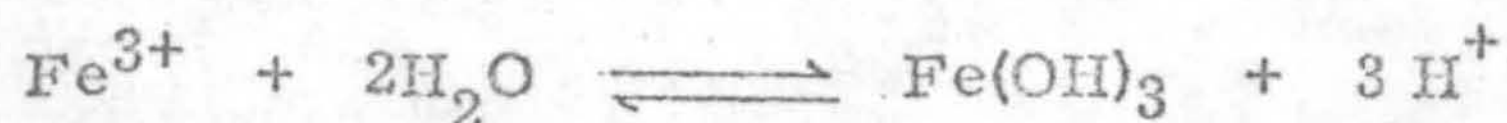


V. D I S C U S I O N

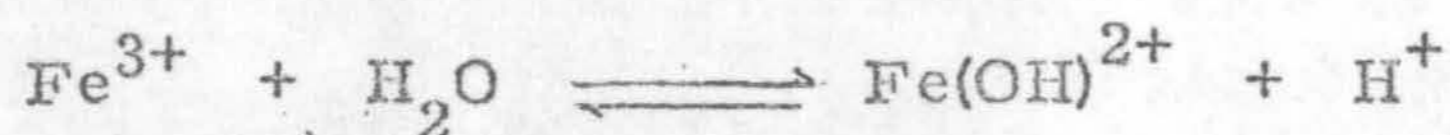
Cuando la solución de la muestra se hace en agua se presenta la siguiente reacción:



Por ésto es necesario disolver la muestra en un medio ácido para evitar así la formación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ coloidal o precipitado, además hay que tener en cuenta que la solubilidad de la sal aumenta a mayor acidez debido a la tendencia del ión SO_4^{2-} a combinarse con el ión H^+ , ya que aunque el ácido sulfúrico es considerado fuerte, la concentración de H^+ es más baja que la del ácido clorhídrico o la del ácido perclórico de su misma normalidad, debido a su segunda disociación cuya constante es $k_{d_2} = 3 \times 10^{-2}$ (21), ésta es también la razón para que el equilibrio de hidrólisis se alcance más rápidamente dentro de cierto rango de acidez.

Las muestras 6 y 7 que corresponden a valores de pH de 2,40 y 3,20 respectivamente se descartaron porque su comportamiento no obedece a lo que se espera, mostrando más bien que para valores de pH por encima de 2,10. Aunque no se forma el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ el equilibrio de hidrólisis se alcanza muy lentamente.

En una disolución de cualquier electrolito habrá un equilibrio entre iones libres y moléculas no disociadas, estas últimas pueden ser verdaderas moléculas o pares iónicos, luego la constante de equilibrio K debe escribirse en términos de las actividades de los iones o moléculas, siendo la actividad de cada especie igual a la concentración en moles por litro multiplicada por el coeficiente de actividad f ; para el caso de la reacción



$$K = \frac{a(\text{Fe(OH)}^{2+}) a(\text{H}^+)}{a(\text{Fe}^{3+})}$$

$$K = \frac{[\text{Fe(OH)}^{2+}] [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} \cdot \frac{f_{\text{Fe(OH)}^{2+}} f_{\text{H}^+}}{f_{\text{Fe}^{3+}}}$$

$$\frac{[\text{Fe(OH)}^{2+}] [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = k$$

Donde k no es realmente una constante, ya que se han despreciado los coeficientes de actividad.

P. Debye y E. Huckel desarrollaron a partir de 1923 una teoría para evaluar la constante K; en este caso constante de hidrólisis termodinámica, teniendo en cuenta los coeficientes de actividad; en un principio fue aplicada para soluciones de electrolitos fuertes, pero luego con

algunas consideraciones adicionales se extendió a todo tipo de electrolito (22).

Siendo la fuerza iónica $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$; donde C_i es la concentración en moles por litro de cada uno de los iones presentes en la solución y Z_i es la carga del ión, igual a 0,07 que es un valor pequeño se puede hacer uso de la relación $\log f_i = -AZ_i^2 \sqrt{\mu}$; donde A es una constante a una temperatura dada, en este caso $A = 0,51$ a 25°C (23) para calcular los coeficientes de actividad de todos los iones presentes en el equilibrio.

Los valores reportados en la bibliografía para la constante de hidrólisis termodinámica (K) del Fe^{3+} son todos medidos a partir del $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ y comparados con el valor obtenido a partir del $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ son muy distintos, sin embargo, esto no debe parecer extraño, ya que para otros iones por ejemplo para el Fe^{2+} se encuentran valores de K de hidrólisis a partir del $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ o del FeCl_2 y difieren mucho unos de otros (24).