

# DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD (K<sub>e</sub>) DEL IÓN TRIYODURO COMO UNA PRÁCTICA DE LABORATORIO A MICRO ESCALA

**Armando Carrasquero** (*acarrasquero@hotmail.com*)

**Arnoldo González** (*arn79x@gmail.com*)

**Iraima Flores** (*raimafg@yahoo.com*)

Departamento de Química, UPEL Maracay

**Petra Beatriz Navas** (*navasbeatriz@gmail.com*)

Departamento de Química, Facultad de Agronomía UCV

**Recibido:** 18/02/2007    **Aceptado:** 09/05/2007

## Resumen

En este trabajo se propone una práctica a microescala para el laboratorio de química analítica en la cual se determina la constante de formación (K<sub>e</sub>) del ión I<sub>3</sub><sup>-</sup> por medio del equilibrio de reparto de yodo molecular entre un solvente orgánico y una solución de yoduro de potasio. Las cuantificaciones de I<sub>2</sub> e ión triyoduro se realizan por espectrofotometría visible lo cual implica una reducción en la cantidad de reactivos utilizados y en el tiempo de duración de la actividad de laboratorio. Los estudiantes plantean los modelos químico y matemático, realizan mediciones, construyen graficas y analizan los resultados para obtener un valor de K<sub>e</sub>. Los resultados obtenidos por la práctica a micro escala son iguales a los que se producen en la práctica tradicional. Además se incorpora el tratamiento de los residuos por medio de la purificación de solventes y neutralización de la acidez de las soluciones acuosas, lo que reduce el impacto ambiental. En general se puede afirmar que la propuesta presenta una serie de ventajas en cuanto a ahorro de recursos y tiempo.

**Palabras clave:** micro escala, constante de estabilidad, triyoduro, laboratorio, enseñanza, química

## Abstract

This paper proposes a laboratory activity for the course of analytical chemistry, that involves the determination of the equilibrium constant of I<sub>3</sub><sup>-</sup> formation (K<sub>e</sub>) through the partition of iodine between an organic solvent and an aqueous solution of potassium iodide. The quantification of I<sub>2</sub> and I<sub>3</sub><sup>-</sup> are made by visible spectrophotometric measurements, which implies a reduction in the amounts of reactive needed and are less time consuming. The students outline the chemical and mathematical models, make measurements, build graphics and analyze the results to obtain a K<sub>e</sub> value. Results are similar to those obtained by the traditional laboratory activity. Also a protocol for the treatment of residues is incorporated to purify the solvent and for the neutralization of aqueous solution to reduce the environmental impact. En general speaking it can be said that the proposed activity have several advantages in the saving of resources and time.

**Keywords:** micro scale, stability constant, triiodide, laboratory, teaching, chemistry.

## Introducción

Las actividades de laboratorio en los cursos de química a nivel universitario tienen como propósitos entrenar a los alumnos en alguna técnica específica, comprobar una ley, sintetizar compuestos, etc. para lo cual se emplean sustancias que además de ser potencialmente dañinas para la salud de los alumnos y profesores, constituyen un riesgo de contaminación ambiental, sobre todo cuando los excedentes o productos derivados son arrojados como desechos por los desagües de los laboratorios, contaminando cuerpos de agua con productos muy difíciles de remover durante el tratamiento.

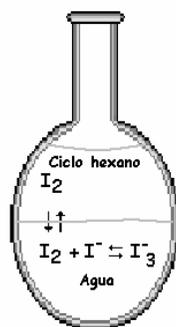
El empleo de cantidades relativamente grandes de reactivos como sales, solventes orgánicos o ácidos minerales fuertes, conlleva riesgos tanto para la salud de las personas como para el ambiente; además, involucra elevados costos, debido a que muchas sustancias son importadas y deben ser pagadas en divisas, lo que hace necesario o bien reducir el número de prácticas de laboratorio o el número de alumnos que pueden matricularse en los cursos.

En los últimos 10 años se ha realizado la determinación de la constante de formación del ión triyoduro, como una actividad de laboratorio en el curso de Química Analítica II, específicamente en la unidad de Equilibrio de Fases y Extracciones. Tradicionalmente se ha seguido el procedimiento tomado del libro *Chemical Separation Methods* de Dean (1975), en el cual se extrae el yodo disuelto en un solvente orgánico utilizando una solución acuosa de yoduro de potasio. Las concentraciones de las especies químicas en ambas fases se cuantifica por medio de titulaciones con tiosulfato de sodio, lo que significa el uso de aproximadamente 200 mL de solvente y alrededor de 300 mL de soluciones acuosas de KI y tiosulfato de sodio por cada equipo de dos alumnos. Por lo que se genera un gran volumen de residuos que usualmente son descargados directamente a los desagües del laboratorio.

En razón a lo anterior, se ha considerado el diseño de una actividad de laboratorio a microescala, en la cual los alumnos realicen observaciones, tomen datos, grafiquen, analicen la información, etc. lográndose los mismos objetivos programáticos que con la práctica tradicional (Borjón-Apan y col. 2006), pero con una disminución significativa de los costos y del impacto ambiental. Es también muy importante señalar que además de las habilidades y destrezas en el laboratorio de química, se busca que el alumno adquiera valores y actitudes positivas hacia la conservación del medio ambiente, protección de la salud y uso racional de las sustancias químicas, todo lo cual va a ser de gran valor en su futura práctica docente.

### Principios de la práctica propuesta

El principio químico que sustenta esta propuesta es esencialmente el mismo que el de la práctica tradicional, es decir, promover un equilibrio de reparto del yodo molecular disuelto en ciclohexano con una solución de KI en agua. La figura 1 muestra los equilibrios entre las fases inmiscibles.



**Figura 1.** Equilibrios de acomplejamiento y reparto del I<sub>2</sub> entre las fases acuosa y orgánica.

Las constantes de equilibrio que describen al sistema son las siguientes:

$$K_p = \frac{(I_2)_O}{(I_2)_A} \quad (1) \quad K_f = \frac{(I_3^-)}{(I_2)_A (I^-)} \quad (2)$$

Los subíndices representan las fases orgánica (o) y acuosa (A), mientras que Kp y Ke son las constantes de reparto y de formación respectivamente. Los paréntesis expresan las concentraciones en molL<sup>-1</sup> de cada sustancia presente. El coeficiente de distribución (Cd) se calcula a partir del cociente de la sumatoria de las concentraciones de todas las formas químicas de yodo en la fase orgánica y de la sumatoria de las formas químicas de yodo en la fase acuosa:

$$Cd = \frac{(I_2)_o}{(I_2)_A + (I_3)} \quad (3)$$

Combinando las ecuaciones anteriores se puede deducir una expresión para el cálculo de Cd como una función de la concentración molar del ión yoduro libre:

$$Cd = \frac{\frac{(I_2)_o}{(I_2)_A}}{\frac{(I_2)_A + (I_3)}{(I_2)_A}} = \frac{Kp}{1 + Ke(I^-)}$$

Aplicando logaritmos decimales se tiene:

$$\log(Cd) = \log(Kp) - \log(1 + Ke[I^-]) \quad (4)$$

Si se trabaja a concentraciones de I<sup>-</sup> lo suficientemente altas para que el producto Ke(I<sup>-</sup>) produzca un valor que permita despreciar la suma de una unidad, la ecuación (4) se transforma en:

$$\log(Cd) = \log(Kp/Ke) - \log[I^-] \quad (5)$$

La representación gráfica del logaritmo del coeficiente de distribución contra el logaritmo de la concentración de yoduro libre, debe producir una línea recta de pendiente igual a -1 y con un intercepto que corresponda al logaritmo del cociente entre la constante de reparto y la de formación del complejo, lo que permite calcular Ke a partir de un valor conocido de Kp. Es importante acotar que se entiende por (I<sup>-</sup>)<sub>libre</sub>, la porción de la concentración de ión yoduro inicial que no se acompleja con el yodo molecular para formar el ión triyoduro.

De acuerdo con Dean (1975), Kp se deriva de las solubilidades del I<sub>2</sub> en los solventes utilizados. En este caso, la solubilidad en agua es de 0,336 g.L<sup>-1</sup>, mientras que en ciclohexano es de 2,719 g.100g<sup>-1</sup> lo que produce un valor de Kp de 80,9 (Dean 1975)

### Protocolo de la práctica propuesta.

Se toman seis viales de vidrio de 10 mL de capacidad con tapa y se agregan las alícuotas de KI 0,1 M, HCl 0,001 M y agua destilada que se señalan en el cuadro 1. Luego se prepara una solución de yodo en ciclohexano a una concentración de 1,6 mg.mL<sup>-1</sup> y se agrega a cada mezcla un volumen de 3 mL de esta solución. Los viales se tapan y después de agitar manualmente por 5 minutos, se dejan en reposo para que se separen las dos fases. Con una jeringa se extraen alícuotas de 2,5 mL de cada fase y se colocan en celdas de vidrio para medir las absorbancias en un espectrofotómetro, tomando como longitudes de onda de trabajo I<sub>fase orgánica</sub> = 525 nm y I<sub>fase acuosa</sub> = 352 nm.

**Cuadro 1:** Mezclas para el equilibrio  $I_{2(O)}/I_{2(a)}, I^-$ 

| Vial | Vol. KI 0,1 M (mL) | Vol. HCl 0,001 M (mL) | Vol. Agua (mL) | $(I^-)_{Inicial} \cdot 10^{-3}$ (molL <sup>-1</sup> ) |
|------|--------------------|-----------------------|----------------|-------------------------------------------------------|
| 1    | 1,00               | 1,00                  | 1,00           | 33,3                                                  |
| 2    | 0,50               | 1,00                  | 1,50           | 16,7                                                  |
| 3    | 0,25               | 1,00                  | 1,75           | 8,3                                                   |
| 4    | 0,10               | 1,00                  | 1,90           | 3,3                                                   |
| 5    | 0,05               | 1,00                  | 1,95           | 1,7                                                   |
| 6    | 0,00               | 1,00                  | 2,00           | 0,0                                                   |

Para calcular el valor de Cd es necesario conocer la absorbancia de la solución de  $I_2$  en ciclohexano ( $A_{yodo\ inicial}$ ), para ello se utiliza el vial 6 que no contiene KI. Midiendo la absorbancia en cada estado de equilibrio ( $A_{yodo\ en\ eq}$ ) se aplica la siguiente ecuación:

$$Cd = \frac{1}{\frac{A_{yodo\ inicial}}{A_{yodo\ eneq.}} - 1} \quad (6)$$

La cual se deduce de la siguiente forma:

La concentración total de yodo inicial se distribuye en yodo en las fases orgánica, acuosa y el ion triyoduro:  $(I_2)_{inicial} = (I_2)_o + (I_2)_a + (I_3^-)$ ; de tal forma que se pueden despejar la suma de las concentraciones de las formas de yodo en la capa acuosa en función al yodo inicial y al presente en la capa orgánica. Sabiendo además que de acuerdo a la Ley de Beer  $A_{yodo\ en\ eq.} = (I_2)_o \epsilon$  y que  $A_{yodo\ inicial} = (I_2)_{inicial} \epsilon$  se sustituye la absorbancia (A) en la ecuación 3 para derivar la ecuación 6.

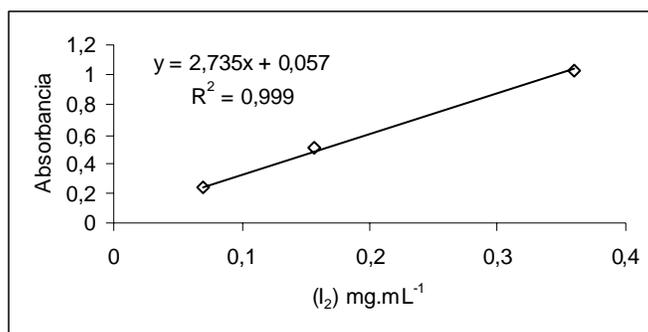
De esta forma se evitan las titulaciones de yodo en ambas fases. Por otro lado, para calcular la concentración molar del ión yoduro libre es necesario disponer de una curva de calibración basada en la absorción de radiación del  $I_3^-$  a la longitud de onda de 325 nm. Sin embargo, debido a que los alumnos aún no han cursado los objetivos correspondientes a la Ley de Beer-Lambert, es el profesor quien debe hacer la curva de calibración y suministrar a los alumnos la ecuación de regresión. Se recomienda el siguiente procedimiento:

En primer lugar se prepara una solución madre de yoduro de potasio saturada con yodo de la siguiente forma: en un vial de 10 mL se agregan 0,1 mL de KI 0,1 M más 1 mL de HCl 0,001 M y se completa hasta 3 mL con agua destilada. Se agregan 100 mg de yodo resublimado y se agita para disolver la mayor cantidad posible de  $I_2$  dejando un pequeño exceso no disuelto. De esta solución se toman alícuotas de 0,1; 0,08; 0,05 y 0,04 mL que se colocan en viales de 10 mL y se completa el volumen a 3 mL con agua destilada. Se mide la absorbancia de cada solución a la longitud de onda seleccionada y conociendo la solubilidad del yodo en agua y la  $K_e$  del ión triyoduro (Palmer y col. 1984), se determina la concentración de  $I_3^-$ , la cual se grafica contra la absorbancia.

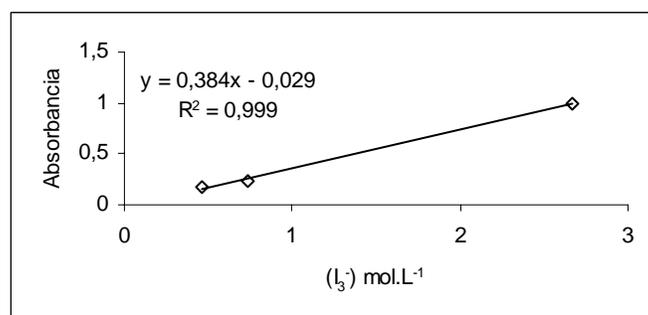
### Aplicación de la práctica propuesta:

#### 1. Curvas de calibración del yodo en el solvente orgánico y del triyoduro:

Es importante establecer la aplicabilidad de la espectrofotometría visible en la cuantificación tanto de yodo como de ión triyoduro en sus respectivos solventes, para ello se construyeron los espectros de absorción (figuras 2 y 3) que muestran para ambas especies absorciones máximas a las longitudes de onda señaladas previamente. Asimismo, tanto el  $I_2$  como el  $I_3^-$  cumplen con la ley de Beer-Lambert a sus respectivas  $I_{máxima}$  lo que establece una relación lineal entre la absorbancia y las concentraciones (figuras 4 y 5), por lo que se puede aplicar la técnica espectrofotométrica en el estudio del equilibrio de reparto del sistema  $I_2/I_3^-$ .



**Figura 4:** Curva de calibración de yodo en ciclohexano



**Figura 5.** Curva de calibración del ión triyoduro

#### 2. Cálculo de los valores del Coeficiente de Distribución y de las concentraciones del ión yoduro libre.

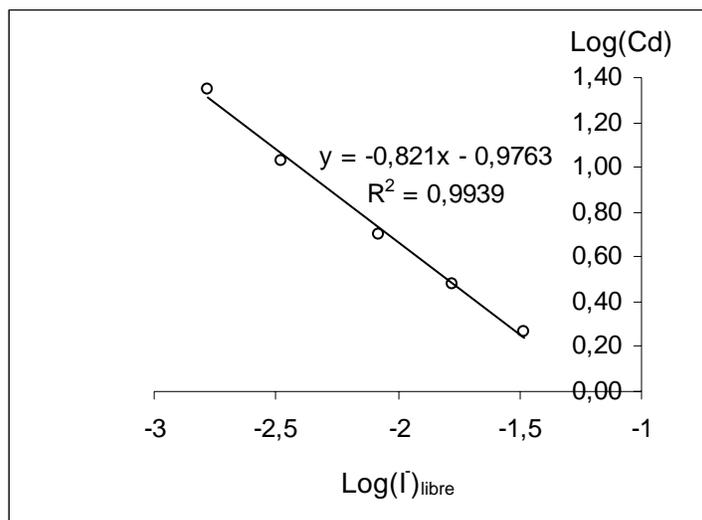
El cuadro 2 expone los resultados de las mediciones de absorbancia para el cálculo de Cd y  $(I)_{libre}$  en un experimento típico para el cual la absorbancia inicial de la solución de yodo fue de 0,5350. Los datos experimentales muestran que  $(I)_{libre}$  tiene valores muy cercanos a las concentraciones totales de yoduro inicialmente presentes, de modo tal que sería posible considerar que la concentración de ión yoduro libre es prácticamente igual a la inicial, lo que simplificaría aún más el trabajo evitando la medida de absorbancia de la solución acuosa.

**Cuadro 2.** Cálculo de Cd y (I<sup>-</sup>)<sub>libre</sub>

| Vial | Absorbancia I <sub>2</sub> capa orgánica | Cd    | Absorbancia I <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Fd | (I <sup>-</sup> ) <sub>inicial</sub> · 10 <sup>-2</sup> (mol.L <sup>-1</sup> ) | (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) · 10 <sup>-5</sup> (mol.L <sup>-1</sup> ) | (I <sup>-</sup> ) <sub>libre</sub> · 10 <sup>-2</sup> (mol.L <sup>-1</sup> ) |
|------|------------------------------------------|-------|-----------------------------------------|----|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 1    | 0,3476                                   | 1,85  | 0,4844                                  | 6  | 3,33                                                                           | 7,34                                                                     | 3,32                                                                         |
| 2    | 0,4007                                   | 2,98  | 0,2812                                  | 6  | 1,67                                                                           | 4,26                                                                     | 1,67                                                                         |
| 3    | 0,4463                                   | 5,03  | 0,2374                                  | 6  | 0,83                                                                           | 3,56                                                                     | 0,83                                                                         |
| 4    | 0,4891                                   | 10,66 | 0,5840                                  | 6  | 0,33                                                                           | 0,88                                                                     | 0,33                                                                         |
| 5    | 0,512                                    | 22,26 | 0,6250                                  | 1  | 0,17                                                                           | 1,58                                                                     | 0,17                                                                         |

Fue necesario en las 4 primeras soluciones aplicar un factor de dilución (Fd) la capa acuosa, a fin de obtener medidas de absorbancia donde el error fotométrico fuese lo más bajo posible. Al representar gráficamente el logaritmo de Cd frente al logaritmo de la concentración de ión yoduro se obtiene una línea recta (figura 6). Del cálculo de regresión se obtienen los siguientes valores:

Pendiente =  $-0,82 \pm 0,04$   
 Intercepto =  $-0,976 \pm 0,081$



**Figura 6.** Distribución del yodo en presencia de iones yoduro

**3. Determinación del valor de Ke y ajuste de los resultados al modelo matemático.**

De acuerdo con el modelo matemático propuesto en la ecuación (5), la representación gráfica debía producir una línea recta con pendiente igual a -1. Los resultados muestran un valor bastante cercano, que sugiere un ajuste razonable de los resultados al modelo. Del intercepto se obtiene el valor de Ke de la siguiente forma:

$$\text{Intercepto} = \log \frac{K_p}{K_f} = -0,976 \pm 0,24$$

conociendo que  $K_p = 80,9$  se tiene por despeje un valor de Ke igual a:  $K_f = K_p \cdot 10^{0,976} = 766 \pm 98$

Este resultado representa un intervalo que incluye al valor de 750 que se obtiene en la práctica tradicional y que se ha señalado en la literatura (Sakane, 2001; Agafonov y col. 2003).

#### **4. Comparación entre la práctica propuesta y la tradicional en términos de cantidad de reactivos utilizados y disposición de los productos finales.**

En la práctica tradicional se emplean 8 embudos de decantación de 100 mL donde se colocan 25 mL del solvente orgánico para hacer un total de 200 mL. Además se agregan 25 mL de una solución ácida de yoduro de potasio, lo que representan otros 200 mL. Las fases orgánica y acuosa son tituladas con tiosulfato de sodio lo que implica el uso de un reactivo adicional. En total, un grupo de 30 alumnos que trabajen por parejas deben consumir alrededor de 3 litros de solvente, que al final de la práctica son arrojados por los fregaderos del laboratorio junto con las fases acuosas con altos niveles de sodio, lo que contribuye al incremento de la contaminación de las aguas residuales. Además de que cada equipo de alumnos está expuesto a 200 mL de un solvente orgánico como cloroformo, diclorometano, etc. lo que podría resultar perjudicial para su salud.

En la actividad de laboratorio propuesta, los embudos de separación son sustituidos por viales con tapa de 10 mL, en los que se colocan 3 mL de ciclohexano para evitar el uso de solventes clorados, utilizándose un total de 15 mL del solvente. Como las mediciones son espectrofotométricas, no se requiere de tiosulfato para las valoraciones, ahorrándose el monto de dinero correspondiente a este reactivo, así como la presencia del sodio en las disoluciones.

El mismo grupo de 30 estudiantes formando 15 equipos sólo requiere de 225 mL en total, significando un ahorro de más del 90 %. Además, el solvente no se arroja por el desagüe, sino que por tratarse de un volumen pequeño, se purifica en un rotavapor de laboratorio a fin de recuperar hasta el 99 %, para ser utilizado en otras prácticas reduciendo al mínimo el gasto (Raygoza-Maceda y col. 2006). El residuo llevado a sequedad contiene yodo que también es recuperable. Con respecto a la capa acuosa, la acidez puede neutralizarse por adición de 1 g de carbonato de calcio y el contenido de yoduro de potasio del orden de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , es decir, menos de 100 mg por equipo de alumnos, es tan bajo que no representaría un grave problema de contaminación.

#### **Conclusiones**

El experimento propuesto en esta práctica a micro escala produce resultados semejantes a los de la práctica tradicional con un uso mucho menor de reactivos, los cuales pueden ser recuperados para su empleo por varios grupos de alumnos o tratados para reducir su impacto contaminante. El tiempo requerido para realizar el experimento es de menos de media hora, mientras que en la práctica tradicional se consumen hasta 4 horas para completar el experimento. En general se considera que esta actividad práctica a micro escala puede sustituir a la práctica tradicional con un considerable ahorro de tiempo, recursos, con un impacto muy bajo en el ambiente, más aún ahora cuando la formación del profesional en química debe ir acompañada de la creación de una conciencia ambientalista (Orozco y col. 2006).

#### **Referencias**

- Agafonov A. V.; Volkova T. V. y Vladimirov A. V. (2003). The concentration dependences of the stability constants of triiodide complexes in aqueous solutions of cyclodextrins, amylose, and glucose. *Russian Journal of Physical Chemistry* 77(1): 1784-1787
- Borjon-Apan, G. Gómez-Balderas, R. Aquino-Caballero, J. Cruz, G. y A. Sánchez (2006). Adaptación del trabajo experimental de electroquímica de macro a micro escala. In: *IV Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental Tomo III* pags. 419 a 425, Cáceres, España.
- Dean, J. (1975). *Chemical separation methods*. D. Van Nostrand Company. First Edition. New York.

- Orozco, C. Perez, A. y N. González (2006). Una motivación para el aprendizaje de la química en las enseñanzas técnicas: Su dimensión ambiental. In: *IV Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental Tomo III* pags. 483 a 491, Cáceres, España.
- Palmer, D., Ramete, R.W y R.E. Mesmer (1984). Triiodide ion formation equilibrium and activity coefficients in aqueous solution *Journal of Solution Chemistry*, 13(9):275-279
- Raygoza-Maceda, M.I., Delfin-Alcalá, I y R.M. Espinoza-Valdemar (2006). Cuantificación de los residuos generados en un laboratorio de enseñanza de análisis instrumental. In: *IV Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental Tomo III* pags. 503 a 507, Cáceres, España.
- Sakane, H, Mitsui, T., Tanida, H. y I. Watanabe (2001). XAFS analysis of triiodide ion in solutions *J. Synchrotron Rad.* 8, 674-676.
- Vladimirov A. V. y Volkova T. V. (2002). *The influence of amylose on the stability constants of triiodide complexes and the solubility of iodine in aqueous solutions.* 76 (12):1981-1984

### LOS AUTORES

#### **Armando Carrasquero-Durán**

Profesor de Química (UPEL), MSc en Gerencia (UBA), MSc en Ciencias del suelo (UCV), Doctor en Ciencias (UCV) Profesor de Análisis Instrumental UPEL-IPMAR  
Coordinador del Núcleo de Investigación en Didáctica de la Química Línea de Investigación: Actualmente dedicado al desarrollo de técnicas luminiscentes acopladas a cromatografía iónica para el análisis de metales pesados en agua. Desarrollo de prácticas de laboratorio para alumnos de pregrado en química  
*acarrasquero@hotmail.com*

#### **Arnoldo González**

Profesor de Química (UPEL), actualmente culmina maestría en química analítica en la Facultad de Ciencias, escuela de química UCV. Trabaja como profesor en el área de química analítica del IPMAR dictando las asignaturas de Química Analítica I y II y Análisis Instrumental.  
La línea de trabajo: Desarrollo de metodologías espectroscópicas para el análisis de germanio en carbones venezolanos.  
*arn79x@gmail.com*

#### **Irama Flores**

Profesor de química (UPEL), Técnico Superior en Química (IUT-Los Teques). Encargada del manejo de los equipos e instrumentación del laboratorio de investigación en química aplicada. Miembro del Núcleo de Investigación en Didáctica de la Química  
*raimafig@yahoo.com*

#### **Petra Beatriz Navas**

Ingeniero (UCV), MSc en Ciencias Agrícola. Profesora de las Cátedras de Química General y Tecnología de Cereales y Oleaginosas de la Facultad de Agronomía UCV. Trabaja en el desarrollo de metodologías para la enseñanza de los conceptos básicos de química y en el área de la química de la oxidación de los aceites y grasas vegetales. Es miembro invitado del Núcleo de Investigación en Didáctica de la Química.  
PPI nivel I  
*navasbeatriz@gmail.com*