
A. Titulación redox

1. Una pequeña muestra de catalizador (0.15 g) se disolvió en 30 mL de H_3PO_4 , 12 M, hasta su total disolución del sólido.
2. A la mezcla anterior se le adicionó una solución de 250 mL de agua que contenía 10 mL de H_2SO_4 .
3. La solución resultante se tituló con permanganato de potasio 0.05 N, hasta su cambio de coloración correspondiente. Se anotó el volumen gastado de KMnO_4 .
4. Se adicionó como indicador difenilamina (2 a 3 gotas).
5. Posteriormente se tituló con $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sal de Mohr), hasta su cambio de coloración correspondiente. Se anotó el volumen gastado de sal de Mohr.
6. El permanganato asegura la oxidación de los iones de vanadio tri y tetravalentes hacia vanadio pentavalente.
7. La segunda titulación permite la reducción del vanadio pentavalente a vanadio tetravalente.
8. El número promedio de oxidación del vanadio se calculó de la forma siguiente:

$$N_V = 5 - \frac{\text{Volumen gastado de KMnO}_4}{\text{Volumen gastado de sal de Mohr}} \quad (\text{A.1})$$

A.1. Preparación de soluciones

A.1.1. Solución de ácido fosfórico al 12 M

Se preparó una solución de 500 mL de H₃PO₄ (Productos Químicos Monterrey, 85% de pureza), realizando el siguiente cálculo:

$$M = \frac{n}{L} \quad (\text{A.2})$$

$$n = \frac{m}{PM} \quad (\text{A.3})$$

$$m = (\rho)(V) \quad (\text{A.4})$$

donde:

M = Concentración molar

n = Número de moles

L = Litro de solución

m = masa, gramos

V = Volumen, mL

ρ = Densidad, g/mL

Se sustituyó la ec. A.3 y A.4 en ec. A.2 y despejando "V":

$$V = \frac{(M)(PM)(L)}{\rho} \quad (\text{A.5})$$

Datos:

$$M = 12$$

$$L = 0.5$$

$$PM = 98 \text{ g/mol de H}_3\text{PO}_4$$

$$\rho = 1.68 \text{ g/mL de H}_3\text{PO}_4$$

Sustituyendo los valores correspondientes en la ec. (A.5) tenemos:

$$V = \frac{(12 \frac{\text{mol}}{\text{L}})(98 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.5\text{L})}{1680 \frac{\text{g}}{\text{L}}}$$

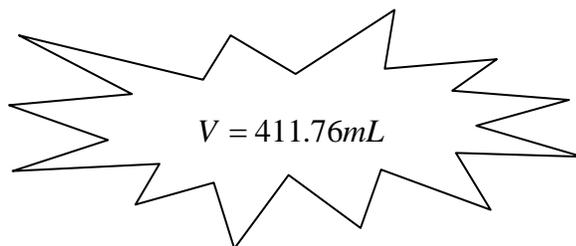
$$V = 0.35\text{L}$$

$$V = 350\text{mL}$$

Como el H_3PO_4 estaba al 85 % de pureza, entonces:

$$350 \text{ mL} \longrightarrow 85 \%$$

$$V \longrightarrow 100 \%$$


$$V = 411.76\text{mL}$$

A.1.2. Solución de permanganato de potasio al 0.05 N

1. Se peso aproximadamente la cantidad de KMnO_4 puro, sin preocuparnos de la exactitud de la pesada.
2. Se disolvió en agua destilada; calentando la solución hasta que hirviera y se mantuvo así de 15 a 20 min, evitando que la ebullición fuera tumultuosa (también se puede calentarse solo hasta cerca del punto de ebullición, pero en este caso, el calentamiento debe prolongarse durante 1 h).
3. En el primer caso del punto anterior, se dejó enfriar la solución y se filtro (puede ser en lana de vidrio muy fina, en asbesto purificado o, lo que es más cómodo, en un filtro de vidrio).
4. El filtrado se recibió en un matraz previamente lavado con mezcla crómica y después con agua destilada.
5. Finalmente la solución se puso en un frasco de color ámbar para evitar su degradación con cualquier tipo de luz.

Se preparó una solución de 100 mL de KMnO_4 , realizando el siguiente cálculo:

$$N = (M)(Valencia) \quad (A.6)$$

donde:

N = Concentración normal

Se sustituyó las ec. A.2, A.3 y A.4 en ec. A.6 y despejando “m”:

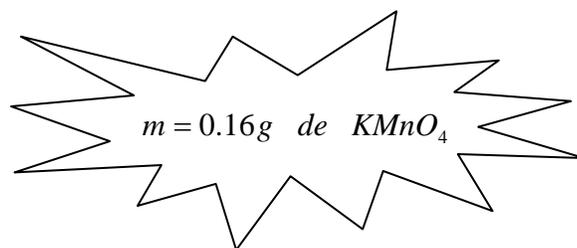
$$m = \frac{(N)(PM)(L)}{\text{Valencia}} \quad (\text{A.7})$$

Datos:

$$\begin{aligned} N &= 0.05 \\ PM &= 158 \text{ g/mol de KMnO}_4 \\ L &= 0.1 \\ \text{Valencia} &= 5 \text{ del KMnO}_4 \end{aligned}$$

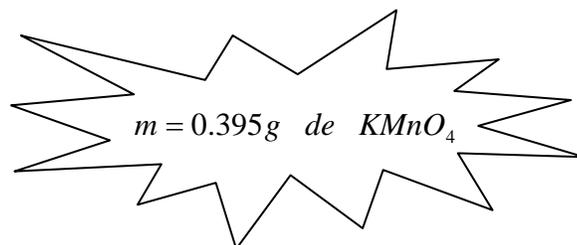
Se sustituyeron los valores correspondientes en la ec. A.7:

$$m = \frac{(0.05 \frac{\text{mol}}{\text{L}})(158 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.1\text{L})}{5}$$



$m = 0.16 \text{ g de KMnO}_4$

Para una solución de 250 mL:



$m = 0.395 \text{ g de KMnO}_4$

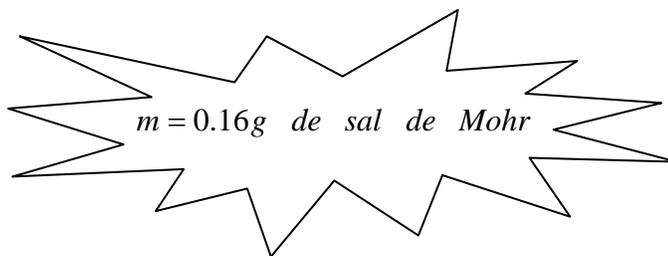
A.1.3. Solución de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (sal de Mohr) al 0.05 N

Se preparó una solución de 500 mL de sal de Mohr, realizando el siguiente cálculo:

$$\begin{aligned} N &= 0.05 \\ PM &= 392.14 \text{ g/mol de sal de Mohr} \\ L &= 0.5 \\ \text{Valencia} &= 1 \text{ de la sal de Mohr} \end{aligned}$$

Utilizando la ec. A.7 y sustituyendo valores, tenemos:

$$m = \frac{(0.05 \frac{\text{mol}}{L})(392.14 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.5L)}{1}$$


$$m = 0.16g \text{ de sal de Mohr}$$

Nota: A la solución preparada se le agregaron 3 mL de H_2SO_4 concentrado para evitar que precipitara.

A.1.4. Solución de difenilamina como indicador

La difenilamina no es soluble en agua, por lo cual el reactivo indicador se preparó haciendo una solución al 1% en H_2SO_4 concentrado; de la solución resultante se puso 5 a 7 gotas a la solución de sal ferrosa.

Por tanto, 1% se refiere a una solución preparada mediante la disolución de 1g de difenilamina en suficiente H_2SO_4 para dar 100 mL de la solución indicadora.

B. Fisisorción de nitrógeno

Este análisis se determinó en un equipo de adsorción volumétrica fabricado en la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP.

B.1. Acondicionamiento del equipo antes de los análisis.

1. Se realizó vacío a todas las líneas (10^{-2} Torr), mediante una bomba mecánica.
2. Para realizar un buen vacío en las líneas se colocó una criogénica y se abriendo válvula de alivio de la esfera de vacío.
3. Las presiones de vacío y de dosificación de N_2 (g) se realizaron por medio de un Baratron de 1-10 Torr y Baratron de 10-1000 Torr, las cuales cuentan con una válvula electroneumática que utiliza presiones de aire ente 80-100 psi.
4. Se cargó una esfera de 5 L con N_2 (g) con aproximadamente 700 u 800 Torr.
5. Se hicieron expansiones con N_2 (g) para determinar los volúmenes muertos de la sección de dosis (ver figura B.1). Con la ayuda de un Software llamado “EES”, Engineering Equatio Solver, se resolvieron las ecuaciones simultaneas que se obtuvieron en las expansiones. Dichas ecuaciones fueron:

“Resolución de los volúmenes muertos en el equipo (sección de dosis)”

$$\text{“P}_{B1_T1_B2_Cruz_T2} = 853.2 \text{ (Torr)”}$$

$$\text{“P}_{B1_T1_B2_T2_C1} = 618.2 \text{ (Torr)”}$$

$$\text{“P}_{B1_T1_B2_Cruz_T2_C1_Calib} = 507.1 \text{ (Torr)”}$$

$$V_{calib} = 13.9991 \text{ [cm}^3\text{]}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{"P}_{B1_T1_B2_Cruz_T2} * V_{B1_T1_B2_Cruz_T2} & = \\
 & P_{B1_T1_B2_Cruz_T2_C1} * (V_{B1_T1_B2_Cruz_T2} + V_{C1}) & \text{"} \\
 & \text{"P}_{B1_T1_B2_Cruz_T2_C1} * (V_{B1_T1_B2_Cruz_T2} + V_{C1}) & = \\
 & P_{B1_T1_B2_Cruz_T2_C1_Calib} * (V_{B1_T1_B2_Cruz_T2} + V_{C1} + \text{Calib}) & \text{"}
 \end{aligned}$$

Resultados:

$$V_P = 46.128 \text{ cm}^3 \text{ (B1, T1, B2, Cruz, T2)}$$

$$\sigma = \pm 0.134 \text{ (Desviación estandar)}$$

$$V_{C1} = 17.598 \text{ cm}^3$$

$$\sigma = \pm 0.043$$

$$V_{\text{Prom.}} = 25.735 \text{ cm}^3 \text{ (Cruz, T2)}$$

$$\sigma = \pm 0.024$$

$$V_{T1} = 5.655 \text{ cm}^3$$

$$\sigma = \pm 0.008$$

$$V_{B1} = 14.738 \text{ cm}^3$$

$$\sigma = \pm 0.024$$

$$V_{T2} = 5.679 \text{ cm}^3$$

$$\sigma = \pm 0.001$$

$$V_{\text{Cruz}} = 6.447 \text{ cm}^3$$

$$\sigma = \pm 0.006$$

$$V_{B2} = 13.609 \text{ cm}^3$$

$$\sigma = \pm 0.007$$

$$V_P \cong (V_{T1} + V_{B1} + V_{T2} + V_{\text{Cruz}} + V_{B2})$$

$$46.128 \text{ cm}^3 \cong (5.655 + 14.738 + 5.679 + 6.447 + 13.609) \text{ cm}^3$$

$$46.128 \text{ cm}^3 \cong 46.128 \text{ cm}^3$$

Por lo tanto, el volumen de dosis (V_d) que se usó para calcular el área de los materiales fue:

$$V_d = 46.128 \text{ cm}^3$$

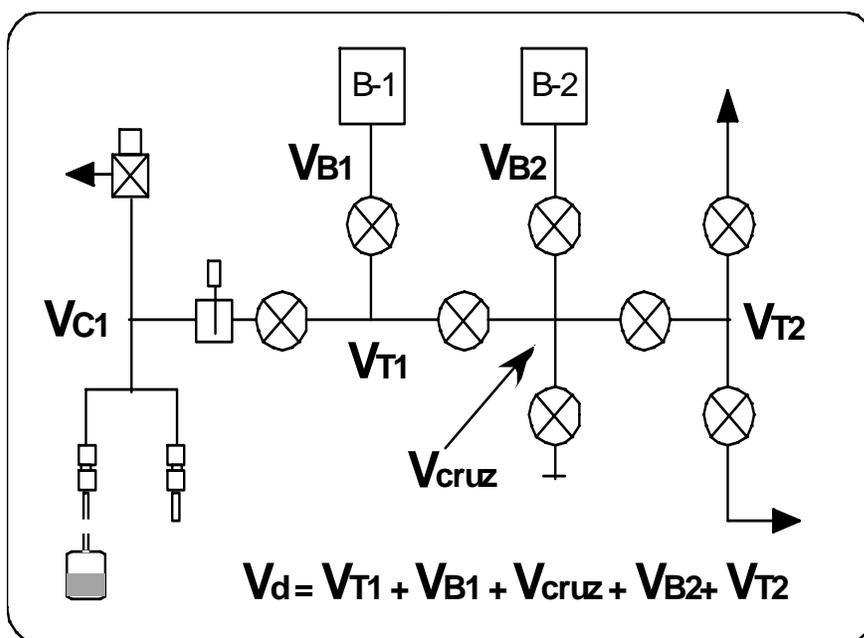


Figura B.1. Esquema de la sección de dosis.

B.2. Procedimiento para los análisis

1. Por diferencia de peso entre la celda vacía y con muestra se determinó el peso real de catalizador antes del análisis.
 2. Se le colocó un tapón de fibra de vidrio ala celda, se instaló en la sección de dosis y se le realizó vacío (10^{-2} Torr).
 3. La muestra fue pretratada a 200 °C en vacío durante 1 h.
 4. Se realizaron expansiones con N_2 (g) para determinar el volumen muerto de la celda con muestra, posteriormente se desgasificó.
 5. Se sumergió la celda con muestra en una criogénica con N_2 (l) a 77 K.
 6. Para la determinación del área especifica de los sólidos basta con tener pocos puntos de adsorción, por lo cual, se dosificaron 7 diferentes presiones de dosis de iban de 30 a 270 Torr aproximadamente. Anotando la presión de dosis y cuando este llegaba al equilibrio.
 7. Cabe mencionar que se debe abrir la válvula de la sección de dosis a la celda al momento de retirar la criogénica, debido a que el N_2 adsorbido sobre la superficie del sólido empieza ambientarse provocando su expansión, llevando a una presurización en la celda.
 8. Por diferencia de peso se determina el peso de la muestra al final del análisis.
 9. Los datos obtenidos en el análisis son capturados en un programa elaborado en EXCEL para calcular el área específica de los materiales estudiados.
-
-

C. Microcalorimetría

Al igual que el análisis del anexo B, la técnica para determinar acidez en los sólidos mediante la adsorción de NH_3 se realizó en un microcalorímetro fabricado en la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP.

C.1. Procedimiento para los análisis

1. Se determinó el peso real de la muestra por diferencia entre la celda vacía y con muestra antes del análisis.
 2. Se realizó vacío (10^{-2} Torr) a toda la línea de dosis junto con la celda de referencia y la celda con muestra.
 3. Cada muestra fue pretratada a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío durante 3 h, para después sumergir las celdas lentamente dentro calorímetro y se le agregó Níquel entre los espacios de la celda y las paredes de la unidad de calentamiento para mejorar la transferencia de calor, asimismo, se cubrió perfectamente el calorímetro para evitar disipación de calor.
 4. Se abrió el software de adquisición de datos (LABVIEW) para dejar estabilizar el equipo a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura del calorímetro) e iniciar el análisis.
 5. Las dosificaciones de NH_3 fueron desde 3 a 17 Torr aproximadamente, anotando la presión de equilibrio entre cada dosis, deteniendo la dosificación hasta que la presión de equilibrio sea $\frac{3}{4}$ del valor de la presión de dosis.
 6. Terminada la adsorción del NH_3 se dejó desorber dicho gas de la superficie del sólido.
-
-

7. Se realizaron expansiones con N_2 (g) para determinar el volumen muerto de la celda con muestra, posteriormente se desgasificó.
8. Por diferencia de peso se determinó el peso de la muestra al final del análisis.
9. Los datos obtenidos en el análisis fueron capturados en un programa elaborado en EXCEL para calcular la diferencial de calor de los sólidos estudiados.