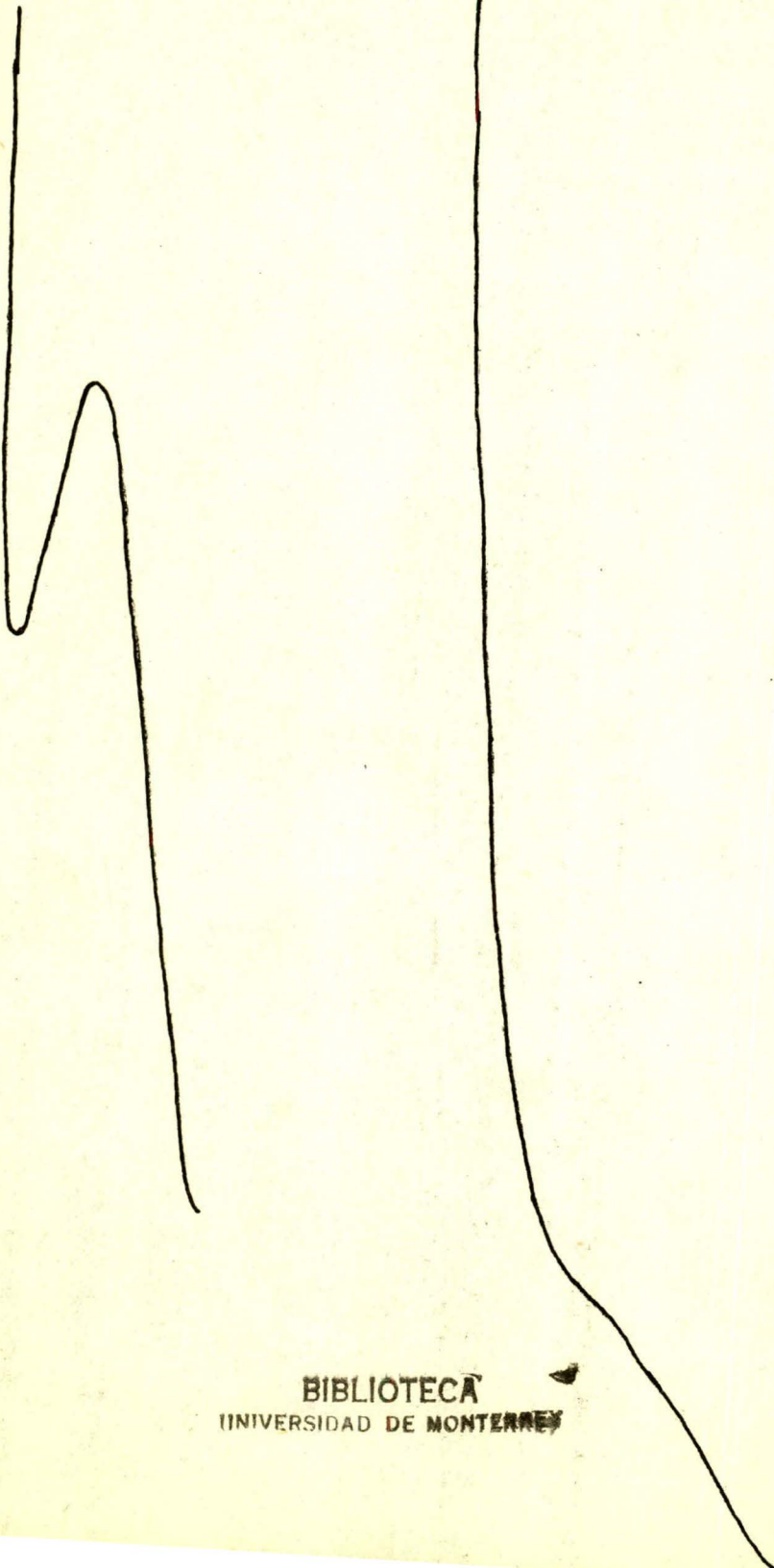
- 0

Hrs.-Min.

5.50 Hrs. - 2

5 : 50

Después de la Mezcla

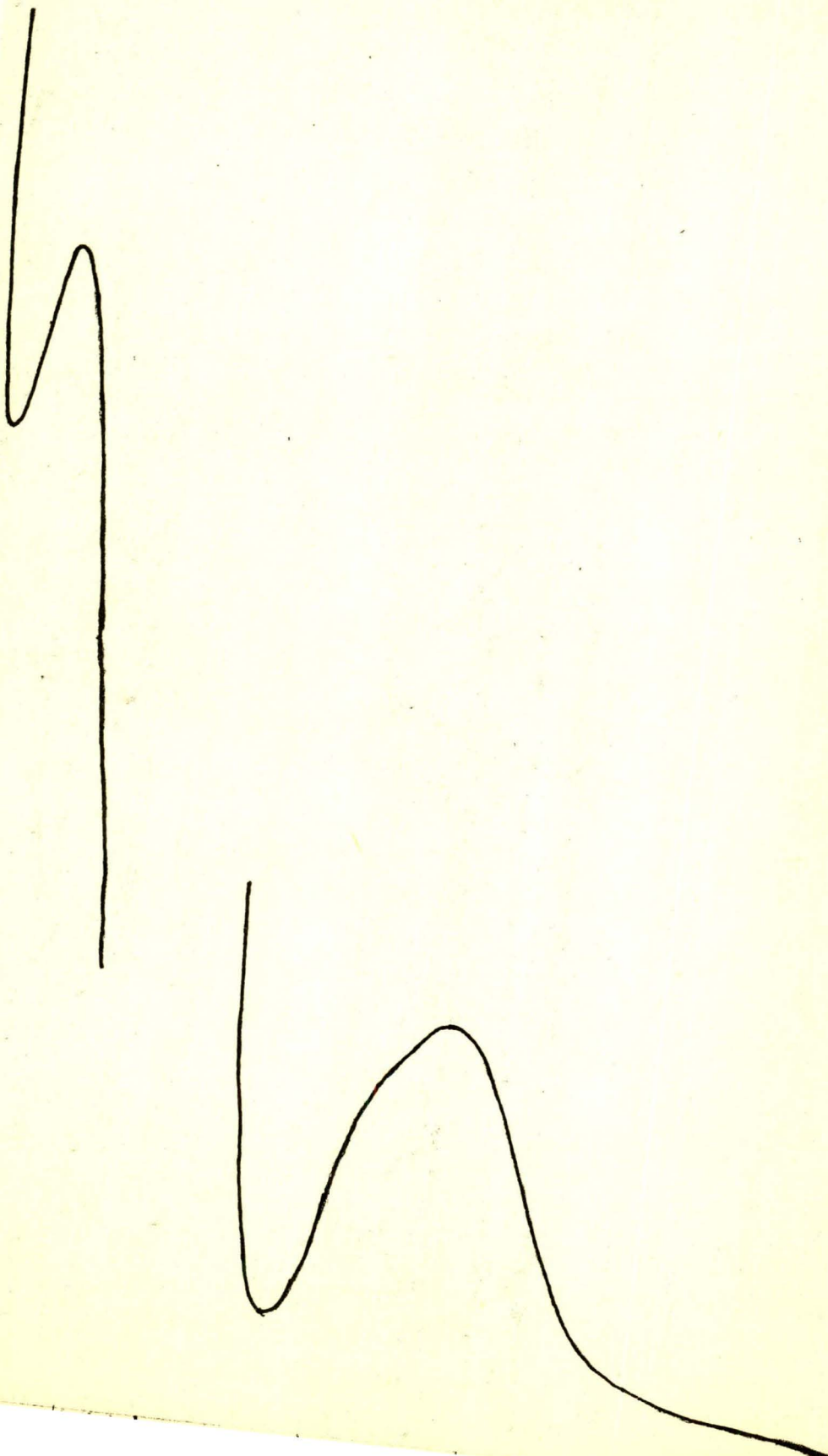


7.5 Hrs. #2

Hrs.-Min.

7 : 30

Después de la Mezcla



-1 Abs

GRAFICA CONCENTRACION vs TIEMPO

A continuación adjuntamos la tabla de valores obtenidos.

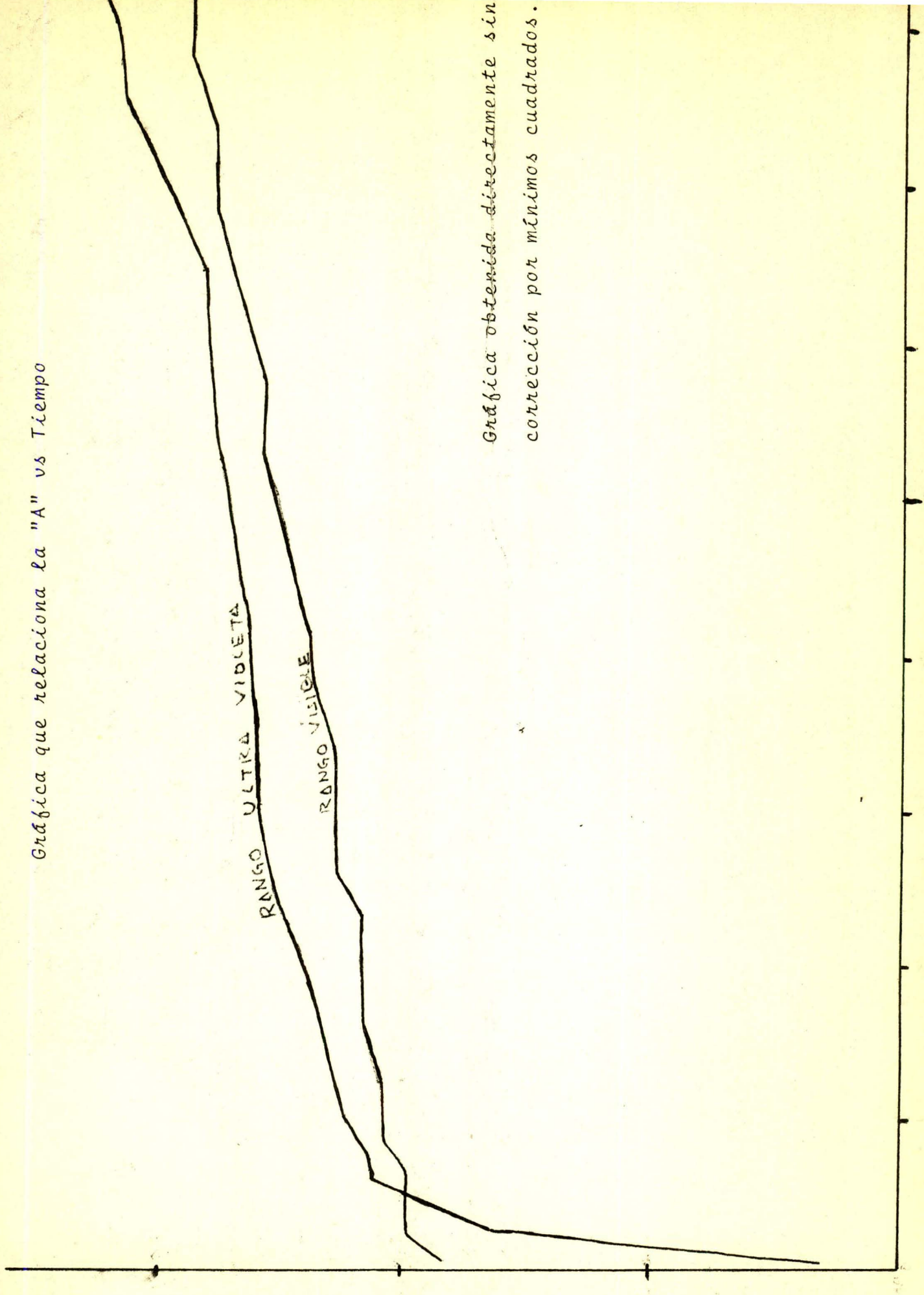
VISIBLE		ULTRA VIOLETA	
Hrs.-Min.	Abs.	Hrs.-Min.	Abs.
0:03	0.160	0:04	0.930
0:05	0.185	0:16	1.065
0:10	0.190	0:24	1.090
0:15	0.200	0:29	1.100
0:20	0.200	0:38	1.115
0:30	0.200	0:40	1.115
0:40	0.200	0:45	1.115
0:50	0.210	1:00	1.125
1:05	0.210	1:30	1.135
1:20	0.215	2:00	1.142
1:35	0.218	2:30	1.155
1:50	0.220	3:00	1.160
2:05	0.220	3:30	1.163
2:20	0.220	4:00	1.165
2:35	0.230	4:30	1.170
2:50	0.230	5:00	1.175
3:05	0.230	5:30	1.180
3:20	0.230	6:00	1.183
3:35	0.235	6:30	1.185
3:50	0.240	7:00	1.200
4:05	0.240	7:30	1.218
4:20	0.245	8:00	1.220
4:50	0.250	8:30	1.235
5:20	0.260	9:00	1.240
5:50	0.260	9:30	1.250
6:20	0.270	10:00	1.255
6:50	0.280	10:30	1.255
7:20	0.280	11:00	1.260
7:50	0.290	11:30	1.262
8:20	0.295	12:00	1.262
8:50	0.290	12:30	1.320
9:02	0.290	13:00	1.330
10:02	0.290	13:30	1.315
11:02	0.300	14:00	1.320
12:02	0.295	14:30	1.320
13:02	0.290	15:00	1.310
14:02	0.300	15:30	1.310
15:02	0.300	16:00	1.305
16:02	0.300	17:00	1.300
17:02	0.305	18:00	1.297
18:02	0.305	19:00	1.305
18:47	0.310	20:00	1.325
		21:00	1.345
		22:00	1.350
		23:00	1.342
		24:00	1.340

Para hacer la gráfica solo se tomarán los primeros valores correspondientes a las doce primeras horas, ya que en ambos casos las segundas doce horas oscilan en el mismo valor, por lo cual no los tomaremos en esta ocasión.

Gráfica que relaciona la "A" vs Tiempo

RANGO ULTRA VIOLETA
RANGO VISIBLE

Gráfica obtenida directamente sin
corrección por mínimos cuadrados.



TRATAMIENTO DE LA GRAFICA.

Como vemos, tenemos que darle un tratamiento a la gráfica para poder obtener de ella datos que nos sean de utilidad.

Por lo tanto la someteremos al método de los mínimos cuadrados (2) para obtener rectas que nos sean de utilidad, este método se basa en las siguientes ecuaciones:

$$(1) \quad Y = na + b \quad x \qquad (2) \quad xY = a \quad x + b \quad x^2$$

En este método no tomaremos todos los datos sino solo algunos de los cuales ponemos a continuación:

PARA VISIBLE:		PARA U.V.:	
Y (Abs.)	X (en Hrs.)	Y (Abs.)	X (Hrs.)
0.190	0.166	1.090	0.4
0.230	3.083	1.163	3.5
0.260	5.833 <u>n=5</u>	1.185	6.5 <u>n=5</u>
0.270	6.333	1.250	9.5
0.295	8.833	1.262	11.5

El tiempo se toma en horas y fracciones de horas para poder efectuar los cálculos.

Por lo tanto tenemos, para el visible:

Y	X	XY	X ²	Y calculada
0.190	0.166	0.0317	0.0278	0.194
0.230	3.083	0.7092	9.5067	0.229
0.260	5.833	1.5167	34.0274	0.262
0.270	6.333	1.7100	40.1107	0.268
0.295	8.833	2.6060	78.0272	0.298

Sustituyendo en las ecuaciones (1) y (2); efectuamos suma y resta y así obtenemos la siguiente ecuación para la recta de visible.

$$Y = 0.012 x + 0.192$$

Procedemos de igual manera para el U.V. y así tenemos:

Y	X	XY	X ²	Y calculada
1.090	0.4	0.4360	0.16	1.099
1.163	3.5	4.0705	12.25	1.147
1.185	6.5	7.7025	42.25	1.193
1.250	9.5	11.8750	90.25	1.239
1.262	11.5	14.5130	132.25	1.270

Y obtenemos:

$$Y = 0.0154 x + 1.0933$$

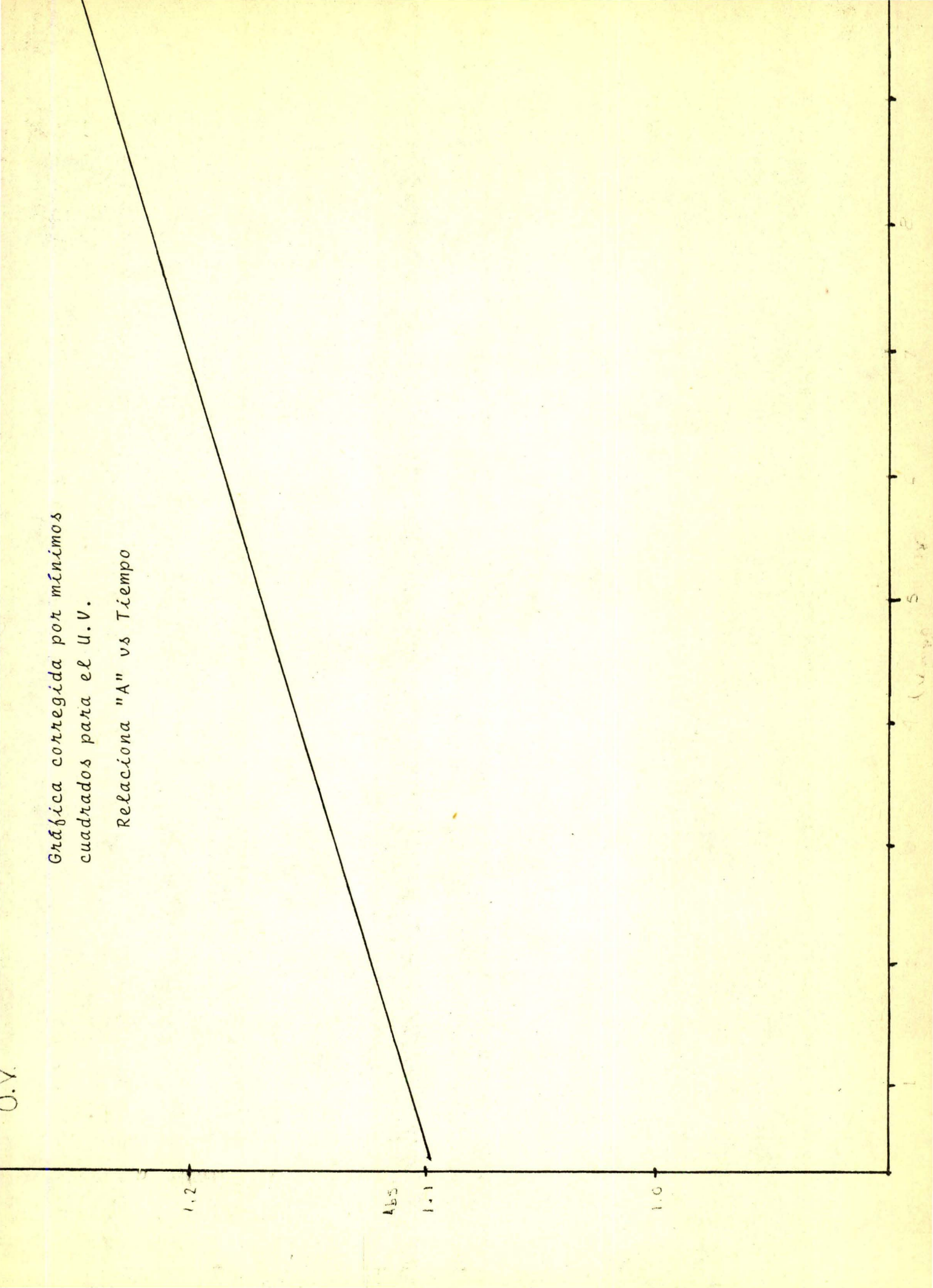
Así vemos que las pendientes de ambas ecuaciones son las respectivas constantes de velocidad para el proceso en visible y U.V., pero debemos tomar en cuenta que éstas están referidas para una concentración inicial de manganeso de $5 \times 10^3 M$, siendo éstas:

$$k(\text{visible}) = 0.012 \quad \text{y} \quad k(\text{U.V.}) = 0.0154$$

Unidades (=) $\text{hrs.}^{-1} \cdot \text{conc.}$

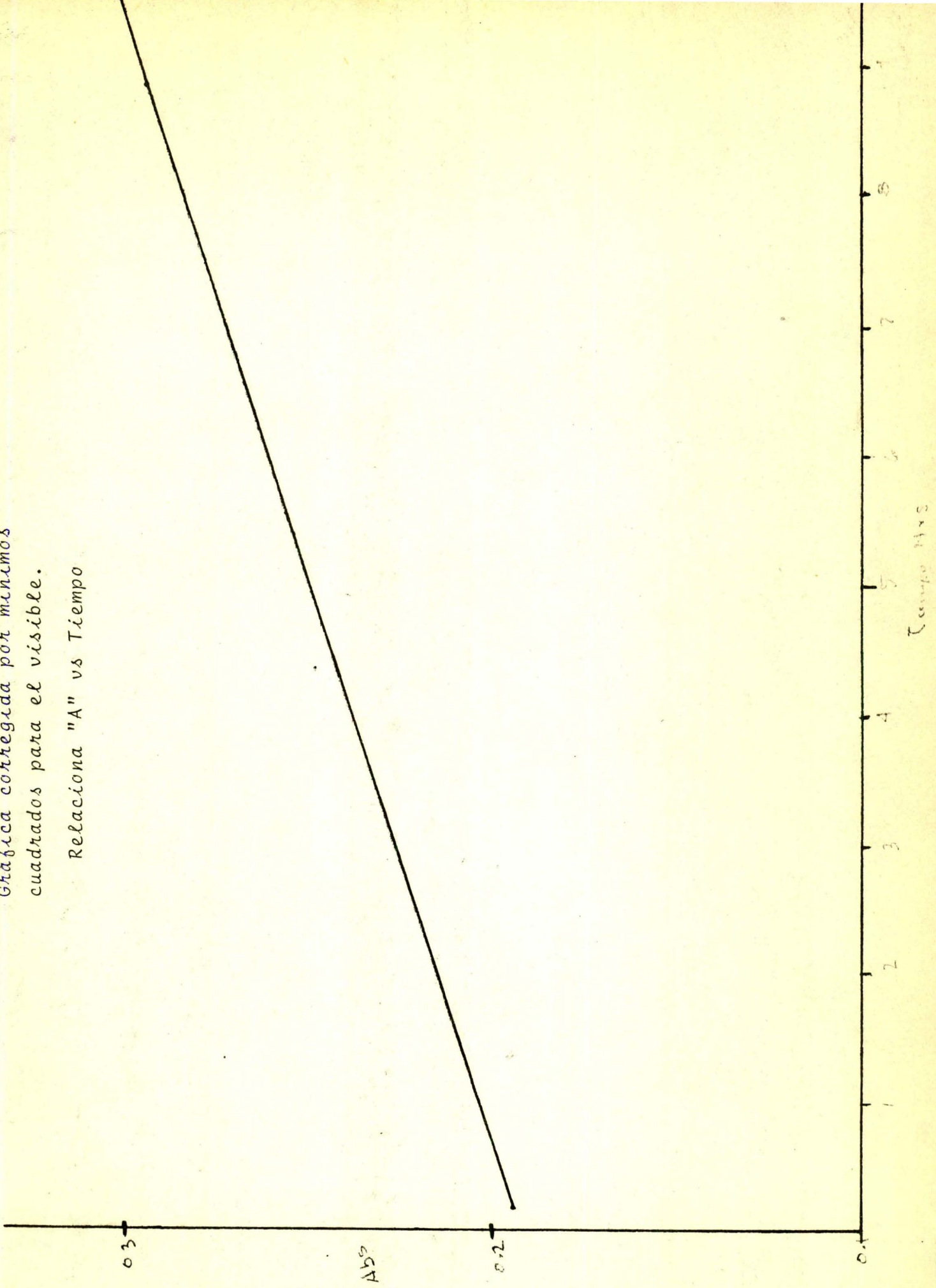
Gráfica corregida por mínimos cuadrados para el U.V.

Relación "A" vs Tiempo



Gráfica corregida por mínimos cuadrados para el visible.

Relación "A" vs Tiempo



C O N C L U S I O N E S

Los espectros obtenidos nos dan una idea de la superposición existente presentándose ésta a finales de la primera hora de reacción, ya que inicialmente aparecen bien definidos los espectros en ambos rangos de absorción, sufriendose después la interferencia señalada en el rango visible, en el rango U.V. no se nos presenta ese problema como se pudo observar en los resultados. Otra conclusión derivada de los espectros es que desde el comienzo aparecen las formas tres y cuatro, lo cual por el momento no podemos decifrar bien, debido a la poca información tenida hasta el ahora. Después de la primera hora de reacción aparece la interferencia en el rango de visible, lo cual podría indicar la aparición de otra especie en nuestro sistema, la cual también absorba en visible, siendo esto lo más que podemos deducir, con los datos existentes, del comportamiento de los espectros de absorción a través del tiempo de reacción.

Como vemos, al graficar absorbancia contra tiempo nos da una recta, tenemos entonces que, como la absorbancia es función directa de la concentración, concluimos que los resultados se ajustan a la ecuación cinética siguiente. (3)

$$\frac{C_0 - C}{C_0 C} = Kt \quad \delta \quad \frac{x}{a(a-z)} = Kt$$

$$a \text{ y } C_0 = ()$$

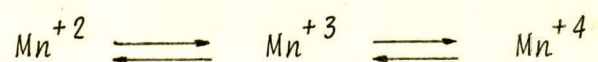
$$x \text{ y } C = () \text{ en tiempo } t$$

$K = \text{cte. de velocidad; } t = \text{ tiempo.}$

Siendo ésta de segundo orden, pero en la cual solo se toma en cuenta la concentración del Mn III y IV, deduciéndose de aquí que los procesos de oxidación de Mn II a III y de III a IV son ambas de pseudo segundo orden, con lo cual se toma constante la concentración de Oxígeno, ya que éste es obtenido del aire.

Esto nos define y resuelve el rango cinético de las rectas de visible y U.V., procediendo ahora a la interpretación conjunta. Vemos que se trata de una reacción consecutiva y reversible, esto basándonos también en la literatura, podemos observar que tanto la concentración del complejo III como la del IV, aumentan con el tiempo hasta alcanzar un valor estable, el cual oscila un poco, ± 0.010 en visible y ± 0.025 para el U.V.. Sabiendo ya que la luz interviene para efectuar un proceso de reducción al sistema vemos que después de 12 hrs. se alcanza un equilibrio y haciendo notar también la presencia de un precipitado café en el vaso de reacción al finalizar el proceso, o sea después de 24 hrs., llegamos a la conclusión de que después de un período de reacción de 12 hrs. o mayor de éste ten--

dremos en nuestro sistema las siguientes especies:



formándose entre sí un equilibrio.

Observando las pendientes del paso de II a III y de III a IV podemos decir que la segunda se lleva con mayor rapidez que la primera. Desgraciadamente no se pudo estudiar nada acerca del proceso reductor de la luz por lo cual no podemos dar una constante de equilibrio para el proceso total.

Por lo tanto, para poder obtener una completa oxidación del sistema habrá de tomar las medidas necesarias para evitar el efecto reductor de la luz.

B I B L I O G R A F I A

- (1) *Aplicación de Agentes Acomplejantes en el Análisis Polarográfico de Compuestos Inorgánicos XIII.*
Jan Dolezal y Oswald Gurtler
Talanta 1968, Vol. i1, pp. 299 a 313. Pergamon Press.
Printed en Norther Ireland.

- (2) *Nomografía y Ecuaciones Empíricas.*
Dale S. Davis
Compañía Editorial Continental.

- (3) *Cinética Química*
Gordon M. Harris
Editorial Reverté, S. A.

800249

FECHA DE DEVOLUCION

El último sello marca la fecha tope para ser devuelto este libro.

Vencido el plazo, el lector pagará 1.00 peso por cada día que pase.

Plata 153,314

--	--	--