



10  
24

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA

FACULTAD DE QUIMICA

REACCION DEL ELECTRON HIDRATADO PRODUCIDO  
POR RADIACION GAMMA, CON ACIDOS  
CARBOXILICOS NO DISOCIADOS EN MEDIO  
ACUOSO.

T E S I S  
Que para obtener el Titulo de  
Q U I M I C O  
p r e s e n t a  
ESTHER CASTRO GALVAN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

México, D.F.

1991



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## CONTENIDO

	Página
RESUMEN	3
<b>CAPITULO I. RADIACION IONIZANTE.</b>	
1.1 Generalidades sobre la radiación ionizante.	4
1.2 Fuentes radiactivas.	5
1.3 Interacción de la radiación con el agua.	7
1.4 Rendimiento de los productos primarios de la radiólisis del agua.	9
<b>CAPITULO II. EL ELECTRON HIDRATADO.</b>	
2.1 Propiedades fisicoquímicas.	12
2.2 Interacción con la materia.	15
2.3 Consideraciones de algunas reacciones con el electrón hidratado.	18
<b>CAPITULO III. METODOS CINETICOS PARA LA EVALUACION DE VELOCIDADES DE REACCION.</b>	
3.1 Introducción	20
3.1.1 Métodos de mezclado rápido	23
3.1.2 Métodos de relajación	24

3.1.3 Fotólisis instantánea y radiólisis de pulso	25
3.2 Ecuaciones cinéticas	27
3.2.1 Reacciones de segundo orden bimoleculares	27
3.2.2 Reacciones concurrentes de primer y segundo orden	29
3.3 Cinética por competencia	31
3.4 Radiólisis de ácidos carboxílicos	34

#### CAPITULO IV. PARTE EXPERIMENTAL.

4.1 Material de vidrio	35
4.2 Purificación del agua	35
4.3 Reactivos	36
4.4 Preparación de muestras	36
4.5 Irradiación de muestras	38
4.6 Análisis	39
4.7 Dosimetría	39
4.8 Simulaciones por computadora	39

#### CAPITULO V RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

5.1 Acido Málico	45
5.2 Acido Aconítico	49
5.3 Acido Cloroacético	54

CAPITULO VI. CONCLUSIONES	58
---------------------------	----

BIBLIOGRAFIA	60
--------------	----

## RESUMEN

La estimación de las constantes relativas de la reacción del electrón hidratado con ácidos carboxílicos no disociados son los objetivos principales de este trabajo. El estudio se realizó con tres ácidos carboxílicos que fueron, el ácido málico, cloroacético y trans-aconítico. Los ácidos se irradiaron con rayos gamma, mediante una fuente de  $^{60}\text{Co}$ . La  $k$  (constante de velocidad) se estimó por la producción de hidrógeno molecular, para el caso del ácido aconítico y cloroacético, y se extrajo de la solución irradiada mediante una bomba Toepler inyectándola en un cromatógrafo de gases. Para cada solución de cada uno de los ácidos y considerando a los sistemas en estado de equilibrio, se pudo establecer una ecuación que permitió calcular las constantes de velocidad relativas. Es importante señalar que existe poca información de constantes de velocidad de ácidos carboxílicos no disociados en medio acuoso, con especies tales como el electrón hidratado, debido a que se pensaba que eran muy poco reactivos frente a esta especie, mediante este trabajo se obtuvo información que conduce a conclusiones totalmente diferentes. Se trabajó con un sistema como el ácido málico cuya constante de velocidad con el electrón hidratado se determinó mediante otras técnicas. Los resultados obtenidos se compararon con los conocidos, con lo cual se probó que la técnica y consideraciones hechas se podían utilizar con confiabilidad y reproducibilidad; después se trabajó con dos sistemas de los cuales no se tenía información de este tipo. Como el ácido cloroacético y el ácido trans-aconítico.

CAPITULO I  
RADIACION IONIZANTE

1.1 GENERALIDADES SOBRE LA RADIACION IONIZANTE

La Química de Radiaciones estudia los efectos químicos que produce la radiación ionizante en la materia. La radiación electromagnética : rayos X y  $\gamma$ , iones positivos (protones y partículas  $\alpha$ ) electrones (que incluyen partículas  $\beta$ ), y neutrones, es llamada radiación ionizante ó de alta energía. Cada especie posee un estilo diferente de interaccionar con la materia. Durante el periodo anterior a la segunda Guerra Mundial los progresos en la Química de Radiaciones fueron muy pocos, no fue sino hasta que se produjo el primer reactor nuclear cuando esta rama de la química tuvo un gran avance pues produjo la necesidad de obtener información acerca del efecto de la radiación sobre diferentes materiales, así como también conocer los efectos producidos en sistemas vivos.

Los rayos X y gamma al interaccionar con la materia producen tres efectos : fotoeléctrico, Compton y formación de pares. En forma general podemos establecer que la radiación ionizante produce cambios químicos observables en la materia pues reacciona con los electrones del átomo del material, mediante los efectos anteriormente mencionados, formando a su paso iones y especies excitadas.

Si las partículas no poseen una energía suficiente solo provocan que los electrones de los átomos o moléculas que atraviesan pasen a un estado de mayor energía, sufriendo una excitación.

Las moléculas cuyos átomos se excitan o ionizan se pueden descomponer o reaccionar y dan lugar a un cambio químico, mediante la formación de especies como radicales libres o iones y moléculas más pequeñas.

## **1.2 Fuentes Radiactivas.**

En la literatura existen diferentes formas de clasificar las fuentes radiactivas, ya sea por su naturaleza, por el tipo de radiación que emiten o por su efectividad, pero tratando de sintetizar hablaremos de ellas como isotópicas y mecánicas.

### **1.2.1 Fuentes isotópicas.**

Este tipo de fuentes se refieren tanto a los radioisótopos naturales como a los artificiales.

En la Tabla I se muestran algunos radioisótopos usados como fuentes.

### **1.2.2 Fuentes Mecánicas.**

De este tipo podemos citar como ejemplos más importantes y comunmente utilizados : a la más sencilla que fue el tubo de rayos X, a la fuente más importante de la radiación de pulso que es el acelerador lineal de partículas, al acelerador de Van de Graaff que sirve como inyector para los aceleradores lineales y circulares y

a los aceleradores llamados febetrones por mencionar algunos; consultando literatura especializada se puede tener mayor información (Hammes, p.464-477, 1974).

TABLA I\*  
RADIOISOTOPOS MAS COMUNES UTILIZADOS COMO FUENTES.

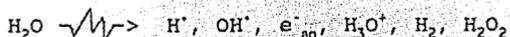
Fuente	T1/2 (Años)	Tipo de radiación	Energía (MeV)
<sup>60</sup> Co	5.27	$\beta$	0.314
		$\gamma$	1.332
		$\gamma$	1.173
<sup>137</sup> Cs	30	$\beta$	0.52
		$\gamma$	0.662
<sup>90</sup> Sr	28	$\beta$	0.544
<sup>32</sup> P	14.22 (días)	$\beta$	1.710
<sup>3</sup> H	12.43	$\beta$	0.018
<sup>222</sup> Rn	3.83 (días)	$\alpha$	5.49
<sup>226</sup> Ra	1620	$\alpha$	4.777
<sup>210</sup> Po	138 (días)	$\alpha$	5.304

\*Tabla tomada de Gordon, 1973.

### 1.3 Interacción de la radiación con el agua.

El estudio de la Química de Radiaciones, en particular la descomposición del agua inducida por radiación ionizante se ha hecho desde hace mucho tiempo (1913). En años recientes se ha profundizado más en la Química de Radiaciones del agua y sistemas acuosos, presumiblemente por el descubrimiento del electrón hidratado y por la determinación de constantes de velocidad absoluta de muchas reacciones inducidas por radiación. Estos reactivos involucran la participación de productos radiolíticos de vida corta.

Se encontró que el agua se descompone produciendo especies muy reactivas tales como el  $H^{\cdot}$ ,  $OH^{\cdot}$  y el  $e_{aq}^{-}$  (electrón hidratado), así como productos moleculares : hidrógeno, y peróxido de hidrógeno. Una simplificación de este proceso se expresa de la siguiente forma:



Estas especies se encuentran presentes en ausencia de solutos y a pH neutro.

El proceso en general de la radiólisis del agua puede dividirse en tres etapas.

#### I. Física.

Consiste en la interacción de la radiación con las moléculas del agua, su duración es del orden de  $10^{-15}$  seg o menos.

La radiación incidente produce, directa o indirectamente, la ionización del agua,



así también la excitación,



## II. Fisicoquímica.

En este proceso se establece el equilibrio térmico en el sistema. Su duración es del orden de  $10^{-11}$  seg o menos. Los electrones expulsados en la ionización son termalizados e hidratados:

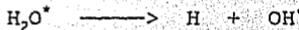


Los iones  $\text{H}_2\text{O}^+$  bajo una reacción de transferencia protónica con una molécula de agua vecina produce:



y el  $\text{H}_3\text{O}^+$  puede ser hidratado.

La disociación de las moléculas de agua excitadas da átomos de hidrógeno y radicales hidroxilo.



También da un bajo rendimiento de electrones hidratados y eventualmente hidrógeno molecular. La contribución de las moléculas

de agua excitadas a la formación de radicales libres como productos primarios en la radiólisis del agua es de menor importancia en comparación con el proceso de ionización.

### III. Química.

Consiste en la difusión desde los puntos de origen y la reacción química de las especies primarias ( $e^-_{aq}$ , OH,  $H_3O^+$  y H), originando el establecimiento del equilibrio químico.

Empieza en los cúmulos cerca de  $10^{-11}$  seg después del paso de la radiación y cerca de  $10^{-10}$  seg en el resto de la solución. En la tabla II se presentan las reacciones químicas más importantes de las especies primarias en agua.

#### 1.4 Rendimientos de los productos primarios de la radiólisis del agua.

Los rendimientos primarios de los productos de la radiólisis del agua se expresan usualmente de la siguiente forma:  $G_{e^-_{aq}}$ ,  $G_H$ ,  $G_{OH}$ ,  $G_{HO_2}$ ,  $G_{H_2}$  Y  $G_{H_2O_2}$ ; en términos del electrón hidratado, del átomo de hidrógeno, los radicales OH y  $HO_2$ , y las moléculas  $H_2$  y  $H_2O_2$  formadas al absorber 100 eV.

TABLA II.\*

REACCIONES DE LOS RADICALES LIBRES EN EL AGUA IRRADIADA.

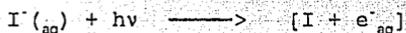
Reacción	pH	Constante de velocidad (M <sup>-1</sup> seg <sup>-1</sup> )
$e^-_{aq} + e^-_{aq} \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	13.3 10-13	$5.5 \times 10^9$ $5 \times 10^9$
$e^-_{aq} + H \xrightarrow{H_2O} H_2 + OH^-$	11 10.5 10.9	$6 \times 10^9$ $2.5 \times 10^{10}$ $3 \times 10^{10}$
$e^-_{aq} + OH \longrightarrow OH^-$	11	$3.0 \times 10^{10}$
$e^-_{aq} + O^- \longrightarrow 2OH^-$	13	$2.2 \times 10^{10}$
$e^-_{aq} + H_3O^+ \longrightarrow H^+ + H_2O$	2.1-4.3 4-5	$2.06 \times 10^{10}$ $2.36 \times 10^{10}$
$e^-_{aq} + H_2O_2 \longrightarrow \cdot OH + OH^-$	7 11	$1.23 \times 10^{10}$ $1.36 \times 10^{10}$
$e^-_{aq} + HO_2 \longrightarrow O^- + OH$	13	$3.5 \times 10^9$
$e^-_{aq} + H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$	8.3-9.0	16
$H^+ + H^+ \longrightarrow H_2$	0.2-0.8N (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 2.1 3	$1.5 \times 10^{10}$ $1.0 \times 10^{10}$ $7.75 \times 10^{10}$
$H^+ + \cdot OH \longrightarrow H_2O$	0.4-3	$3.2 \times 10^{10}$
$H^+ + OH^- \longrightarrow e^-_{aq}$	11.5 11-13	$1.8 \times 10^7$ $2.2 \times 10^7$

Reacción	pH	Constante de velocidad (M <sup>-1</sup> seg <sup>-1</sup> )
$H^{\cdot} + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + OH^{\cdot}$	ácido	$5 \times 10^7$
	0.4-3	$1.6 \times 10^8$
	2	$9 \times 10^7$
$^{\cdot}OH + ^{\cdot}OH \longrightarrow H_2O_2$	0.4-3	$6 \times 10^9$
	7	$4 \times 10^9$
$O^{\cdot-} + O^{\cdot-} \longrightarrow O_2^{\cdot-}$ $\longrightarrow HO_2^{\cdot} + OH^{\cdot}$	13	$1 \times 10^9$
	-	$3.6 \times 10^8$
$^{\cdot}OH + OH^{\cdot} \longrightarrow O^{\cdot-} + H_2O$	-	$3.6 \times 10^8$
$^{\cdot}OH + H_2O_2 \longrightarrow HO^{\cdot} + H_2O$	7	$4.5 \times 10^7$
	0.4-3	$1.2 \times 10^7$
$O^{\cdot-} + HO_2^{\cdot} \longrightarrow O_2^{\cdot-} + OH^{\cdot}$	13	$7 \times 10^8$
	13	$2.74 \times 10^8$
$^{\cdot}OH + H_2 \longrightarrow H^{\cdot} + H_2O$	7	$6 \times 10^7$
	7	$4.5 \times 10^7$
$O^{\cdot-} + H_2 \longrightarrow H^{\cdot} + OH^{\cdot}$	-	$14.3 \times 10^{10}$
	-	$15 \times 10^{10}$

Draganić y Draganić, 1971.

### 2.1 Propiedades Fisicoquímicas.

Podemos considerar al electrón hidratado ( $e^-_{aq}$ ) como un electrón rodeado por un número pequeño de moléculas de agua orientadas (como consecuencia de la presencia del electrón) y se comportan en algunos casos como un anión cargado de la misma forma que un ion ioduro, por ejemplo. También se ha encontrado que el electrón hidratado se forma como una especie transitoria cuando los metales alcalinos se disuelven en agua y en un cátodo cuando soluciones acuosas diluidas son electrolizadas (Fox., 1958); y por fotólisis de una gran variedad de iones inorgánicos y compuestos orgánicos en solventes polares tales como el agua, por ejemplo :



El electrón hidratado presenta una intensa banda de absorción, en la región visible del espectro Fig. 2.1; esta banda se encontró en agua deaerada e irradiada utilizando radiólisis de pulso. Absorbe a 700 nm de longitud y es similar a la conocida del electrón solvatado del amoníaco líquido (Hammes, 1974).

El tiempo de vida media del electrón hidratado en agua es del orden de  $10^{-5}$  seg. Tiene un radio de aproximadamente  $5 \text{ \AA}$ , una esfera con este radio puede acomodar cerca de diez moléculas de agua, por ello se dice que el electrón es "compartido" por diez moléculas de agua.

Es una especie altamente reductora y como tal presenta un potencial de reducción estándar de  $-2.9 \text{ V}$ . Reacciona con muchas especies que poseen potenciales de reducción positivos.

El potencial redox estándar ( $E^\circ$ ) del  $e^-_{\text{aq}}$  se calculó utilizando el siguiente ciclo:



En la Tabla III se da una lista de las propiedades fisicoquímicas del electrón hidratado.

TABLA III\*

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL  $e^-_{aq}$  EN SOLUCION ACUOSA.

Propiedad	$e^-_{aq}$
Máximo de absorción (nm).	720
Coefficiente de extinción, $\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	19000
	(720 nm)
Carga	-1
Radio (cm X 10 <sup>8</sup> )	2.5 < r < 3.0
Rendimiento primario (moléculas/100 eV),	2.6
pH 7	4.90
Coefficiente de difusión (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> X 10 <sup>5</sup> )	190
Conductividad equivalente (mho cm <sup>2</sup> )	1.8
Movilidad (cm <sup>2</sup> v <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> X 10 <sup>3</sup> )	-2.77
Potencial de reducción (V)	-2.6
	-2.9
	-2.8
Afinidad electrónica (eV)	276
$\Delta G^{\circ}_f$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	277
	-157
$\Delta H^{\circ}_f$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	277
	-136.4 <sup>m</sup>
	-153

Propiedad	$e^-_{aq}$
$S^{\circ}_{298}$ ( J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	13
	65
	69.8 <sup>m</sup>
$\Delta G$ (hidratación) (KJ mol <sup>-1</sup> )	-156
$\Delta H$ (hidratación) (KJ mol <sup>-1</sup> )	-159
	-167
	-142 <sup>m</sup>
$\Delta S$ (hidratación) (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	-7.9
	49 <sup>m</sup>

<sup>m</sup>Valores basados para  $H^+_{aq}$ :  $H^{\circ}_f = 413 \text{ KJmol}^{-1}$

\*Tabla tomada de Buxton y col., 1988.

## 2.2 Interacción con la materia.

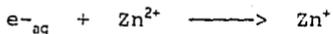
La forma de interacción del electrón hidratado con la materia se puede representar de una forma general como un proceso de transferencia electrónica:



donde n es la carga del soluto que puede ser un entero positivo, negativo o cero y S es un átomo o una molécula poliatómica.

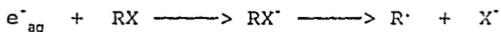
Reacciona rápidamente con "atrapadores" de electrones, como oxígeno, peróxido de hidrógeno, óxido nitroso, dióxido de carbono, el ion hidrógeno, acetona etc.

También es capaz de reaccionar con iones metálicos, por ejemplo:



el ion monovalente que se forma es inestable y hay una reoxidación para obtener el ion metálico. Este hecho confirma que el  $e^-_{aq}$  es un agente reductor efectivo. (Scholes y Simić, 1963.)

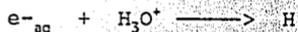
El electrón hidratado actúa como nucleófilo en reacciones con moléculas orgánicas, y su reactividad aumenta con las moléculas que poseen buenos grupos salientes y que por ejemplo se encuentran adyacentes al doble enlace de un alqueno o unidos a un anillo aromático. Se ha observado un incremento en la reactividad cuando las moléculas orgánicas contienen halogenuros como substitutos, en este caso se forma un ion negativo e inmediatamente después se elimina el ion halogenuro.



Existen en la literatura un gran número de constantes de velocidad para reacciones del electrón hidratado con numerosos compuestos (Draganić y Draganić, 1971.), esto nos da idea de la gran reactividad; se conocen también reacciones con iones metálicos y complejos, (Hammes, 1974).

En algunos casos, la reacción con el metal produce especies de menor valencia poco comunes y que no se conocen por otros métodos de investigación en solución acuosa.

En medio ácido, el electrón hidratado reacciona para producir átomos de hidrógeno cuya constante de velocidad es de  $2.6 \pm 0.24 \times 10^{16} \text{ L M}^{-1} \text{ S}^{-1}$  (Gordon, et.al., 1963).



Esta misma reacción puede ocurrir con otros iones capaces de donar protones, p. ej. :



La reacción involucra la transferencia de un protón del ácido a una molécula de agua vecina al electrón hidratado, el cual reacciona entonces con el protón.

El hidrógeno atómico se puede convertir en electrón hidratado en un medio alcalino:



Esta reacción se ha llevado a cabo en reacciones de átomos de hidrógeno obtenidos a través de la radiación de soluciones alcalinas de ácido cloroacético (Jatner y Rabani, 1962).

El electrón puede reaccionar con compuestos orgánicos para dar hidrógeno molecular. Por ejemplo, en una solución acuosa de etanol, (Hayon y Allen, 1961).



Calculando su constante de velocidad se encontró que era  $105 - \text{moles dm}^{-3} \text{ seg}^{-1}$ .

### 2.3 Consideraciones generales de algunas reacciones con el electrón hidratado.

El análisis de los datos sobre constantes de velocidad proporciona algunos comentarios generales sobre la reacción del  $e_{aq}^-$  con diferentes clases de compuestos.

a. Los iones positivos inorgánicos son más reactivos que los respectivos negativos, y una alta carga implica un aumento en la constante de velocidad.

b. Los ácidos orgánicos reaccionan más rápidamente cuando no están disociados; el alto grado de disociación, disminuye la constante de velocidad para la reacción con el electrón hidratado (p. ej. oxálico, fórmico y ácido acético).

c. Los grupos reactivos en compuestos alifáticos son C-Cl, C=O, C=S y S-S.

d. Los compuestos aromáticos (benceno y fenol) reaccionan lentamente, pero algunos de sus derivados (tales como nitro benceno, benzonitrilo y el ion benzoato) pueden reaccionar rápidamente.

Los derivados de compuestos aromáticos, muestran una alta reactividad cuando el carácter del anillo es más positivo (las más pronunciadas son las propiedades electrofílicas del anillo).

e. Algunos compuestos de interés para la radiobiología (purina, cistamina y timina) son muy reactivos, pero otros como los aminoácidos, no.

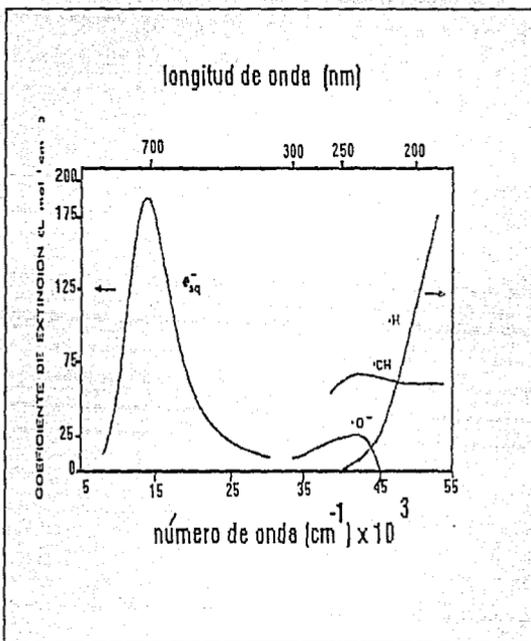


Fig. 2.1

Espectro de absorción óptica para el  $e_{aq}^-$ ,  $\text{OH}$ , y  $\text{O}^-$ . Figura tomada de Buxton y col, 1988.

CAPITULO III

METODOS CINETICOS PARA LA EVALUACION  
DE VELOCIDADES DE REACCION.

### 3.1 Introducción.

La velocidad de las reacciones químicas constituye una parte del estudio de la cinética química. La velocidad de una reacción depende de la temperatura, la presión y la concentración de las especies implicadas.

En el curso de una reacción química, las concentraciones de todas las especies presentes varían con el tiempo, cambiando así las propiedades del sistema. La velocidad de la reacción se calcula midiendo el valor de cualquier propiedad adecuada que pueda relacionarse con la composición del sistema como una función del tiempo.

La velocidad o "rapidez" de una reacción química se puede determinar de distintas formas. En algunos casos es conveniente medir la concentración  $x$  de un producto de reacción a diversos tiempos, en la curva (a) de la Figura 3.1 podemos observar como puede variar la concentración con el tiempo. La velocidad en un instante puede deducirse de la pendiente  $dx/dt$  a la curva en el punto que corresponde a dicho instante.

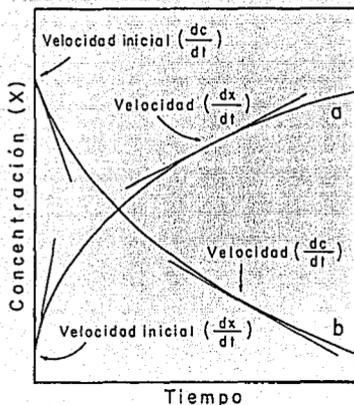


Figura 3.1

Las velocidades de reacción son proporcionales a las concentraciones de los reactivos elevados a una potencia; en tales casos es conveniente hablar de orden de una reacción. En general podemos decir que si la velocidad de una reacción es proporcional a la potencia ( $\alpha$ ) de la concentración de un reactivo A, a la potencia ( $\beta$ ) de la concentración de B, etc; entonces:

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

La constante k se denomina constante de velocidad de la reacción. Es numéricamente igual a la velocidad cuando las concentraciones de los reactivos son la unidad.

Se dice que es de orden ( $\alpha$ ) respecto a A, de orden ( $\beta$ ) respecto a B; y así sucesivamente. El orden total de la reacción (n) será:

$$n = \alpha + \beta + \dots$$

El orden de reacción es una magnitud experimental, que depende únicamente de la forma en que la velocidad se relaciona con la concentración.

Para reacciones muy rápidas, como es generalmente el caso de las reacciones inducidas por la radiación se requieren evaluar estas constantes (k) por métodos especiales. Así durante la década pasada ha sido común el uso de técnicas de reacciones muy rápidas para estudiar mecanismos de reacciones.

El desarrollo en cinética química se debe al gran mejoramiento en instrumentación; los instrumentos electrónicos modernos proveen un amplio intervalo de sensibilidad y tiempo de resolución.

En soluciones líquidas se pueden estudiar reacciones químicas que involucren transferencia electrónica o protonica, sustitución de ligandos, enlaces de hidrógeno, solvatación, etc.

Procesos más complejos tales como la catálisis enzimática y ácido-base de reacciones orgánicas se pueden estudiar en términos de sus pasos elementales (Clayton, 1980).

La determinación de constantes de velocidad absoluta de reacciones inducidas por radiación, específicamente la radiólisis del agua y de diferentes sistemas acuosos contribuyó al establecimiento de los mecanismos de reacción, de las especies reactivas producidas en ausencia y presencia de solutos.

Solamente con técnicas especiales es posible conocer totalmente un proceso químico que se lleva a cabo a velocidades muy rápidas; al principio este tipo de técnicas se enfrentaron a dos dificultades : a) la iniciación de la reacción y b) el tiempo en el cual la reacción se puede observar. Para resolver estos problemas se crearon diferentes técnicas, de las que se mencionan y describen someramente algunas.

### 3.1.1 Métodos de mezclado rápido.

Estos métodos son de los más antiguos y más usados. Ahora se ha conseguido iniciar las reacciones en milisegundos como una rutina. En este método se sigue el curso de la reacción, se detiene y se observan los cambios en la concentración, cuando se alcanza el equilibrio. Los métodos más utilizados para determinar los cambios de concentración son los métodos ópticos, por ser específicos y sensibles.

### 3.1.2 Métodos de relajación.

Los sistemas en equilibrio o en estado de equilibrio se alteran rápidamente cambiando parámetros externos, tales como la presión, temperatura, intensidad de un campo eléctrico, etc. Las determinaciones del tiempo en el cual el sistema se reequilibra proporciona una medida de la cinética de la reacción química que ocurre en el sistema. El tiempo de resolución se determina solamente por la rapidez con la que se aplica esta alteración. Este método tiene un intervalo de determinación de 1 seg a menos de  $10^{-10}$ seg.

Las técnicas de alteración, incluyen el método de variación de temperatura, de presión y los pulsos eléctricos. Los métodos de detección son específicos y sensibles; espectrometría de absorción y fluorescencia, polarimetría y determinación de conductividad.

Este tipo de técnicas puede utilizar dos diferentes tipos de procedimientos experimentales para estudiar la química de relajación. El primero implica una alteración simple de un sistema químico en el equilibrio mediante un cambio repentino de un

parámetro externo tal como la temperatura, presión, concentración, etc.; se conocen como métodos transitorios o métodos de cambios bruscos.

La segunda clase se conoce como métodos estacionarios. Aquí el sistema químico se somete a una fuerza oscilante o a una alteración oscilante, tal como la variación del sonido que produce fluctuaciones de la temperatura y presión en la solución.

La interacción entre la función de fuerza y el sistema químico conduce a una oscilación en la posición del equilibrio químico, con una fase retardada que depende de la relación entre el tiempo de relajación química y la frecuencia de la función de fuerza.

### 3.1.3 Fotólisis instantánea y radiólisis de pulso.

La base de estas dos técnicas es la absorción de energía de un sistema por medio de radiación, cuantos de luz o partículas aceleradas. Con estas técnicas, la rápida absorción de energía sirve para producir concentraciones elevadas de especies muy reactivas (moléculas excitadas o radicales libres) generalmente alejadas del estado de equilibrio.

En la radiólisis de pulso la excitación y la ionización por impacto electrónico con un pulso corto altamente energético reemplaza el proceso de fotoexcitación en la fotólisis instantánea y las alteraciones externas son del orden de nanoseg a microseg, utilizando pulsos de radiación ionizante, usualmente electrones, de una intensidad suficientemente alta para producir una concentración instantánea de especies transitorias bastante alta para ser observable. La detección de las especies transitorias va acompañada

de la rápida detección óptica, con un tiempo de resolución de 1  $\mu$ seg en las regiones del ultravioleta y del visible en la región del espectro. También se utilizan determinaciones en la región del infrarrojo; se pueden usar otras técnicas de detección, tales como la conductimetría y la absorción ESR (resonancia de espín del electrón).

Las especies en equilibrio se pueden estudiar directamente, o las moléculas inestables se utilizan para iniciar las reacciones. El rápido incremento en la tecnología láser ha impulsado esta área, generando alteraciones rápidas y siguiendo el curso de las reacciones.

La identificación de intermediarios de vida-corta y de reacciones elementales en las cuales ellos participan, junto con la información cuantitativa sobre las velocidades específicas de estas reacciones, constituye la base para cualquier modelo de reacción confiable de un sistema de reacción.

### 3.2 Ecuaciones cinéticas

El grado de complejidad del tratamiento matemático requerido para una interpretación cuantitativa de las curvas de velocidad observadas en la radiólisis de pulso depende, del sistema estudiado bajo condiciones específicas. La constante de velocidad absoluta se puede determinar de una simple gráfica y un análisis matemático.

No es de nuestro interés tratar aquí matemáticamente todas las variantes que ocurren en un sistema sometido a radiólisis de pulso, pero se hará una breve discusión de algunos casos típicos que pueden ser usados.

### 3.2.1 Reacciones de segundo orden bimoleculares.

Se habla de una reacción bimolecular de segundo orden en un intervalo de tiempo determinado, es posible considerar que ocurre la siguiente reacción:



La expresión de velocidad correspondiente será:

$$-d[A]/dt = 2k_i[A]^2 \quad (2)$$

integrando

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = 2k_i t$$

Si A absorbe a una determinada longitud de onda ( $\lambda$ ) y el producto P no,

$$\frac{1}{[D]_t} - \frac{1}{[D]_0} = \left( \frac{2k_i}{\epsilon_A^\lambda L} \right) t \quad (4)$$

Ahora si P absorbe a una longitud de onda  $\lambda$  y A no:

$$\frac{1}{(D_0 - D_t)} - \frac{1}{D_0} = \left( \frac{4k_i}{\epsilon_P^\lambda L} \right) t \quad (5)$$

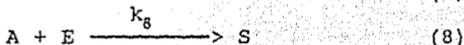
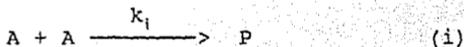
de la forma diferencial de la ecuación de velocidad:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_i[A]^2 \quad (6)$$

La constante de velocidad absoluta se puede determinar de la pendiente de la línea recta al trazar la gráfica  $1/D_t$  o  $1/(D_\infty - D_t)$  contra el tiempo.

Pocos de estos sistemas consisten de una sola especie reactiva, ejemplos típicos son la reacción del radical  $\alpha$ -etanol en agua, donde se forman tanto especies oxidantes como reductoras, y la reacción del electrón hidratado con él mismo a pH alto en presencia de una alta concentración de hidrógeno. Aquí el radical hidroxilo se convierte en un paso a  $e^-_{aq}$ , el cual es una especie primaria reactiva.

En general, en la mayoría de los sistemas que contienen dos especies transitorias primarias, pueden ocurrir tres reacciones bimoleculares:



donde E es la segunda especie transitoria. En este caso es necesario un tratamiento matemático diferente.

Se tienen dos especies, A y B las cuales absorben a una determinada  $\lambda$  y el producto no, una gráfica de  $1/D_t$  contra el tiempo para este caso puede dar una línea recta cuya pendiente es la suma de las dos constantes de velocidad y se puede determinar:

$$2k_1 + k_8 = S(\epsilon_A^{\lambda} L) \quad (10)$$

Si  $[A]_0 = [E]_0$  y  $k_1$  es más grande que  $k_8$  y  $k_9$ , se puede obtener una curva de segundo orden en un proceso de pseudo-primer orden.

### 3.2.2 Reacciones concurrentes de primer y segundo orden.

Si una especie transitoria desaparece por una reacción concurrente de primer y segundo orden, la curva de velocidad puede ser analizada por un método directo de linearización.

La ecuación diferencial sería:

$$-d[A] = k[A] + 2ki[A]^2 \quad (11)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad para la reacción de pseudo primer orden.

Se pueden usar los dos métodos de linearización siguientes. Los límites de integración  $t_1$  y  $t_2$ , aquí representan la diferencia en un intervalo de tiempo dado.

$$t_2 - t_1 = \theta$$

se tiene;

$$\int_{[A]_{t_2}}^{[A]_{t_1}} \frac{d[A]}{[A](2k_7[A] + k)} = - \int_{t_2}^{t_1} dt \quad (12)$$

La solución es

$$\frac{1}{Dt_2} = \frac{\exp^{k\theta}}{Dt_1} + \frac{2k_7}{e^{\frac{1}{2}Lk}} (\exp^{k\theta} - 1) \quad (13)$$

Una gráfica de  $1/D_{t_2}$  contra  $1/D_{t_1}$  para un intervalo de tiempo fijo es una línea recta con pendiente:

$$s = \exp^{k\theta} \quad (14)$$

e intercepta

$$i = \frac{2k_i}{\epsilon_A^1 L k} (\exp^{kt} - 1) \quad (15)$$

El método directo da valores aproximados de las constantes de velocidad,  $k$  y  $2k_i$ .

Un segundo método de linearización, involucra la aproximación sucesiva, de la relación de constantes de velocidad, y es más efectivo. Integrando la ecuación 20 entre los límites 0 y  $t$ , obtenemos:

$$\log \frac{(D_t + \alpha)}{Dt} = 0.4343 kt + \log \frac{(D_0 + \alpha)}{D_0} \quad (16)$$

donde

$$\alpha = k\epsilon_A^1 L / 2k_i \quad (17)$$

Haciendo la gráfica de  $\log [(Dt + \alpha)/Dt]$  contra el tiempo y seleccionando valores sucesivos de  $\alpha$  para dar la mejor línea recta, de alguna forma se puede obtener  $k$  y  $2k_i$  de la pendiente y el intercepto, respectivamente

$$k = 2.303 S \quad (18)$$

$$i = [\log D_0 + \alpha]/D_0 \quad (19)$$

así que

$$2ki = \frac{2.303 S \epsilon_A^1 L}{\alpha} \quad (20)$$

### 3.3 Cinética por competencia.

#### 3.3.1 Determinación de constantes de velocidad de reacciones inducidas por radiación.

Como ya se dijo en capítulos anteriores, las especies formadas por radiólisis de agua (especialmente el  $e_{aq}^-$ ,  $H^+$ ,  $^{\bullet}OH$  y  $HO_2$ ) son extremadamente reactivas, y la presencia de dos o más solutos capaces de reaccionar inducen reacciones por competencia. Esto permite determinar las velocidades relativas de estas reacciones.

En la determinación de las constantes de velocidad relativas muchos autores usan un modelo simplificado de la radiólisis del agua basado en la constancia y mutua independencia de los rendimientos de sus especies transitorias y su distribución uniforme a través de toda la solución (Allen, 1954; Ershler, 1959).

Este modelo es aplicable a soluciones diluidas, donde el efecto directo de la radiación sobre el soluto se puede ignorar.

Se sabe que los rendimientos radioquímicos  $G_{H_2}$ ,  $G_{H_2O_2}$  disminuyen en presencia de muchas sustancias que actúan como atrapadores de los radicales reductores o del  $^{\bullet}OH$ .

Por lo que en soluciones diluidas este efecto es pequeño y se puede asumir con un error insignificante que el rendimiento de los productos de radiólisis en tales soluciones es constante e independiente de las otras.

Se asume que una solución contiene dos solutos, A y B en concentraciones  $[A]$  y  $[B]$ , y que estos solutos pueden reaccionar con el radical R y tiene un rendimiento  $G_R$ . Las constantes de velocidad de estas reacciones serán  $k_A$  y  $k_B$ , respectivamente :



La ecuación de velocidad para las reacciones son:

$$v = k_A [R][A] \quad (23)$$

$$v = k_B [R][B] \quad (24)$$

La probabilidad que se lleve a cabo la reacción con A es :

$$P = k_A[A] / (k_A[A] + k_B[B]) \quad (25)$$

$$P = 1 / 1 + k_B[B]/k_A[A] \quad (26)$$

Si el número de radicales producidos por unidad de energía aplicada (100 eV) es  $G_R$ , entonces el rendimiento actual de la transformación de A por unidad de energía es;

$$G(-A) = G_R / 1 + k_B[B] / k_A[A] \quad (27)$$

en general, la fracción  $f_i$  de radicales que reaccionan con el soluto  $S_i$ , es :

$$f_i = k_{R+S_i}[S_i] / \sum k_{R+S_i}[S_i] \quad (28)$$

donde  $k_{R+S_i}$  es la constante de velocidad para la reacción del radical R con el soluto  $S_i$ , y  $[S_i]$  es la concentración molar de  $S_i$ .

Podemos considerar el caso más sencillo para determinar las constantes de velocidad relativas y este es cuando hay solamente dos reacciones en competencia.

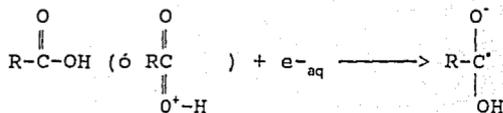
Las constantes de velocidad absolutas no se pueden determinar por métodos experimentales ordinarios para cualquier reacción que involucre  $e^-_{aq}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$  o  $HO_2$ , pero sí por medio de radiólisis de pulso.

### 3.4 Radiólisis de ácidos carboxílicos.

La reacción del electrón hidratado con ácidos carboxílicos  $RCOOH$ , se puede considerar como una serie de reacciones con el grupo carboxílico no disociado, como un centro reactivo.

El grupo R como sustituyente en un ácido carboxílico puede afectar de diferentes formas la velocidad de la reacción con el  $e^-_{aq}$ , en general, es una reacción lenta excepto cuando contienen un grupo  $-COOH$  no disociado, como en los ácidos dicarboxílicos (Micić, y Marković, 1972).

En el primer paso de la adición del electrón hidratado al centro positivo del grupo carboxilo probablemente tiene lugar como sigue:



Determinaciones de constantes de velocidad, si han demostrado que la reacción del electrón hidratado con  $-COOH$  en ácido oxálico es muy rápida y disminuye significativamente con el grado de disociación (Micić y Draganić, 1969)

Sin embargo estudios con otros ácidos más complejos o con ácidos policarboxílicos son escasos y por ello el interés en determinar sus constantes de velocidad relativas.

En los estudios experimentales sobre la radiólisis del agua y sistemas acuosos se deben guardar cuidados extremos, no solo en cuanto se refiere a la pureza de los reactivos que se utilizan, sino en todo el material que se requiere, pues sustancias en concentraciones milimolares o menores son capaces de reaccionar con las especies reactivas producidas por la radiación ionizante, lo que implica una alteración de los resultados finales, por eso se tuvo especial esmero en la limpieza del material y en la purificación de los reactivos como se desglosa a continuación.

#### 4.1 Material de vidrio.

Todo el material de vidrio se lava con una solución sulfonítrica 1:1 caliente, el material debe permanecer dentro de la solución por lo menos una hora para asegurar que cualquier impureza orgánica será eliminada, después se lava con abundante agua para evitar alteraciones posteriores en el pH de las soluciones; por último se seca en una mufla a una temperatura de 350°C por un tiempo mínimo de una hora. Todo el material de vidrio utilizado fue Pyrex.

#### 4.2 Purificación del agua.

La purificación del agua para este tipo de trabajos se lleva a cabo mediante una triple destilación de agua destilada ordinaria: primero de una solución alcalina de permanganato, después de una solución ácida de dicromato y por último una destilación sin reactivos, esto se realizó en un sistema continuo.

### 4.3 Reactivos.

Los reactivos utilizados fueron los que se encuentran comercialmente en el mercado, de grado analítico, tanto Merck como Baker Analyzed. Aún cuando estas sustancias certifican un alto grado de pureza, este se verificó mediante la determinación de sus puntos de fusión utilizando un aparato Fisher-Johns, calibrado con compuestos de referencia conocidos.

Después de efectuados estos ensayos se encontró que en la mayoría de los casos los puntos de fusión experimentales coincidían con los publicados, en los casos que no fue así se llevo a cabo una purificación utilizando los métodos recomendados por Perrin y Col., 1988.

### 4.4 Preparación de las muestras.

Se prepararon soluciones acuosas de diferentes ácidos carboxílicos: ácido málico, ácido cloroacético, y ácido trans-aconítico. La tabla IV muestra las concentraciones utilizadas para cada ácido

El pH se fijó agregando  $\text{HClO}_4$  concentrado y midiéndolo en un potenciómetro.

Cada solución contenía etanol, cuya concentración en todos los casos fue de 0.1 M y que sirvió como un sistema atrapador de  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$ .

Se utilizó un sistema que permite la preparación simultánea de cinco muestras en ausencia de oxígeno (Draganić y Draganić, 1971).

TABLA IV.

Acido	Concentración (mol/dm <sup>3</sup> )	pH
Málico	0.1	1.1
	0.5	1.1
	0.7	1.1
	1.0	1.1
Cloroacético	0.05	1.0
	0.08	1.0
	0.1	1.0
	0.2	1.1
Aconítico	$8.5 \times 10^{-3}$	1.1
	0.01	1.0
	0.03	1.1
	0.05	1.0

La solución a irradiar se colocó en ampolletas de vidrio de capacidad variada (3, 7 y 15 ml), dependiendo del tiempo de irradiación. El llenado de las ampolletas duró 30 minutos tiempo suficiente para asegurar que la solución este libre de aire. Inmediatamente después las muestras se irradiaron. Solo se utilizaron muestras recién preparadas.

#### 4.5 Irradiación de las muestras.

Las muestras se irradiaron a temperatura ambiente utilizando una fuente de  $^{60}\text{Co}$  (Gammacell-200), ubicada en el ICN-UNAM, con una intensidad de dosis de 5.089 Gy/min y con una actividad de  $1.3501 \times 10^{13}$  Bq de  $^{60}\text{Co}$  en septiembre de 1990. Consta principalmente de una fuente anular fija de  $^{60}\text{Co}$  dentro de un contenedor de plomo y una cámara.

Los tiempos de irradiación y la dosis absorbida para cada ácido fue la siguiente:

Acido	Tiempo de irradiación (min)	Dosis (Gy)
Málico	2-10	12.10-48.16
Cloroacético	5-25	23.12-114.53
Aconítico	3-12.5	14.10-58.3

#### 4.6 Análisis.

Las muestras se analizaron inmediatamente después de irradiadas utilizando la cromatografía de gases como técnica analítica. Se determinó el hidrógeno molecular producido mediante una bomba Toepler modificada y acoplada a un cromatógrafo de gases Varian serie 1400 equipada con un detector de conductividad térmica (Negrón-Mendoza y col. 1990).

La curva de calibración para el análisis de  $\text{H}_2$  se muestra en la Fig. 4.1.

Por interpolación en la curva de calibración se obtuvo la concentración de  $H_2$  producido por los ácidos carboxílicos durante el tiempo de irradiación. Este método es muy sensible a cualquier alteración, por ello se efectuaron un gran número de determinaciones y los puntos presentados en las gráficas son el promedio de determinaciones individuales.

#### 4.7 Dosimetría.

Para conocer la dosis absorbida por los sistemas se hizo una dosimetría del Gammacell-200, con un dosímetro de Fricke.

- Composición del dosímetro de Fricke:

0.4 M  $H_2SO_4$

$1 \times 10^{-3} FeSO_4$

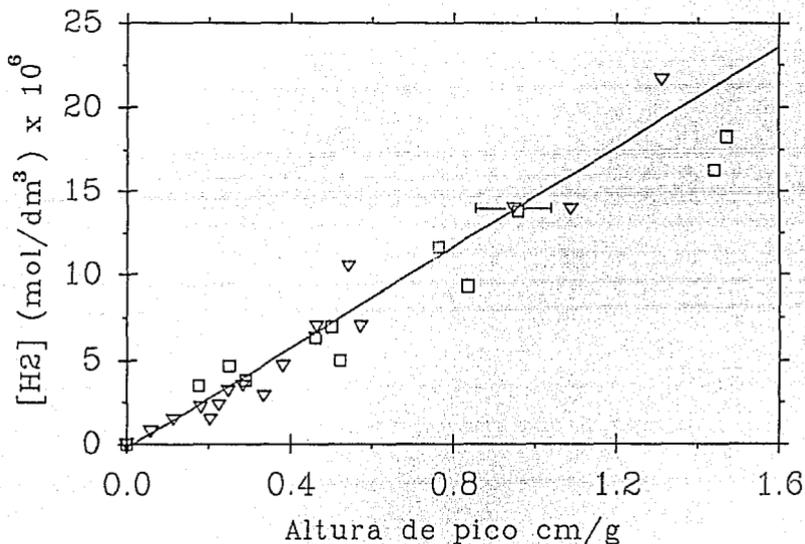
$1 \times 10^{-3} NaCl$ .

Para su preparación se usó agua tridestilada. Este dosímetro tiene un intervalo de respuesta entre  $1 \times 10^{-3} - 4 \times 10^4$  rad ( $1 \times 10^{-5} - 4 \times 10^2$  Gy) donde el coeficiente de extinción molar a 298 K es de,  $2.20 \times 10^3 M^{-1}$ . Se determinó la cantidad de Fe (III) midiendo la densidad óptica a 304 nm.

#### 4.8 Simulaciones por computadora.

Para el análisis de los resultados experimentales se contó con la ayuda de un modelaje cinético por computadora usando el programa ACUCHEM del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de E.U., que ayudó a resolver el sistema de ecuaciones diferenciales, que describen el comportamiento temporal de las reacciones químicas que se llevan a cabo.

CURVA DE CALIBRACION PARA LA DETERMINACION DE HIDROGENO EN  
SISTEMAS ACUOSOS POR MEDIO DE UNA BOMBA TOEPLER.



$$m = 1.34 \times 10^{-5} \pm (3\%) \text{ mol g}^{-1}\text{dm}^{-3}\text{cm}^{-1}$$

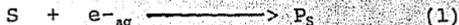
$\nabla$   $NaNO_3$

$\square$   $NaNO_2$

Figura 4.1.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

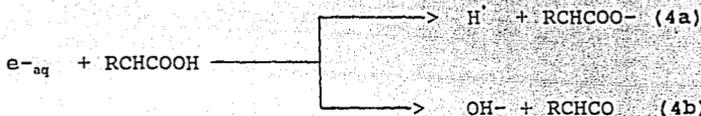
En general podemos establecer para las consideraciones de cinética por competencia, la siguiente serie de reacciones:



en donde S es el agente capturador y A es el soluto en estudio.

Las reacciones 1 y 2 compiten entre si por el radical  $e^-_{aq}$ , formando sus respectivos productos.

En este caso en particular para ácidos mono, di y tricarbónicos, se llevan a cabo las siguientes reacciones:



Los radicales formados en las reacciones (3) y (4a) reaccionan con el ácido o el etanol añadidos al sistema, formando hidrógeno molecular.



Siendo R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc...

Con las reacciones (3)-(6), el conocimiento de la constante de velocidad  $k_3$  y la determinación del hidrógeno molecular se puede determinar la relación de las constantes de velocidad  $k_4/k_3$ . La mayoría de los radicales OH reaccionan con el etanol y solo una pequeña fracción con los ácidos carboxílicos. Estas reacciones por tanto, no interfieren con la determinación de constantes de velocidad basadas en las determinaciones de hidrógeno.

La baja reactividad que presentan muchos ácidos carboxílicos a los átomos de hidrógeno (H), hace que también no interfiera.

Todas las constantes medidas tienen constantes de velocidad del orden de  $10^9 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Este orden implica reacciones muy rápidas que ocurren en el seno de la reacción dependiendo de la difusión de las especies reaccionantes.

De la  $G_{H_2}$ , y la relación  $[\text{RCOOH}]/[\text{H}_3\text{O}^+]$ , se puede expresar una ecuación que nos permite encontrar el valor de las constantes de velocidad de la siguiente manera:

$$[G_H - (G_H + G_{H_2})] = \frac{1}{G_{e-aq}} \left\{ 1 + \frac{K_{4a}/K_3}{1 + K_{4b}/K_3 [\text{RCOOH}]/[\text{H}_3\text{O}^+]} \frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right\}$$

donde

$$G_H = 0.55, \quad G_{H_2} = 0.45 \text{ Y } G_{e-aq} = 2.65$$

Ahora en el caso en el que se considera solo la reacción 4a y la 3 en competencia, la expresión se simplifica como se muestra a continuación:

$$[G_H - (G_H + G_{H_2})] = \frac{1}{G_{e-aq}} \left\{ 1 + \frac{K_{4a}}{K_3} \frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right\}$$

Tomando en cuenta esta ecuación y haciendo una gráfica de  $1/G_{H_2}-1$  vs.  $[RCOOH]/[H_3O^+]$  se obtuvo la relación de constantes de velocidad  $k_4/k_3$ .

A continuación se hará una discusión particular para los ácidos en estudio, estos ácidos representan tres casos generales del comportamiento de estos compuestos químicos y que no están publicados en la literatura.

El valor de  $G_{H_2}$  es constante para cada ácido a una concentración dada, independientemente de la dosis de irradiación, y varía respecto a la concentración; en general a menor concentración el valor de  $G_{H_2}$  aumenta, acercándose al valor límite de 3.65 y a mayor concentración dicho valor tiende a disminuir.

### 5.1 ACIDO MALICO.

En estudios previos con este ácido se calcula que la constante de velocidad del  $e_{-aq}$  con el ácido málico es del orden de  $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

La producción de hidrógeno molecular en este sistema se indica en la tabla V. 1.

Tabla V.1

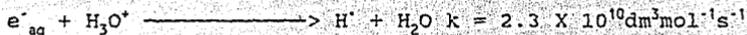
Variación de  $G_{H_2}$  para el ácido málico con respecto a su concentración.

pH = 1.1      [ETOH] = 0.1M

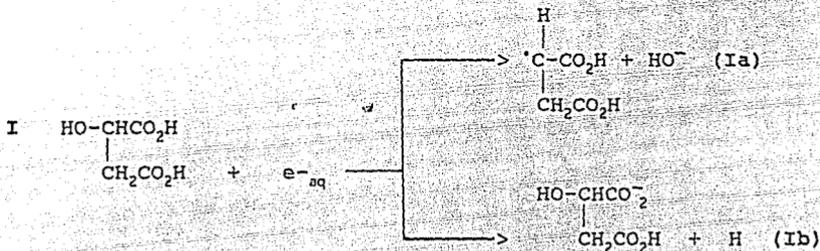
Málico moles/dm <sup>3</sup>	$G_{H_2}$
0.5	2.11
0.397	2.15
0.238	2.33
0.1	3.12
0.05	3.31
0.024	3.65

En ausencia de un compuesto capturador como es el etanol, los rendimientos de hidrógeno  $H_2$  (2.2), medido fueron considerablemente más bajos que el esperado del rendimiento total de las especies reductoras y que sería de 3.6. Esto muestra que además de la

reacción rápida que se efectúa con el ion hidronio:



había que considerar otra reacción con el ácido no disociado y que además no contribuyera a la formación de hidrógeno molecular, por lo cual, las dos vías posibles por las que puede reaccionar el electrón hidratado ( $e^-_{aq}$ ) con el ácido málico son:



El producto principal no volátil en este sistema fue el ácido succínico  $(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})_2$ , corroborando la importancia de esta reacción (Castillo y col, 1985).

Para dicho comportamiento, se realizó un estudio teórico utilizando las constantes de velocidad estimadas y simulaciones por computadora, se calcularon los rendimientos de hidrógeno y las  $G_{H_2}$ , Tabla V. 2, para diferentes concentraciones; después los resultados experimentales se compararon con los teóricos.

En la figura 5.1 se observa claramente el comportamiento de nuestro ácido.

Al resolver la ecuación cinética que describe nuestro sistema, obtenemos que  $k_1(\text{global}) = 3.0 \times 10^9 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  y la relación de constantes  $k_{1a}/k_{1b} = 0.12994$ .

TABLA V.2

Variación teórica de  $G_{H_2}$  respecto a la variación de la concentración de ácido málico, en presencia de etanol 0.1M.

pH = 1.1

Málico moles/dm <sup>3</sup>	$G_{H_2}$
0.5	3.45
0.1	3.58
0.05	3.61
0.01	3.64
0.001	3.65
0.0001	3.65

Con ésto se corrobora que se lleva a cabo tanto la reacción de abstracción del átomo de hidrógeno, como la reacción de esta misma especie reactiva para producir el radical  $OH^{\cdot}$ .

Las concentraciones utilizadas no deben ser demasiado altas, debido a que empieza a haber reacciones dentro de los cúmulos.

ACIDO MALICO.

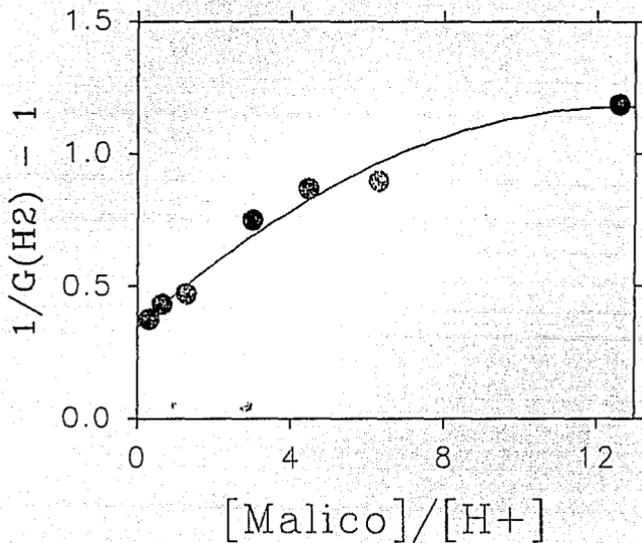


Fig. 5.1

CONSTANTE DE VELOCIDAD DEL ACIDO MALICO pH = 1

## 5.2 ACIDO ACONITICO.

Los resultados obtenidos en la determinación de hidrógeno producido, por irradiación del ácido aconítico a diferentes concentraciones muestran que la producción disminuyó notablemente al aumentar la concentración del ácido. En forma global el rendimiento de  $H_2$  es mucho menor comparado con los otros ácidos en estudio (málico y cloroacético), esto se puede observar en la Tabla V.3, donde se muestran algunos valores de  $G_{H_2}$ , para diferentes concentraciones utilizadas.

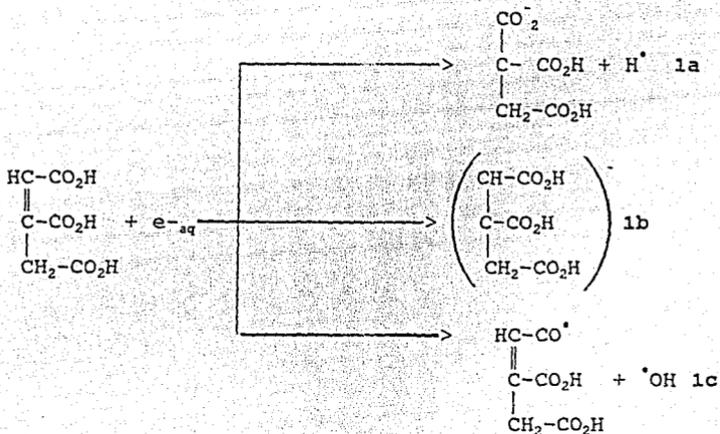
Tabla V. 3

Variación de  $G_{H_2}$  del Acido Aconítico respecto a su concentración.

pH = 1, ETOH = 0.1M

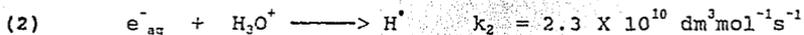
Aconítico moles/dm <sup>3</sup>	$G_{H_2}$
0.1	0.52
0.03	0.5378
0.01	0.5609

Los valores tan bajos en la  $G_{H_2}$  muestran que posiblemente el  $e^-_{aq}$  puede reaccionar con el ácido aconítico, preferentemente en una reacción de adición y en menor medida en la abstracción de átomos de hidrógeno:



Las reacciones de adición no son favorables en sistemas con dobles enlaces, sin embargo con la presencia de grupos que jalen electrones como los  $-\text{COOH}$ , la susceptibilidad al ataque del doble enlace se incrementa en forma considerable tal es el caso del ácido acrílico con una  $k=2.4 \times 10^{10}$  y del fumárico  $k=4.3 \times 10^{10} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Por ello estimamos que en este caso  $k_{1b} \approx 2 \times 10^{10}$ .

En el seno de nuestro sistema, se lleva a cabo otra reacción que contribuye en la producción de átomos de hidrógeno, cuya constante de velocidad está bien establecida.



Esta reacción, dada la concentración del ácido y el valor de su constante de velocidad, es dos veces más rápida que la reacción 1b; en concentraciones del ácido acrílico del orden de 0.05 M, ahora si la concentración disminuye la proporción en que se lleva a cabo la reacción 1b, baja notablemente.



$$v = k_4 [\text{Aconítico}][\text{H}\cdot] \quad (5)$$

de aquí vemos que  $k_4$  es una constante global en la que se encuentran relacionadas  $k_{4a}$  y  $k_{4b}$ . Comparando con el ácido fumárico, se estima que  $k_{4b} \approx 8 \times 10^8$ , así que encontrando  $k_4$ , se puede estimar el valor de  $k_{4a}$ .

Estableciendo nuestro sistema de ecuaciones, de cinética por competencia, entre la reacción (3) y (4) tenemos que :

$$\frac{1}{G_{H_2}} = \frac{1}{G_H} \left( 1 + \frac{k_3 [\text{ETOH}]}{k_4 [\text{Aconítico}]} \right) \quad (6)$$

donde  $G_H = 0.55$  y  $k_3 = 1.7 \times 10^7$

Los resultados experimentales muestran que es difícil encontrar el valor numérico de la  $k_4$  debido al bajo rendimiento de hidrógeno producido. Haciendo una gráfica de  $1/G_{H_2}$  vs.  $[\text{ETOH}]/[\text{Aconítico}]$ , se puede encontrar el valor numérico.

De la gráfica se obtuvo una pendiente de 0.010657 que corresponde a la relación:

$$m = 1/G_H \cdot k_3/k_4$$

se encontró que  $k_4$  (constante global es  $\approx 2.9 \times 10^9$ ).

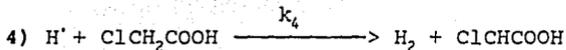
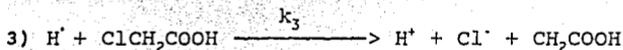
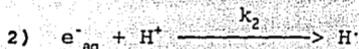
Ahora el porcentaje de átomos que reaccionan por abstracción es:

$$100 \times [G_{H_2} - 0.45/3.65] \quad (7)$$

Considerando que la variación de  $G_{H_2}$  es mínima y tomando un valor promedio de los resultados experimentales se tiene que  $G_{H_2} = 0.5395$  y por lo tanto que la reacción de abstracción de átomos de hidrógeno se lleva en un 2.45%, lo cual explica el bajo rendimiento en la producción de hidrógeno molecular y para esto el valor de  $k_{4a}$  es  $\approx 2.18 \times 10^9$ .

### 5.3 ACIDO CLOROACETICO.

En los estudios de radiólisis del ácido cloroacético, se han determinado tanto los rendimientos de hidrógeno como de ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), se sabe que a pH menor a 3 la reducción del ion cloruro se ve acompañada por un aumento en el rendimiento de hidrógeno.  $G_{\text{H}_2}$  decrece cuando  $G(\text{Cl}^-)$  se incrementa, con el aumento en el pH, pero la suma  $G(\text{H}_2) + G(\text{Cl}^-)$  no cambia significativamente, fig .5.2 (Piakae, 1962); las reacciones que se conocen se llevan a cabo en solución son:



Cuando el pH es ácido el  $\text{e}^-_{\text{aq}}$ , se convierte fácilmente en átomos de hidrógeno, los cuales pueden reaccionar con el ácido cloroacético para producir el hidrógeno molecular mediante la reacción directa del electrón hidratado con el ácido cloroacético, para producir átomos de hidrógeno; se puede considerar que se lleve a cabo la siguiente reacción:



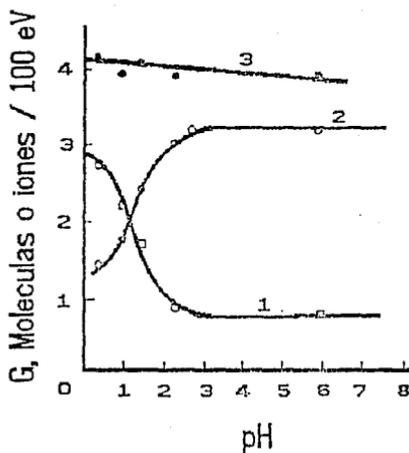


Fig 5.2

RENDIMIENTO DE LOS PRODUCTOS RADIOLITICOS DE SOLUCIONES  
DEAERADAS DE ACIDO CLOROACETICO 0.1 M EN FUNCION DEL pH

1.  $G_{H_2}$ , 2.  $G_{Cl^-}$ , 3.  $G_{H_2} + G_{Cl^-}$

(Piakiev, 1967)

T A B L A V.4

CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA ALGUNOS ACIDOS CARBOXILICOS CON  
EL ELECTRON HIDRATADO Y EL RADICAL H.

COMPUUESTO	$k_{\text{ácido}+e\text{-aq}}$	$k_{\text{ácido}+H}$	OBSERVACIONES
MALICO	$3 \times 10^9$	$7 \times 10^7$	
ACONITICO	$2 \times 10^9$	$2.18 \times 10^9$	ADICION
		$0.7 \times 10^9$	ABSTRACCION
CLOROACETICO	$7.9 \times 10^9$		

CAPITULO VI  
CONCLUSIONES

Los estudios de cinética química, aplicados a reacciones inducidas por radiación, permitieron conocer la forma de interaccionar del electrón hidratado ( $e_{-aq}$ ) con distintos ácidos carboxílicos no disociados. Dado que ocurren reacciones ultrarrápidas entre el  $e_{-aq}$  y el ión hidronio, la evaluación de constantes de velocidad para varios compuestos orgánicos, entre ellos los ácidos carboxílicos es escaso.

En este trabajo se encontró que, como la estructura química de los compuestos en estudio es fundamental para el curso de la reacción entre los ácidos y las especies radiolíticas del agua. Así no en todos los casos la producción de hidrógeno molecular se debe a la reacción del electrón hidratado, para producir átomos de hidrógeno directamente de los ácidos carboxílicos. Esta reacción se ve disminuida por la diferente reactividad de los compuestos, por ejemplo, en el caso del ácido trans-acónico la presencia de la doble ligadura hace que sea más importante la reacción de adición. En el caso del ácido cloroacético, la presencia del ion cloruro en la molécula determina el comportamiento del ácido frente al electrón hidratado. En tanto que para el ácido málico la reacción del  $e_{-aq}$  con este, para producir hidrógeno molecular es importante y tiene una constante de velocidad alta (del orden  $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Se estableció un método fácil y rápido para realizar estudios de cinética química de reacciones rápidas sin necesidad de contar con equipo sofisticado (como el utilizado en radiólisis de pulso) y que puede ser aplicado a cualquier tipo de compuestos. Con ello se estimaron constantes de velocidad para reacciones con el  $e_{aq}^-$  y el H $\cdot$ .

Además es importante señalar que las condiciones experimentales, tales como concentración de reactivos, tiempo de irradiación dependen de los compuestos en estudio. A partir de este trabajo se establecieron los puntos que se deben tomar en cuenta al utilizar este método para determinar constantes de velocidad de diversas reacciones químicas.

A pesar de la facilidad del método, este es muy sensible a cualquier alteración en el sistema, es por eso que es importante la reproducibilidad de las condiciones experimentales en cada sistema, asegurando la pureza de los reactivos y evitando a cualquier tipo de contaminación en el material utilizado.

Una de las partes más importantes de este trabajo fue la calibración del cromatógrafo de gases, a partir de ésto los estudios de cinética química fueron posibles.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.-Aldrich, J.E., Bronskill, M.J., Wolff, R.K. y Hunt J.W., .Picosecond Pulse Radiolysis III. Reaction Rates and Reduction in Yields of Hydrated Electrons. J. Chem Phys. 55: 530-539 (1971).
- 2.-Allen, A.O. The Yields of Free H<sup>•</sup> and <sup>•</sup>OH in the irradiation of Water. Radiation Res. 1: 85-96 (1954).
- 3.-Allen, A.O., y Rothschild, W.G. Studies in the radiolysis of Ferrous Sulfate Solutions. I. Effect of Oxygen Concentration 0.8 N Sulfuric Acid. Radiation Res. 7: 591-602 (1957).
- 4.-Anbar, M. y Hart, E.J. The reaction of haloaliphatic compounds with hydrated electrons. J.Phys.Chem. 69: 271-272. (1965).
- 5.-Anbar, M. y Hart, E.J. Activation energy of hydrated electron reactions. J.Phy.Chem. 71: 3700-3702 (1967).
- 6.-Bernasconi, C.F. Relaxation kinetics. Academic Press, INC. N.Y. 1976. pp.288.
- 7.-Bronskill, M.J., Wolff, R.K. y Hunt, J.W. Picosecond Pulse Radiolysis Studies I. The Solvated Electron in Aqueous and Alcohol Solutions. J.Chem.Phys. 53: 4201 (1970).
- 8.-Buxton, G.V., Greenstock, C.L., W.Ph. y Ross,A.B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (<sup>•</sup>OH/<sup>•</sup>O<sup>•</sup>), in aqueous solution. J.Phys.Chem. Ref.Data. 17: 513-531 (1988).

- 9.-Castillo-Rojas, S., Negrón-Mendoza, A., Draganić, Z.C. y Draganić, I.G. The radiolysis of aqueous solutions of malic acid. Radiat.Phys.Chem. 26: 437-443 (1985).
- 10.-Castillo-Rojas, S., Navarro-González, R. y Negrón-Mendoza, A. Experimental study and kinetics modeling of the gamma radiolysis of aqueous solutions of malic acid. Thirty eighth Annual meeting of the Radiation Research Society, New Orleans, USA. p. 142 (1990).
- 11.- Clayton, R.K. Photosynthesis: Physical Mechanisms and Chemical Patterns. Cambridge University. Cambridge. 1980. pp.281
- 12.-Dorfman, L.M. Principles and Techniques of Radiation Chemistry. J.Chem.Ed. 58: 84-87 (1981).
- 13.-Draganić, I.G. y Draganić, Z.C. The Radiation Chemistry of Water. Academic Press, N.Y. (1971).
- 14.-Fox, E.R. Dissociative Attachment of Electrons in Iodine II. Spectrographic Determination of the Energy Dependence of the Cross Section. Phys.Rev. 109: 2008-2011 (1958).
- 15.-Gordon, S., Hart, E.J., Matheson, M.S., Rabani, J. Thomas, J.K. Reaction Constants of the Hydrated Electron. J.Amer.Chem.Soc. 85: 1375-1376 (1963).
- 16.-Hayon, E. y Simic M. Acid-Base properties of radical anions of cis and trans isomers. I. Fumarates and Maleates. J.Amer.Chem.Soc. 95: 2433-2439. (1973).
- 17.-Hammes, G.G. Techniques of Chemistry. Volume VI. Arnold W. Third Edition. John Wiley & Sons., N.Y. (1974) pp.665
- 18.-Hart, E.S., Gordon, S. y Thomas, J.K. Rate Constants of hydrated electron reaction with organic compounds. J.Phys.Chem 68: 1271-1274 (1964).

- 19.-Hochanadel, C.J. Comparative Effects of Radiation, en M. Burton et al., John Wiley and Sons, New York, 196 p.151.
- 20.-Hayon, E., y Allen, A.O. Evidence for two kinds of "H Atoms" in the radiation Chemistry of water. J.Phys.Chem. 65: 2181-2185 (1961).
- 21.- Hayon, E. y Simic, M. Acid-Base properties of radical anions of cis an trans isomers. I. Fumarates and Maleates. J.Am.Chem.Soc. 95: 2433-2439 (1973).
- 22.-Ingold, C.K. Structure and Mechanism in Organic Chemistry 2da. ed., Cornell University Press, Ithaca New York, (1969) p. 1131.
- 23.-Jortner, J., Ottolenghi, M., Rabani, J. y Stein, G. Conversion of Solvated Electrons into Hydrogen Atoms in the Photo and Radiation Chemistry of Aqueous Solutions. J.Chem.Phys. 37: 2488-2495 (1962).
- 24.-Jortner, J. y Rabani, J. The decomposition of chloroacetic acid in aqueous solutions by atomic hydrogen I. Comparison with radiation chemical data. J.Phys.Chem. 66: 2078-2081 (1962).
- 25.-Josimović, L.J. y Draganić, I. The radiolysis of acetic acid in aqueous solutions and acetic acid-water mixtures. Int.J.Radiat.Phys.Chem. 5: 505-512 (1973).
- 26.Latham, J.L. y Burgess, A.E. Elementos de Cinética de Reacciones. Ed. El Manual Moderno, S.A. México (1980).
- 27.-Lai, Ch.C. y Freeman, G.R. Solvent effects on the reactivity of solvated electrons with organic solutes in methanol/water and ethanol/water mixed solvents. J.Phys.Chem. 94: 302-308 (1990).
- 28.-Manual Varian Aerograph. Gas Chromatograph 1420. Modelo 1420 . Basic Instrument Instruction. U.S.A (1971).

29. Matheson, S.M. y Dorfman, L.M. Pulse Radiolysis. American Chemical Society. Washington, D.C. (1969).
- 30.- Mičić, O.I. y Marković. Rates of hydrated electron reactions with undissociated carboxylic acids. Int.J.Radial.Phys.Chem. 4: 43-49 (1972).
- 31.- Moore, J.W. y Pearson, R.G. Kinetics and Mechanism. Third Edition. John Wiley & Sons, N.Y. (1981).
- 32.- Negrón-Mendoza, A., Castillo-Rojas, S. y Castro-Galván, E. Optimization of the use of a Toepler pump for the determination of hydrogen by gas chromatography. First Buenos Aires Workshop on Analytical Chemistry. p.125 (1990).
- 33.- Negrón-Mendoza, A. y Ponnampereuma, C. Formation of biologically relevant carboxylic acid during the gamma irradiation of acetic acid. Origins of life. 7: 190-196 (1976).
- 34.- Neta, P. y Schuler, R.H. Rate constants for reaction of hydrogen with compounds of biochemical interest. Radiation Res. 7: 612-627 (1971).
- 35.- Perrin, D.D., Armarego, L.F. y Perrin, D.R. Purification of Laboratory Chemicals. 3ra. Ed. Pergamon Press. Great Britain, (1988).
- 36.- Pikaev, A.K. Pulse radiolysis of water an aqueous solutions. Indiana University Press. Bloomington & London (1967).
- 37.- Shubin, V.N. y Dolin, P.I. The method of a competitive scavenger in radiation chemistry. Radiation Res. 19: 345-358 (1963).
- 38.- Spinks, J.W.T. y Woods, R.J. An Introduction to Radiation Chemistry. Second Ed. John Wiley & Sons. N.Y. (1976).

- 39.-Torres, J.L., Negrón-Mendoza, A. y Castillo-Rojas, S. Microdeterminación de gases disueltos en soluciones acuosas por cromatografía de gases. Informe Técnico Q-11-82. Depto. de Química CEN-UNAM. Octubre (1982).
- 40.-Witter, R.A. y Neta, P. On the mode or reaction of hydrogen atoms with organic compounds in aqueous solutions. J.Org.Chem. 38: 484-487 (1973).
- 41.-Wolff, R.K., Bronskill, M.J., y Hunt, J.W. Picosecond Pulse Radiolysis Studies. II. Reactions of Electron with Concentrated Scavengers. J.Chem.Phys. 53: 4211 (1970).
- 42.-Yokohata, A., Ohmura, T. y Tsuda S.A., Dechlorination Reaction in the radiolysis of aqueous monochloroacetic acid solutions in the presence of nitrous oxide. J.Phy.Chem. 73: 4013-4014 (1969).