

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores
"CUAUTITLAN"

16
201

FALLA DE ORIGEN

***ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA PAN - H⁺
EN MEDIO ETANOL - AGUA***

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

PRESENTA

ENRIQUE RODRIGUEZ OCAÑA

DIRECTORA DE TESIS: M. en C. María Guadalupe Pérez Caballero



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES
U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA PAN-H

EN MEDIO ETANOL-AGUA

que presenta EL pasante: RODRIGUEZ OCANA ENRIQUE
con número de cuenta: 8958432-3 para obtener el TITULO de:
INGENIERO QUIMICO

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Mex., a 9 de enero de 1995

PRESIDENTE	<u>M.en C. Guadalupe Pérez Caballero</u>
VOCAL	<u>Q.F.B. José de Jesús Pérez Saavedra</u>
SECRETARIO	<u>I.Q. José Franco Pérez Arévalo</u>
1er. SUPLENTE	<u>M.en C. Alberto Rojas Hernández</u>
2do. SUPLENTE	<u>M.en C. José Guillermo Penieres Carrillo</u>

AGRADECIMIENTOS

A ÉL:

A Rodrigo va este trabajo, anhelos y mi vida. Mi pequeño angel mío.
TE AMO CON TODO MI CORAZON

☛ A mis padres Marta y Julio con todo mi AMOR
A mis hermanas Glória por todo, Rocío y Julia GRACIAS
A Germán y Ester.

☛ Uno muy especial y con todo mi cariño a la maestra Guadalupe Pérez Caballero.
Creo que no es necesario decir todo por lo que debo de estar agradecido con la maestra
Lupita y no me refiero solamente al trabajo de la tesis misma; si no al cariño y apoyo
brindado que para mí, es lo más importante. Solo puedo decir *gracias*.

La quiero con todo mi corazón.

☛ A la sección de Química Analítica y todos sus integrantes.
Al maestro José Franco Pérez Arévalo, que para mí es un ejemplo a seguir.
Al maestro Alberto Rojas Hernández.
A Ma. Teresa Ramírez Silva.
Uno muy particular a Q.F.B. Flora Lázaro Torres por comportarse conmigo tan bien.
gracias.

☛ A la sección de Química Orgánica, en especial al M. en C. Enrique Angeles Anguiano.
y al M. en C. René Miranda Ruvalcaba por toda su ayuda.

☛ Al M en C. Víctor González Robles por su colaboración.

Siempre había pensado que estaban por demás los agradecimientos; pero reflexionando, creo que es hora de expresar el cariño, agradecimiento y AMOR que siento por todas las personas que significan tanto en mi vida. Me jacto de decir que tengo muchos AMIGOS en toda la extensión de la palabra, por esto, va para ellos:

A Flavio y Joaquín; Los quiero mucho.

A José Ulises; por todo lo bueno que vivimos.

A Blanca y Angélica; que puedo decir de ustedes, las quiero.

A Verónica que se ha convertido en una gran Amiga, Contodo mi cariño.

Sin olvidarme de Alma, Gaby, Yenelli, Laura, Raúl, Rosario, Paty, Julio, J.C., Martha.

A Carlos y Cindy por tantas cosas, al igual que a Alejandro, Lucía (te quiero mucho) y a Jesús desde el cielo.

Me olvidaba de los que fueron y son pilares en mi vida: Edith , Ricardo, Cristina, Ramón y por su puesto al maestro Julián Guillermo Gómez; fueron y son lo máximo.

Por último y sin ser menos que los demás a alguien que en poco tiempo se ha convertido en un gran Amigo para mí; gracias Augusto.



INDICE

ÍNDICE

❖ I. INTRODUCCIÓN	...3
❖ II. OBJETIVOS	
❖ II.I. Objetivo general.	...5
❖ II.II. Objetivos específicos.	...6
❖ III. FUNDAMENTO TEÓRICO	
❖ III.I Métodos de determinación espectrofotométrica de constantes de equilibrio.	
❖ III.I.I. Clásicos.	...7
❖ III.I.II. Modelos gráfico.	...9
❖ III.I.III. Métodos computacionales.	...15
❖ III.II. Determinación del pH en solventes no acuosos.	
❖ III.II.I. pH en soluciones acuosas.	...20
❖ III.II.II. Concepto de a_H en medios no acuosos.	...25
❖ III.II.III. pH en soluciones no acuosas.	...27
❖ III.III. Efecto de los disolventes en un sistema químico.	
❖ III.III.I. Propiedades generales de los disolventes.	...30
❖ III.III.II. Efecto de los solventes en los sistemas espectrofotométricos.	...32
❖ III.III.III. Efectos fisicoquímicos.	...32
❖ III.III.IV. Efecto de los disolventes no acuosos en un sistema de determinación.	...34
❖ III.III.V. Efecto sobre las propiedades espectrales de los sistemas.	...34
❖ IV. ALGUNOS ASPECTOS ELECTRÓNICOS DE LAS MOLÉCULAS	
❖ IV.I. Resonancia.	
❖ IV.I.I. Características de las formas contribuyentes.	...38
❖ IV.I.II. Estructuras resonantes en el PAN.	...39
❖ IV.II. Tautomería.	
❖ IV.II.I. Tautomería de los derivados piridilazo.	...44
❖ IV.II.II. Tautomería en el PAN (Prototropía).	...45

❖	V. PARTE EXPERIMENTAL	
❖	V.I. Materiales y método.	
❖	V.I.I. Equipo.	...46
❖	V.I.II. Preparación de soluciones.	...46
❖	V.II. Metodología.	...47
❖	V.III. Obtención de datos espectrofotométricos.	...48
❖	VI. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
❖	VI.I. Características espectrales.	...49
❖	VI.II. Justificación teórica del posible puente de hidrógeno.	...53
❖	VI.III. Cálculos teóricos para la optimización de la energía y distancia de los posibles puentes de hidrógeno.	...54
❖	VI.IV. Resultados de TRIANG y SQUAD.	...59
❖	VII. CONCLUSIONES.	...71
❖	VIII. REFERENCIAS.	...72



INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

Uno de los intereses crecientes en la Química Analítica en los últimos años, ha sido el de predecir el comportamiento químico de un sistema bajo determinadas condiciones experimentales con miras a optimizar una separación, recuperación o determinación analítica. Para tal fin, se hace necesario contar con un modelo que, de acuerdo a la complejidad del sistema, prediga en forma amplia y suficiente la respuesta del mismo.

Por otra parte, el empleo de ligandos orgánicos ha tenido una gran aplicación en el desarrollo de nuevos métodos analíticos y procesos industriales. En particular, en los métodos espectrofotométricos, la gran versatilidad de estructuras orgánicas puestas en juego, ha permitido al químico analítico emplear dichos ligandos como reactivos cromogénicos en la determinación de trazas metálicas, como en el caso de las tierras raras (1, 2, 6, 7, 8 y 9).

Entre los reactivos cromogénicos más estudiados, destacan los derivados del trifenilmetano, los derivados del ácido cromotrópico y los derivados piridilazo, entre otros. Los principales objetivos de las investigaciones realizadas en este sentido, han sido por una parte, mejorar significativamente la sensibilidad y selectividad en las determinaciones y por otra, llevar a cabo la especiación de diversos complejos y así mismo la determinación de las constantes de equilibrio involucradas en los procesos químicos.

Existen en Espectrofotometría dos ejemplos importantes de derivados piridilazo heterocíclicos que son el 1-(2-piridilazo) naftol (PAN) y el 1-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) los cuales poseen tanto propiedades ácido-base como complejantes. Ambos reactivos han sido empleados en la determinación analítica de alrededor de 45 diferentes metales (10, 11, 12, 25 y 26), así como en los procesos de separación de tierras raras por intercambio iónico y extracción.

En particular, los complejos ión metálico-PAN fueron estudiados desde 1951 por Lou(7). En 1955 Cheng y Bray(33) establecieron el uso del PAN como indicador complejométrico en titulaciones directas con EDTA. Dada su solubilidad, este reactivo es con frecuencia empleado en procesos de extracción con solventes o en medios no acuosos (mezclas alcohol-agua) (3, 10, y 34).

Por otra parte, la naturaleza química de este tipo de sistemas no es sencilla. Antonov y Stoyanov (18, 19, 21, 22 y 23) han puesto en evidencia estructuras tautoméricas inherentes a la mayoría de los azoderivados y han desarrollado un algoritmo que permite la evaluación de la constante tautomérica K_T y por tanto, el contenido de especies tautoméricas. Asimismo, han considerado este fenómeno en la determinación de las constantes de acidez. En la literatura se reportan valores de constantes de acidez y de complejación para el PAN en medios alcohol-agua realizadas por métodos gráficos que no han tomado en cuenta dicha tautomería y que por lo tanto habrá que reconsiderar.

Diferentes autores han realizado investigaciones tanto de especiación como de determinación de constantes de acidez y complejación por métodos clásicos y gráficos, pero presentan serias limitaciones para la caracterización de sistemas químicos complejos. Es por esto, que a últimas fechas, se han venido desarrollando métodos numéricos, los cuales ofrecen grandes perspectivas para la elucidación química de este tipo de sistemas (29,30,31 y 32).

Por tanto, el presente trabajo pretende establecer un método teórico-experimental que contribuya al estudio de sistemas ácido-base que involucran tautomería (prototropía) para la determinación de sus constantes de acidez.



OBJETIVOS

II.1 OBJETIVO GENERAL

Caracterizar espectrofotométricamente al sistema PAN-H⁺ para la determinación de sus constantes de acidez en EtOH/H₂O, por medio de métodos numéricos (SQUAD y TRIANG).

II.1 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- ☛ Implementar una metodología teórica experimental que contribuya al estudio de sistemas ácido-base que puedan presentar TAUTOMERÍA (PROTOTROPÍA).
- ☛ Establecer las condiciones experimentales más adecuadas para el estudio de las propiedades ácido-base del sistema PAN-H⁺ en EtOH/H₂O.
- ☛ Poner en evidencia la existencia de tautómeros en el sistema PAN-H⁺ y analizar su relación con los equilibrios ácido-base.
- ☛ Realizar el refinamiento de las constantes de acidez del sistema PAN-H⁺ a partir de datos espectrofotométricos por métodos numéricos (TRIANG y SQUAD).
- ☛ Realizar la interpretación de los resultados obtenidos a la luz de cálculos teóricos de las moléculas involucradas.



FUNDAMENTO TEÓRICO

III.I. MÉTODOS DE DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO

La determinación experimental de constantes de equilibrio se realiza por diferentes métodos analíticos: espectrofotométricos, potenciométricos, radioquímicos, etc. La espectrofotometría UV/Visible es de los métodos más empleados, debido a que es relativamente sencillo, económico y de uso general.

La determinación de constantes requiere que el sistema se encuentre en equilibrio o al menos en estado estacionario, el cumplimiento de las leyes ideales de la absorción (ley de Beer y ley de aditividades) y una estequiometría simple.

La forma de procesar los datos espectrofotométricos va a depender de la complejidad química que presenta el sistema. En el caso de sistemas sencillos el procesamiento de los datos puede simplificarse aplicando los métodos clásicos tradicionales; pero en el caso de sistemas más complicados el tratamiento de los datos requiere la aplicación de métodos gráficos más desarrollados o bien de métodos computacionales.

Entre los métodos gráficos tradicionales más usados se encuentran el método de relaciones molares y el método de variaciones continuas:

III.I.I. Métodos Clásicos

RELACIONES MOLARES

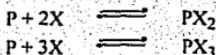
Este método consiste en determinar valores de absorbancia a una longitud de onda para diferentes sistemas donde la fracción molar de todos los componentes menos uno se mantiene constante mientras que la de este último se hace variar. La determinación de la estequiometría de la reacción de formación se estima por el cambio de pendiente en la función de absorbancia contra fracción mol (que en el caso límite está formada por varias rectas) y la constante de equilibrio se estima de la desviación de las absorbancias experimentales con respecto a las absorbancias del caso límite.

VARIACIONES CONTINUAS

Este método consiste en determinar valores de absorbancia a una longitud de onda para diferentes sistemas en donde la masa de concentraciones de los componentes se mantiene constante, por lo que sus fracciones molares varían de 0 a 1.0. La determinación de la estequiometría de la reacción de formación también se estima por el cambio de pendiente en la función de absorbancia contra fracción mol (que en el caso límite está formada por varias rectas) y la constante de equilibrio se estima de la desviación de las absorbancias experimentales con respecto a las absorbancias del caso límite.



Supóngase que pueden formarse varios complejos:



y que en ciertas condiciones predomina un complejo. El método de **variación continua** (también llamado método de Job) es una técnica para identificar la estequiometría del complejo predominante.

El procedimiento clásico consiste en hacer mezclas con alícuotas de soluciones equimolares de P y X (quizá seguidas de una dilución a volumen constante), de manera que la concentración total (formal) de P + X permanezca constante. La absorbancia de cada solución se mide a una longitud de onda apropiada, y se grafica la absorbancia corregida (que se define enseguida) contra la fracción molar de X. Se alcanza una absorbancia máxima a la composición que corresponde a la estequiometría del complejo predominante.

La absorbancia corregida se define como la absorbancia medida menos las absorbancias de P y X libre por separado:

$$\text{Absorbancia corregida} = \text{Absorbancia medida} - \epsilon_p \cdot b \cdot P_T - \epsilon_x \cdot b \cdot X_T$$

Donde ϵ_p y ϵ_x son las absorbitividades molares de P pura y X pura, b es el trayecto óptico de la muestra (espesor de la celda), y P_T y X_T son las concentraciones totales formales de P y X en la solución. En muchos experimentos, P o X (o ambas) no absorben a la longitud de onda de interés, de manera que no es necesaria la corrección de la absorbancia.

La absorbancia máxima se produce a la fracción molar de X que corresponde al punto estequiométrico.

MÉTODOS DE BJERRUM, LEDEN Y FRONEAUS

En estos métodos se aprovecha la forma matemática polinomial de funciones tales como el coeficiente de complejación y el número promedio de ligantes, con la concentración del metal o el ligante. Se buscan las regiones y representaciones de estas funciones en las que es posible hacer una aproximación lineal. La gráfica de estas rectas por intervalos permite conocer los valores de las constantes de equilibrio y el número de ligantes de las especies predominantes, que se encuentran relacionadas con los parámetros de las ecuaciones de las diferentes rectas.

III.I.I. Método Gráfico :

Considérese el equilibrio:



En donde D y X son solutos capaces de existir independientemente, pero que se pueden asociar para generar el complejo DX.

X y D difieren en su modo de absorber radiación en la región UV - visible, lo que sugiere que las mediciones de absorbancia debieran ser útiles para hallar el grado de conversión de X a DX, en una mezcla reaccionante que se halla en equilibrio. Una ventaja singular de la espectrofotometría sobre otros métodos de análisis químicos es su capacidad de "observar" varias especies en solución, mediante la elección de longitudes de onda apropiadas, sin alterar el sistema bajo estudio. Además, se pueden hacer las determinaciones espectrofotométricas con precisión excelente, sobre rangos amplios de concentración de solutos, y con soluciones en solventes distintos de agua.

Definición del sistema:

Vamos a considerar la sustancia D como una especie que dictamina el avance que logrará la reacción hacia la derecha. Por supuesto, en ausencia de D, no puede haber reacción, y toda sustancia X permanecerá sin cambios. A concentraciones elevadas de D, la reacción será desplazada hacia la derecha, quizá aproximándose a una conversión del 100% de X en DX.

Se describen más claramente estas ideas en conexión con la expresión para el cociente de equilibrio para la reacción:

$$Q = [DX] / [X] [D]$$

y, por tanto:

$$[DX] / [X] = Q [D]$$

Apreciamos que la razón de DX a X depende, en la mezcla equilibrada, directamente de la concentración de equilibrio de D, como también del valor del cociente de equilibrio. Para complejos fuertes con un Q grande, solo hace falta un pequeño exceso de D para lograr una conversión casi completa de X en DX.

Para complejos débiles, con Q = 10 por ej., incluso con una molaridad tan alta como 1.0 para D, la razón sólo valdrá 10, lo que corresponde a una conversión de 90%, aproximadamente.

Supongamos que se prepara una solución mezclando C_d moles de la sustancia D y C_x moles de sustancia X por litro. A medida que la reacción procede hacia el equilibrio, hay una disminución de las concentraciones D y X y un aumento en la de DX

Reacción	D	+	X	=	DX
Molaridad inicial	C_d		C_x		0
Molaridad final	$C_d - [DX]$		$C_x - [DX]$		$[DX]$

Para el caso favorable en que se puede encontrar una longitud de onda, a la que DX es la única especie que absorbe, se podrá obtener los datos para calcular [DX] con una determinación de la absorbancia, siempre que esta sustancia tenga una absorbitividad molar conocida a dicha longitud de onda.

EL MODELO BÁSICO

La solución contiene una concentración de equilibrio conocida de la sustancia D tal, que la sustancia X sólo convierte parcialmente a DX. La absorbancia de esta solución, determinada a λ_2 con una celda de 1.00 cm, sería:

Si se cumple la ley de aditividades:

$$A = \epsilon_x [X] + \epsilon_{DX} [DX]; \quad b = 1$$

Es esto una consecuencia directa de la aplicación de la ley de Beer a dos especies que absorben en la mezcla, podemos definir ahora la absorbitividad aparente:

$$\epsilon \equiv A_{mezcla} / b C_x$$

de donde:

$$A = \epsilon_x C_x \quad b = 1$$

En que C_x es la concentración total de X y DX

$$C_x = [X] + [DX]$$

Igualando hallamos:

$$A = \epsilon_x C_x = \epsilon_x [X] + \epsilon_{DX} [DX]$$

Sustituyendo el valor de DX tenemos:

$$[DX] = C_x [\epsilon - \epsilon_x / \epsilon_{DX} - \epsilon_x]$$

y

$$[X] = C_x [\epsilon_{DX} - \epsilon_x / \epsilon - \epsilon_x]$$

Se obtiene un resultado importante si dividimos las dos últimas ecuaciones:

$$[DX] / [X] = [\epsilon - \epsilon_x / \epsilon_{DX} - \epsilon_x]$$

La ecuación anterior indica como se puede determinar la razón de molaridades mediante ecuaciones de absorbancia solamente. Una vez establecida esta razón, dada la suposición establecida de que se conoce la concentración de equilibrio de la sustancia D, se tiene de inmediato el cociente de equilibrio buscado:

$$Q = 1 / [D] \cdot [DX] / [X] = 1 / [D] \cdot [\epsilon - \epsilon_x / \epsilon_{DX} - \epsilon_x]$$

EL MODELO PROPUESTO

El cálculo de Q a partir de la última ecuación requiere cuatro valores experimentales: la concentración de equilibrio de la sustancia D, la absorbitividad de la mezcla equilibrada, y las absorbitividades de las dos especies X y DX.

Sea:

A = La absorbancia del sistema a cualquier valor de pH.

A_I = La absorbancia del sistema en medio ácido.

A_{II} = La absorbancia del sistema en medio básico.

C₀ = Suma de las concentraciones de H₂L y HL.

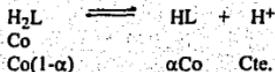
l = 1,0

Donde:

I = La forma H₂L.

II = La forma HL.

Considérese el equilibrio:



$$A_I^\lambda = A_{\text{H}_2\text{L}}^\lambda = \epsilon_{\text{H}_2\text{L}}^\lambda | \text{Co} |$$

$$A_{II}^\lambda = A_{\text{HL}}^\lambda = \epsilon_{\text{HL}}^\lambda | \text{Co} |$$

A un pH dado:

$$\text{Co} = | \text{H}_2\text{L} | + | \text{HL} |$$

Si se cumple la ley de aditividad:

$$A_X^\lambda = A_{\text{H}_2\text{L}}^\lambda + A_{\text{HL}}^\lambda$$

$$A_X^\lambda = [\epsilon_{\text{H}_2\text{L}}^\lambda | \text{H}_2\text{L} |]_{\text{eq.}} + [\epsilon_{\text{HL}}^\lambda | \text{HL} |]_{\text{eq.}}$$

$$A_I - A_X = [\epsilon_{\text{H}_2\text{L}}^\lambda | \text{Co} |] - [\epsilon_{\text{H}_2\text{L}}^\lambda | \text{H}_2\text{L} |_{\text{eq.}} + \epsilon_{\text{HL}}^\lambda | \text{HL} |_{\text{eq.}}]$$

De donde:

$$| \text{H}_2\text{L} | = \text{Co} - | \text{HL} |$$

Combinando ambas ecuaciones:

$$A_I - A_X = [\epsilon_{\text{H}_2\text{L}}^\lambda - \epsilon_{\text{HL}}^\lambda] | \text{HL} |$$

De igual manera:

$$| \text{HL} | = \text{Co} - | \text{H}_2\text{L} |$$

$$A_X - A_{II} = [\epsilon_{\text{H}_2\text{L}}^\lambda - \epsilon_{\text{HL}}^\lambda] | \text{H}_2\text{L} |$$

Dividiendo:

$$\frac{A_I - A_X}{A_X - A_{II}} = \frac{[\epsilon_{\text{H}_2\text{L}}^\lambda - \epsilon_{\text{HL}}^\lambda] | \text{HL} |}{[\epsilon_{\text{H}_2\text{L}}^\lambda - \epsilon_{\text{HL}}^\lambda] | \text{H}_2\text{L} |}$$

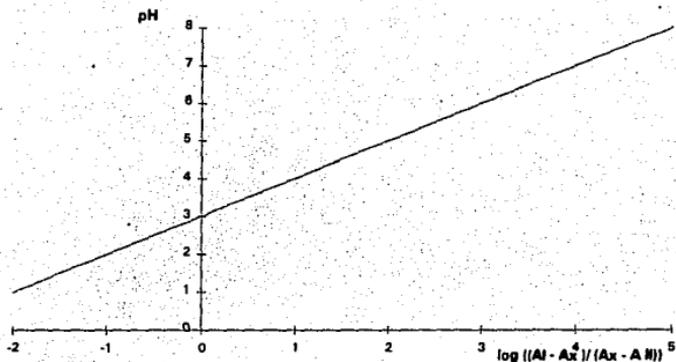
De la cual se obtiene:

$$\frac{A_I - A_X}{A_X - A_{II}} = \frac{|HL|}{|H_2L|}$$

Por otra parte de K_A , se obtiene:

$$pH = pK_A + \log \frac{|HL|}{|H_2L|}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{A_I - A_X}{A_X - A_{II}}$$



Los métodos gráficos anteriores son importantes, ya que en un tiempo solamente se podían estimar las constantes de equilibrio por medio de ellos; sin embargo, estas estimaciones para algunos equilibrios químicos, no son de calidad debido a que los métodos gráficos presentan una serie de limitaciones tal que poco sistemas se ajustan a ellas.

Las principales limitaciones son: que exista un solo equilibrio químico representativo en el sistema, que la estequiometría de la reacción no sea muy complicada y que la reacción sea cuantitativa.

III.I.III. Métodos Computacionales

Con el auge de la computación se crearon una serie de programas computacionales para el refinamiento de constantes de equilibrio en sistemas multirreaccionantes y multicomponentes. Estos programas varían de acuerdo al algoritmo matemático que emplean y a la información experimental que se utiliza. Algunos de ellos son:

Programas computacionales que se utilizan para el refinamiento de constantes de equilibrio

PROGRAMA	ALGORITMO	DATOS
SQUAD	GAUSS-NEWTON	ABSORBANCIAS
DALSFEX	MARQUARDT	ABSORBANCIAS FEM
SUSPEQUA	GAUSS-NEWTON	FEM
MIQUV	GAUSS-NEWTON	F.E.M.
SPECFIT	MARQUARDT	ABSORBANCIAS FEM

Los programas computacionales tienen la ventaja, además de permitir el estudio de sistemas complicados (multirreaccionantes y multicomponentes), de realizar un estudio estadístico de la información resultante. Esto es muy importante, ya que con esta información estadística se puede determinar la calidad de los resultados obtenidos.

La calidad de los resultados obtenidos puede ser evaluada, en principio, mediante parámetros estadísticos tales como la desviación estándar y la suma de cuadrados.

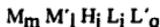
Aunque los métodos computacionales tienen grandes ventajas sobre los métodos gráficos no se puede prescindir totalmente de estos, debido a que se requiere alimentar valores de constantes de equilibrio, relativamente cercanos al real. Esta información puede estimarse a partir de los métodos gráficos.

En el presente trabajo se utilizó el programa computacional SQUAD para el refinamiento de las constantes de equilibrio

PROGRAMA SQUAD:

SQUAD es un programa computacional creado por Legget⁽³²⁾ escrito en lenguaje FORTRAN. Está diseñado para refinar constantes de equilibrio de un modelo químico propuesto, a partir de datos de absorbancia obtenidos a diferentes longitudes de onda y a diferente composición química del sistema.

El modelo químico propuesto puede ser dependiente o independiente del pH. El modelo químico propuesto puede tener especies del tipo:



$$m, l, j, i, q \geq 0$$

El refinamiento de las constantes se realiza por medio de una minimización de la suma de los residuos de absorbancia cuadráticos - por mínimos cuadrados no lineales - empleando el algoritmo de Gauss-Newton.

$$U = \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^{NW} (A^T_{i,k} - A^E_{i,k})^2$$

I = todas las soluciones.

NW = todas las longitudes de onda.

$A^T_{i,k}$ = absorbancia calculada por SQUAD en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.

$A^E_{i,k}$ = absorbancia experimental en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.

La resolución de la minimización requiere el cálculo de las absorbancias a la k-ésima solución.

Para conocer los valores de absorbancia se necesita resolver la ecuación de Beer; SQUAD propone los coeficientes de absortividad molar por especie, y determina la concentración de cada una empleando el algoritmo Newton - Raphson.

La convergencia se da si la diferencia en la minimización de un ciclo iterativo a otro difiere como máximo 0.001. Que el criterio anterior se cumpla no significa que se tiene el mejor refinamiento de constantes, debido a que se puede caer en el caso de una convergencia en un mínimo relativo.

Los parámetros estadísticos que emplea SQUAD para determinar si el modelo químico propuesto explica la información experimental alimentada son los siguientes:

- 1.- Parámetro de correlación (matriz).
- 2.- La desviación estándar sobre los datos de absorbancia (σ_{datos}), y de las constantes (σ_{ctes}).
- 3.- La desviación estándar por espectro (σ_{espectro}).
- 4.- La desviación estándar sobre los coeficientes de absortividad molar (σ_{coef}).

El parámetro de correlación indica si existe una distribución conjunta de Y y las X_i ; es decir, se determina la asociación entre variables. Puede valer de 0 a +1 y es una

medida de la dependencia lineal entre las variables. Sin embargo, un coeficiente igual a uno no siempre significa un buen juego de constantes refinadas.

σ_{datos} es un indicativo de la validez del modelo químico propuesto; si se supone que éste es correcto, entonces el intervalo en el que se deben encontrar las desviaciones estándar es de ± 0.0001 a ± 0.0004 .⁽³²⁾

Braibanti y Brushei⁽³³⁾ proponen que valores de σ_{ctes} del orden del 1% son aceptables, aunque esto no siempre es fácil de lograr.

Los dos últimos parámetros estadísticos σ_{espectro} y σ_{coef} dependen de las desviaciones estándar en los datos de absorbancia y de las constantes.

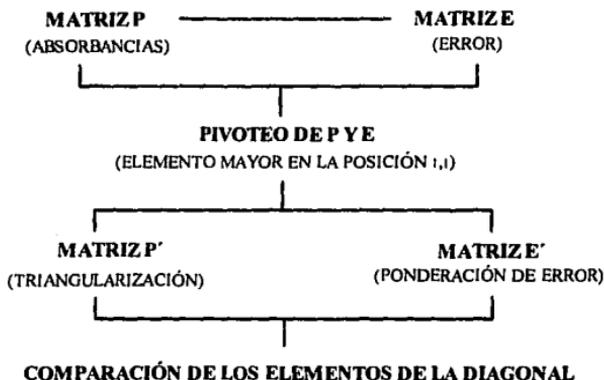
El análisis estadístico que presenta SQUAD así como los intervalos que propone, depende en gran medida de la precisión del espectrofotómetro empleado, de la cantidad de datos alimentados y, sobre todo, de la complejidad química del sistema bajo estudio.

Para un mejor uso de SQUAD es necesario conocer el número de especies químicas que absorben radiación electromagnética en un sistema, para así poder proponer " más fácilmente " el número de equilibrios químicos independientes en el mismo. Esta información puede obtenerse a partir del programa TRIANG.

PROGRAMA TRIANG

TRIANG es un programa computacional escrito en lenguaje FORTRAN. TRIANG estima el número de especies que absorben radiación electromagnética en el sistema, a partir de los valores de absorbancia a diferentes longitudes de onda para distintas soluciones, y considerando el error en las lecturas de transmitancia (ΔT).

La forma de establecer si una especie química absorbe radiación electromagnética involucra una comparación entre los valores de absorbancia y los errores asociados a las mismas, suponiendo el cumplimiento de la ley de Beer y la de aditividades, de acuerdo al algoritmo que se encuentra en la siguiente figura:



Algoritmo que usa el programa TRIANG

TRIANG calcula los elementos de una matriz de error, considerando el valor de ΔT , la ecuación del error en absorbancia y la teoría de propagación del error.

Al comparar las diagonales, verifica si el elemento E'_{jj} de la matriz del error multiplicado por tres es menor que el elemento P'_{jj} de la matriz de absorbancias; entonces, se concluye que este elemento diagonal de la matriz de absorbancias es diferente de cero. En caso contrario se concluye que ese elemento es igual a cero.

El número de especies que absorben en el sistema se estima como suma de los elementos P'_{jj} , diferentes de cero.

El error en las lecturas de transmitancia (ΔT) es igual a :

$$\Delta T = \{ \text{Error}_{\text{instrumental}}^2 + \text{Error}_{\text{volumétrico}}^2 \}^{1/2}$$

El error instrumental es igual al error que se comete en las lecturas de absorbancia y es función directa del espectrofotómetro empleado.

El error volumétrico está asociado fundamentalmente al material utilizado en el experimento para la manipulación y medición de líquidos.

Por lo tanto es importante estimar el valor de ΔT para obtener una mejor información de TRIANG; sin embargo, hay que tener cuidado, ya que esta información no es concluyente.

Para datos espectrofotométricos obtenidos experimentalmente el valor de ΔT debe encontrarse en el intervalo de $0.003 \leq \Delta T \leq 0.010$. De hecho, el número de especies que se obtienen a través del programa TRIANG es muy sensible al valor de ΔT .

III.II. DETERMINACIÓN DE pH EN SOLVENTES NO ACUOSOS

Puesto que las propiedades químicas de un sistema cambian, o son completamente distintas de un solvente con respecto a otro; la determinación de pH de una mezcla etanol-agua es distinta que cuando se trata de un medio acuoso que es lo que estamos acostumbrados a manejar. Por ende, debemos establecer el modo de determinar el pH para nuestro sistema, de acuerdo a la proporción alcohol-agua que estemos manejando:

III.II.I. pH en soluciones acuosas.

En una nomenclatura rigurosa, se distingue pH de $p a_H$. El primer valor corresponde a una lectura tomada del pH-metro, denominado pH operacional; la segunda es el logaritmo negativo de la actividad del ión hidrógeno:

$$p a_H = -\log(m_H \gamma_H) \dots (III.II-1)$$

donde:

m_H = molalidad de los iones hidrógeno.

γ_H = coeficiente molal de actividad de los iones hidrógeno.

A 25 °C la diferencia entre molalidad y molaridad es prácticamente nula. El coeficiente de actividad está formulado de tal manera que se toma un valor unitario para solutos en disolución infinita, de tal modo que se cumple que:

$\gamma_H \Rightarrow 1$ como $m_H \Rightarrow 0$, de esta manera puede calcularse a partir de una concentración conocida de iones hidrógeno y el coeficiente de actividad del ión hidrógeno.

En soluciones diluidas, el coeficiente de actividad puede ser estimado con la ayuda de la ecuación de Debye-Hückel tal que:

$$\log \gamma = -Az^2 I^{1/2} / 1 + Ba I^{1/2} \quad (III.II-2)$$

donde:

I = fuerza iónica = $1/2 \sum c_i z_i^2$.

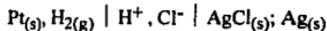
z = carga iónica.

a = parámetro de tamaño del ión en Å.

$A = 0.509$ y $B = 0.329$ para solución acuosa a 25°C.

Sin embargo, la estimación de los coeficientes de actividad para el ión hidrógeno es generalmente eludida y el pH es medido de soluciones en las que se desconoce la concentración de iones hidrógeno. Por tanto es impráctico determinar el pH por medio de la combinación de la concentración del ión hidrógeno y el coeficiente de actividad.

Para propósitos prácticos, el pH se define y se mide operacionalmente en términos de la fuerza electromotriz (fem) de una celda completa, compuesta de un electrodo de hidrógeno y un electrodo de referencia. Para estas mediciones se utilizan, casi invariablemente celdas con electrodos de hidrógeno y plata-cloruro de plata:



Cuando las lecturas de potencial E_e (potencial de la solución estándar de pH), y E_d (potencial de la solución desconocida) se obtienen de un mismo par de electrodos sumergidos en un sistema amortiguador estándar de pH_e y una solución de pH desconocido pH_d , la relación entre pH_d y las cantidades conocidas es:

$$\text{pH}_d = \text{pH}_e + (E_d - E_e)/(2.3RT/F) \quad \dots(\text{III.II-3})$$

donde $2.3RT/F$ es el factor 0.05916 a 25°C cuando la fuerza electromotriz (FEM) se encuentra en volts. La ecuación III.II-3 representa la definición operacional de pH.

Los valores de pH_e son asignados a los buffers estándares en base a las medidas de fem en celdas sin transferencia (sin unión líquida entre soluciones distintas).

Las semireacciones involucradas son:



y la fem de la celda está dada por:

$$E = E^\circ_{\text{AgCl}} + 0.05916 \text{p}a_{\text{H}} - 0.05916 \log m_{\text{Cl}^-} - 0.05916 \log \gamma_{\text{Cl}^-} \quad \dots(\text{III.II-4})$$

Resolviendo para $\text{p}a_{\text{H}}$ se tiene que:

$$\text{p}a_{\text{H}} = (E - E^\circ)/0.05916 + \log m_{\text{Cl}^-} + \log \gamma_{\text{Cl}^-} \quad \dots(\text{III.II-5})$$

Los pasos considerados en la determinación de valores numéricos de p_{aH} por el procedimiento del N.B.S. (National Bureau of Standards of U.S.A.), son los siguientes: (24)

1. Los valores de $p(a_{HCl}) = [(E - E^0)/0.05916 + \log m_{Cl}]$ se obtienen a concentraciones muy bajas de cloruros.
2. Los valores de $p(a_{HCl})^0$ se obtienen para cada buffer por extrapolación de las cantidades $p(a_{HCl})$ a $m_{Cl} = 0$
3. $p_{aH} = p(a_{HCl})^0 + \log \gamma_{Cl}$.
4. El coeficiente de actividad para el ión cloruro es calculado por la convención Bates-Guggenheim en la forma:

$$\log \gamma_{Cl} = -A I^{1/2} / (1 + 1.5 I^{1/2})$$

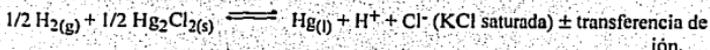
5. El último paso identifica simplemente al pH_e convencional, evaluado con el procedimiento anterior con el p_{aH} . (24)

Bates hace un cuidadoso hincapié en que las escalas de pH definidas por esta escalas no son termodinámicas, sino convencionales. Sin embargo, él añade que cuando un valor convencional de p_{aH} se obtiene de la manera anterior y es insertado en ecuaciones que envuelven a_H , éstos pueden proveer datos de equilibrio que son consistentes con los alcanzados por métodos termodinámicos más rigurosos. La incertidumbre de los valores de pH estimados es de alrededor de ± 0.005 unidades a $25^\circ C$. (24)

La celda hidrógeno-plata-cloruro de plata es utilizada para el trabajo básico como el establecimiento de escala de pH, determinación de las constantes de ionización, pero no es muy conveniente para determinaciones comunes, puesto que requiere de la saturación con gas hidrógeno, (con la cual no todas las soluciones son compatibles), la presencia de concentraciones conocidas del ión cloruro, el cálculo de coeficientes de actividad, etc; por lo que para fines más prácticos, los valores de pH se miden en celdas fem con transferencia (con unión líquida). Se puede representar una celda común de pH, compuesta de un par de electrodos hidrógeno-calomel, por el siguiente diagrama, recordando que el electrodo de hidrógeno gaseoso aquí es usualmente simbólico, puesto que, en la práctica es casi siempre reemplazado por un electrodo de vidrio, el cual funciona como si este fuera un electrodo de hidrógeno gaseoso:



La reacción global para la celda anterior puede ser escrita como:



y la correspondiente ecuación de Nerst es:

$$E = E^0 + 0.05916 p a_H - 0.05916 \log a_{Cl_{ref}} + E_j \quad \dots(III.II-6)$$

Definiendo $E^0 = E^0 - 0.05916 \log a_{Cl_{ref}}$, esto es, reuniendo dentro de E^0 aquellos términos, los cuales se espera que sean constantes para un par de electrodos dado, se puede resolver para $p a_H$:

$$p a_H = [E - (E^0 + E_j)] / 0.05916 \quad \dots(III.II-7)$$

Donde E_j es el potencial de unión líquida originado en la unión entre el puente salino de KCl y la solución de pH que quiere ser determinado. La indicación "ref" adjunto a la actividad de iones cloruro, hace hincapié en el hecho de que el cloruro se encuentra en el electrodo de referencia y no en el compartimiento de pH.

A partir de la ecuación III.II-7 se puede derivar una definición operacional de pH (Ecuación III.II-3), como sigue:

1.. La cantidad $(E^0 + E_j)$ puede ser evaluada, vía la ecuación III.II-7 a partir de la medida de fem, E, para un buffer estándar de pH conocido, el cual se asume igual a $p a_H$.

La anterior operación, es en efecto realizada al medir con un pH-metro el valor de un buffer estándar.

2.. Si asumimos que, para un par de electrodos dado la cantidad $(E^0 + E_j)$ permanece constante cuando un estándar es reemplazado por una solución desconocida, la definición de pH de la ecuación III.II-3 puede ser obtenida.

La mayor suposición que debe ser hecha cuando se emplea la definición operacional de pH, es que el potencial de unión líquida entre el puente salino y la solución de pH, es la misma para el estándar y para la solución desconocida, es decir, $E_j(e) = E_j(d)$, así que los E_j 's se cancelan entre la estandarización y el paso de prueba. Si éstos no se cancelan (y, estrictamente hablando, nunca lo hacen, a menos que la solución estándar y la desconocida sean exactamente iguales), entonces el error en pH introducido por la diferencia en los potenciales unión líquida, está dado por:

$$p a_H - pH = [E_j(e) - E_j(d)] / 0.05916 = \Delta E_j / 0.05916 \quad \dots(III.II-8)$$

Cabe destacar que, los valores de pH_e obtenidos de celdas sin potencial de unión líquida, contienen errores de E_j no compensatorios.

El valor residual (no cancelado) de potencial de unión líquida dado en la parte derecha de la ecuación III.II-8, es el motivo por el que las lecturas del pH-metro

obtenidas operacionalmente "mienten" en la misma escala de pH como en los valores de los amortiguadores estándares, solo en un rango limitado de pH operacional de aproximadamente 2 a 12 en solución acuosa. El error E_j , es la razón por la que, para una exactitud en las medidas de pH la composición de la solución desconocida se encuentra marcada por una alta concentración de soluto en la solución, una elevada acidez o basicidad, la presencia de coloides, suspensiones y por la presencia de solventes no acuosos.

III.II.II. Concepto de a_{H^+} en medios no acuosos

Considerando que todo ácido es una especie química capaz de perder un protón (H^+) y una base toda especie capaz de captarlo, según la teoría de Brønsted, podemos expresar el siguiente equilibrio:

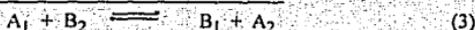
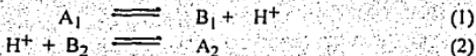
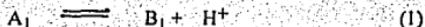


donde A_1 y B_1 constituyen el par ácido base y H^+ la partícula intercambiada.

Al anterior equilibrio le corresponde la siguiente constante:

$$K^1_1 = (a_{B_1} a_{H^+})/a_{A_1}$$

K^1_1 expresa la constante de disociación intrínseca del ácido, cuyo valor depende del disolvente; sin embargo, el esquema anterior es hipotético, porque en la práctica el protón libre no existe; en consecuencia, la disociación indicada solo puede existir como tal, a menos que H^+ sea captado por la base B_2 de otro par ácido-base, según los siguientes equilibrios:



El grado de desplazamiento a la derecha de esta reacción, aumentará a medida que A_1 sea un donador fuerte y B_2 un receptor fuerte; si combinamos las constantes intrínsecas de los equilibrios 1 y 2 obtenemos:

$$K^1_1 = (a_{B_1} a_{H^+})/a_{A_1}$$

$$K^1_2 = (a_{B_2} a_{H^+})/a_{A_2}$$

$$K = (a_{B_1} a_{A_2})/(a_{A_1} a_{B_2}) = K^1_1 / K^1_2$$

Ahora bien, si B_2 es un disolvente S con características básicas (es decir se trata de un disolvente protofilico), el equilibrio (3) se transforma de la siguiente manera:



entonces la constante K_2 es ahora K_{HS^+} a una $a_B=1$:

$$K_{HS^+} = \frac{|H^+|}{|SH^+|} = a_{H^+}/a_{SH^+}$$

Donde $a_S=1$ en soluciones diluidas. De lo anterior, generalizando para cualquier disolvente obtenemos la constante relativa:

$$K_{HS^+} = K_1/K_{SH^+} = (a_{A_1}a_{SH^+})/a_{HA}$$

Relacionando las constantes intrínseca y relativa, se tiene que:

$$K_1/K_{HS^+} = \frac{|H^+|}{|SH^+|} = a_{H^+}/a_{SH^+}$$

Donde $a_{H^+} = K_{HS^+} \cdot |SH^+| = K_{HS^+} a_{SH^+}$

Y para un solvente no acuoso queda definido que:

$$pH^* = -\log(a_{H^+}).$$

III.II.III. pH en Soluciones no Acuosas.

Dos parámetros en la ley de Nernst, a partir de los cuales se deriva $p a_H$ (ecuación III.II-4), pueden cambiar con la composición del disolvente. El coeficiente de actividad cambia, puesto que la constante dieléctrica del disolvente, altera las constantes A y B de la ecuación de Debye-Hückel (ecuación III.II-2). Sin embargo, en soluciones diluidas esto puede ser un mínimo factor.

Experimentalmente, se sabe también que E^0 cambia con el disolvente, de hecho, por ejemplo E^0 para el electrodo plata-cloruro de plata, el cual es 0.2234V a 25° en agua, asume el valor de 0.1906 en 50 % (p/p) de metanol mezclado con agua y cambia hasta -0.0101V en metanol anhidro.

Una vez que se consideran estos cambios, se puede escribir la misma expresión formal para $p a_H$ en soluciones no acuosas, como se hizo para soluciones acuosas, excepto que se designará para soluciones no acuosas $p a_H^*$ con asterisco y los potenciales y coeficientes de actividad, con una "s" en el lado inferior izquierdo del símbolo:

$$p a_H^* = [(E - s E^0)/0.05916] + \log m_{Cl} + \log s \gamma_{Cl^-} \quad \dots(III.II-9)$$

donde:

$$a_H^* = m_H s \gamma_H$$

Los nuevos coeficientes de actividad se aproximan a la unidad en soluciones muy diluidas como en el caso del disolvente acuoso. De la misma manera, se puede asignar valores de $p H_s^*$ a soluciones amortiguadoras estándar en cualquier disolvente anfiprótico y de este modo, establecer una escala de $p H^*$ en cualquier disolvente modelada después de la escala en agua. Asimismo, es posible medir operacionalmente $p H_s^*$ en casi cualquier disolvente.

Este procedimiento de medir y definir valores de $p H$ conduce a tantas escalas independientes de $p H$, como solventes existen. Las escalas son independientes a causa de que los coeficientes de actividad de los iones en ellos están referidos a dilución infinita en un solvente dado. La única manera de hacer de que todas las escalas de $p H$ tengan un denominador común, es estimar en dichos medios, el coeficiente de actividad de los iones hidrógeno $m \gamma_H$, en solvente para los que la correlación de la escala de $p H$'s sea deseable.

Si se define que:

$$p a_H = p a_H^* - \log m \gamma_H \quad \dots(III.II-10)$$

de tal modo que los valores del $\log_m \gamma_H$ sean conocidos para un medio dado, los valores numéricos en ese medio pueden ser expresados en una escala de $p a_H$.

Una manera de hacer esta correlación entre escalas, es utilizar el valor acuoso del E^0 del electrodo plata-cloruro de plata (${}_{ac}E^0$) cuando se interpreta la medida del potencial de una celda hidrógeno-plata-cloruro de plata en un medio no acuoso; de este modo la ecuación III.II-9 asume la forma:

$$p a_H = [(E - {}_{ac}E^0)/0.05916] + \log m_{Cl} + \log s/\gamma_{Cl} + \log_m \gamma_{Cl} \quad \dots(III.II-11)$$

En la expresión anterior, el $p a_H$ se refiere al estado estándar acuoso, esto es, todos los coeficientes de actividad se vuelven unitarios en dilución infinita en agua. Ello es consecuencia del uso de los potenciales estándares acuosos ${}_{ac}E^0$ en la ecuación 10. Como las soluciones son infinitamente diluidas en el medio no acuoso, s/γ_{Cl} se aproxima a la unidad; pero el efecto del medio $m\gamma_{Cl}$ persiste. Es decir que si se conoce el valor del efecto del medio (coeficiente de transferencia de actividad), para el ión cloruro, es posible expresar la medida de $p a_H$ en un disolvente no acuoso en la escala acuosa. No obstante, una cierta cantidad de datos de pH no acuoso pueden ser interpretados sin el conocimiento de los efectos del medio, lo cual fue demostrado para mezclas metanol-agua y etanol-agua. En dicho estudio, ciertas relaciones entre pH y $p a_H^*$ fueron derivadas y sus aplicaciones prácticas fueron demostradas en soluciones buffer en el medio alcohol-agua. Las medidas de pH (lecturas del pH-metro o pH operacional), fueron hechas con electrodo de vidrio y calomel, previamente estandarizados con soluciones amortiguadoras acuosas y la fem de una celda de hidrógeno (gas)-plata-cloruro de plata fue medido en las mismas soluciones. A partir de la última, se obtienen los valores de $p(a_H\gamma_{Cl})$ ya que ellos son iguales a la suma de los dos términos de la parte derecha de la ecuación III.II-10. La diferencia entre las dos cantidades medidas produce:

$$pH - p(a_H\gamma_{Cl}) = (\Delta E_j / 0.05916) + \log_m \gamma_{Cl} + \log s/\gamma_{Cl} \quad \dots(III.II-12)$$

Después de estimar el efecto salino del coeficiente de actividad para el ión cloruro, s/γ_{Cl} , a partir de la ecuación de Debye-Hückel, se aislaron los términos desconocidos $[(\Delta E_j/0.05916) + \log_m \gamma_{Cl}]$ a partir de los cuales se calcularon las cantidades relacionadas:

$$[(\Delta E_j/0.05916) - \log_m \gamma_H] = \delta \quad \dots(III.II-13)$$

Restando la ecuación III.II-10 y combinándola con la ecuación III.II-8 se tiene que:

$$p a_H^* = pH_{operacional} - \delta \quad \dots(III.II-14)$$

Para cada medio alcohol-agua, se tienen los valores de δ , los cuales se volvieron constantes e independientes del pH, así que, la interpretación de los valores operacionales de pH a partir de la ecuación III.II-14 es posible. los valores de δ se encuentran recopilados en la siguiente tabla:(24)

Valores de la constante δ medio etanol-agua a 25°C				
$\delta \{[(\Delta E_j/0.05916) - \log_m \gamma_H]$ en unidades de pH y potencial				
% (P/P) Etanol	δ	$\log_m \gamma_H$	ΔE_j	
			pH	mV
0	0.000	0.00	0.00	0
20	0.020	0.06	0.008	+5
35	0.100	-0.19	-0.09	-5
50	0.210	-0.62	-0.41	-24
65	0.240	-0.83	-0.59	-35
80	0.110	-0.67	-0.56	-36
90	-0.204	-0.46	-0.86	-51
100	-2.910	1.68	-1.23	-73

En la tabla anterior, se puede observar que los valores de δ se vuelven más pequeños alrededor de un contenido de etanol del 80%. Aparentemente, el error de unión líquida y el efecto del medio para el protón se cancela en gran parte de dicho intervalo de composición del disolvente.

III.III. EFECTO DE LOS DISOLVENTES NO ACUOSOS EN UN SISTEMA QUÍMICO

Un modo de incrementar la selectividad en la espectrofotometría de absorción es manejar a conveniencia, algunas propiedades fisicoquímicas de la disolución como el empleo de solventes orgánicos, tanto puros como mezclas solvente orgánico-agua en proporciones óptimas para la determinación; en nuestro caso empleamos una mezcla etanol-agua como solvente, de aquí el interés por conocer como se presentan o varían las propiedades del sistema:

III.III.I. Propiedades Generales de los Disolventes:

La utilización de disolventes variados, ofrece numerosas posibilidades, puesto que las propiedades químicas pueden verse modificadas al cambiar de disolvente. Cuando se pasa de un disolvente a otro, no sólo pueden cambiar la constante de los equilibrios ácido-base, óxido-reducción, complejación, solubilidad, sino que también pueden dejar de existir en el nuevo disolvente las especies químicas que existían en el primero; en su lugar pueden aparecer otras especies: nuevos grados de oxidación, ácidos, bases ó complejos diferentes. Esto ofrece nuevas y considerables posibilidades.

El número de disolventes puros utilizados es ya grande, si se consideran los cuerpos que son líquidos a la temperatura ordinaria pero se puede operar a temperaturas elevadas, como en el caso de las sales fundidas, o más bajas, por ejemplo amoníaco líquido.

Además se puede multiplicar hasta el infinito el número de disolventes utilizando mezclas, haciendo así variar en forma continua sus propiedades, razón por la cual se tiene un sinnúmero de posibilidades.

Es posible elaborar para cada disolvente una química y una electroquímica a veces tan importantes como las que se refieren al disolvente agua, el más estudiado hasta el momento.

A la vista de esta infinidad de posibilidades, no es práctico describir el comportamiento de una especie química en cada uno de los disolventes, por lo que, lo más adecuado es, a partir de las propiedades de dicha especie en agua, predecir, al menos cualitativamente, su comportamiento en otro disolvente.

Para fines prácticos se consideran dos clases de disolventes:

1. Disolventes Moleculares poco disociados.
2. Disolventes de Estructura iónica o ionizados.

1. **DISOLVENTES MOLECULARES POCO DISOCIADOS** Cuya constante de autoprotólisis tienen un valor muy pequeño entre estos tenemos los siguientes tipos:

• **Disolventes Moleculares Disociantes:** Aquellos que tienen un valor elevado de su constante dieléctrica (superior a 40), y que por tanto provocan la disociación de los pares iónicos.

• **Disolventes Moleculares No Disociantes:** Si tienen una constante dieléctrica pequeña (menor a 20). Los cuales son poco disociantes o no provocan dicho fenómeno en un par iónico.

2. **DISOLVENTES DE ESTRUCTURA IÓNICA O IONIZADOS** Presentan una constante de autoprotólisis elevada, por lo que tienen fuertes efectos disociantes sobre un par iónico.

Aquí el interés está orientado a los disolventes moleculares disociantes, como es el caso del etanol y el agua.

III.III.II. Efecto de los disolventes en los sistemas espectrofotométricos

Las propiedades y datos termodinámicos, así como las medidas de las propiedades coligativas, generalmente, proveen de información de las características esenciales de las soluciones; a partir de las cuales, la naturaleza de las interacciones fisicoquímicas a nivel molecular pueden ser tan solo inferidas; lo que debe principalmente a que tales datos son obtenidos de cantidades macroscópicas las cuales no son características de las moléculas individuales o iones y sus interacciones. Por otro lado, las mediciones espectroscópicas pueden, en un momento dado, reflejar más directamente las energías y la estructura de las moléculas ó iones, sus agregados y esferas de solvatación y, de esta manera, complementar con los datos del mundo macroscópico, la elucidación de las interacciones soluto-solvente y solvente-solvente.

III.III.III. Efectos fisicoquímicos.

Cuando se disuelve una sustancia en un disolvente, éste actúa de dos formas:

a) Por sus propiedades químicas (propiedades ionizantes):

Si el solvente es polar y, según su estructura, actúa como receptor y donador, transformando así en mayor ó menor grado los enlaces entre los átomos de los cuerpos disueltos; de covalentes en iónicos ("disolvente activo"). Este fenómeno es la ionización del compuesto por acción del disolvente, y se denomina solvólisis.

b) Por su constante dieléctrica (propiedades disociantes) la atracción entre dos iones depende de la constante dieléctrica del medio.

Así, en un enlace puramente iónico $A^+ B^-$ (par iónico) se tiene:



$$K_c = \frac{\{A^+\} \{B^-\}}{\{A^+ B^-\}}$$

donde A^+ y B^- son las especies solvatadas. Este es el equilibrio de disociación iónica y su correspondiente constante de disociación.

La disociación es tanto más grande cuanto más grande es la constante dieléctrica en el caso de los solutos iónicos. Esto queda postulado de manera simple en la siguiente ecuación:

$$pK_c = pK_o + K \frac{z_1 z_2}{r_1 + r_2} \frac{1}{\epsilon}$$

donde $pK_c = -\log k_c$, $pK_o = -\log K_o$ (siendo K_o la constante intrínseca de disociación del soluto), K es la constante de proporcionalidad, Z_1 y Z_2 son las cargas de los iones, r_1 y r_2 la distancia mínima de los dos iones solvatados y ϵ es la constante dieléctrica del medio.

En los disolventes de elevada constante dieléctrica, los enlaces iónicos se rompen totalmente y los pares iónicos se encuentran totalmente disociados. Esto es lo que sucede con el agua y, de manera general, con los disolventes de constante dieléctrica superior a 40. En los disolventes de constante dieléctrica inferior a 15, los iones quedan asociados en su mayor parte. La concentración de los iones se hace despreciable con respecto a la de las moléculas.

Cabe aclarar que los razonamientos anteriormente expuestos, se aplican única y exclusivamente a sustancias en disolución diluida y se consideran equivalentes tanto a las actividades como a las concentraciones.

III.III.IV. Efecto de los disolventes no acuosos en un sistema de determinación.

Los disolventes orgánicos pueden tener varios efectos conocidos en las reacciones de complejación de los iones metálicos.

- ☛ Solvatación: incremento ó decremento en la solvatación del ión metálico.
- ☛ Complejación: el disolvente orgánico también puede formar complejos con el ión metálico ó complejos mixtos Metal-Disolvente-Ligando. En el primer caso, se produce usualmente un efecto interferente con la formación del complejo metal-ligando; en tanto que en el segundo caso está normalmente asociado con un incremento en la estabilidad del complejo formado.
- ☛ Efecto sobre el ligando: La naturaleza del solvente aumenta ó disminuye la formación de una partícula apropiada del ligando, necesaria para la formación del complejo con el metal por su carácter protogénico, protofillico, aprótico y anfiprótico.

Se ha reportado que frecuentemente estos cambios son dependientes del índice de refracción η del medio y de su constante dieléctrica ϵ . En general el valor de la constante dieléctrica ϵ , tiene una acción determinante en relación a los efectos ya mencionados. Si consideramos un complejo M-L formado a partir de partículas aniónicas y catiónicas en solución, (donde el enlace de las mismas es por fuerzas predominantemente electrostáticas) y el cual se encuentra disuelto en un cierto medio, a medida que el valor de ϵ disminuye, se produce un descenso en la polaridad del mismo, con el consecuente decremento en la constante de disociación K_c de dicho complejo. Por lo tanto, la estabilidad del complejo aumenta, ya sea por la formación de la partícula apropiada del ligando, por el decremento de la solvatación del ión por el disolvente por la disminución de la polaridad del disolvente ó por la formación de un complejo mixto Metal-Solvente-Ligando.

III.III.V. Efectos sobre las propiedades espectrales de los sistemas.

Las interacciones solvente-soluto pueden ser debidas esencialmente a la formación de complejos de coordinación, puentes de hidrógeno o a una asociación iónica. Estos efectos pueden tener una repercusión directa en la forma del espectro de absorción; en su intensidad y en la posición de las bandas de absorción. Y tales cambios podrán atribuirse a los fenómenos ya mencionados de interacción, siempre y cuando la especie absorbente en disolvente y otro siga siendo la misma.

La naturaleza del disolvente generalmente afecta la posición, intensidad y forma del espectro de absorción de una sustancia a causa de las interacciones soluto-disolvente, con ello es posible observar cambios espectrales debidos a la aparición de nuevas especies absorbentes de un disolvente con respecto a otro. Sin embargo, los efectos debidos únicamente al solvente, solo pueden ser puestos en evidencia siempre y cuando, nuevas especies no sean formadas.

Es posible encontrar ciertos efectos no específicos de los solventes en los sistemas de absorción. En medios polares, hay fuertes interacciones soluto-disolvente que pueden alterar la cuantización en los niveles de energía vibracional en un sistema. Dichas interacciones, resultan en la posible formación de varias especies absorbentes nuevas lo cual, puede producir una alteración en el espectro general de las bandas de absorción.

Sin embargo, también existe un efecto de los solventes en la posición de las bandas de absorción.

Existen varios lineamientos para predecir los efectos del disolvente en la posición del máximo de absorción espectral. Los parámetros espectrales determinantes son: Una momentánea transición dipolo (desarrollada en el proceso de absorción) y una diferencia entre el momento dipolo permanente del soluto en el estado basal y excitado. En todos los solventes existe una contribución a un pequeño cambio de longitudes de onda mayores respecto a las encontradas en soluciones acuosas, a la que se denomina Polarización roja o efecto Batocrómico, lo cual, para un disolvente dado, es función del índice de refracción n del sistema.

Cuando el soluto es no polar, este corrimiento batocrómico es el único efecto en la longitud de onda de un máximo de absorción, el cual, generalmente varía de manera lineal. Cuando el soluto es polar, un mismo comportamiento lineal puede ser obedecido en solventes no polares.

En general, la totalidad de los cambios para solutos polares, están sujetos a un contribución adicional, que es la dirección de la que depende el incremento ó decremento del momento dipolo durante la transición. Si el momento dipolo del soluto aumenta en la transición, el estado excitado es estabilizado por la solvatación relativa al estado basal, la estabilización de este último contribuirá a un corrimiento hacia longitudes de onda menores, lo que se conoce como Polarización azul ó corrimiento hipsocrómico.



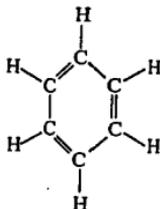
**ALGUNOS ASPECTOS
ELECTRÓNICOS
DE LAS MOLÉCULAS**

IV.1. RESONANCIA

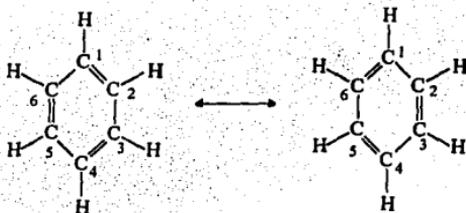
Cuando se puede escribir para una molécula dos o más formas que difieren exclusivamente en la posición de los electrones, la estructura verdadera de la molécula no estará representada correctamente si se usa una sola de estas fórmulas. La estructura verdadera se puede considerar como una combinación mental de las estructuras de las formas contribuyentes. Este concepto se conoce como **resonancia**.

TEORIA DE LA RESONANCIA

En un principio la representación que se usaba más ampliamente era la propuesta de August Kekulé, de la Universidad de Gante; éste imaginó la siguiente fórmula:



De esta estructura, escrita mediante el método de valencias de enlace, podría pensarse que los pares de átomos de carbono unidos por doble enlace deberían encontrarse a una distancia de 1.34 \AA que es la distancia normal entre dos átomos de carbono unidos mediante un doble enlace y los pares de átomos de carbono unidos mediante un enlace sencillo deberían encontrarse a una distancia de 1.54 \AA , que es la distancia normal entre átomos de carbono unidos por un enlace sencillo. Sin embargo, todos los enlaces entre los átomos de carbono en la molécula de benceno se encuentran a una distancia igual, de 1.40 \AA . Por consiguiente, la fórmula anterior no es una representación muy adecuada de la molécula de benceno real. Kekulé llegó a la conclusión de que la fórmula anterior de valencias de enlace no correspondían bien a todas las propiedades del benceno; obteniéndose la siguiente estructura:



En una fórmula $C_{\#1}$ y $C_{\#2}$ se encuentran unidos mediante un doble enlace y en la otra fórmula $C_{\#1}$ y $C_{\#2}$ se encuentran unidos mediante un enlace sencillo. La molécula de benceno real no está representada por ninguna de estas fórmulas si no por una combinación mental de las dos fórmulas escritas. Por consiguiente en la fórmula combinada el enlace entre $C_{\#1}$ y $C_{\#2}$, no será ni doble ni sencillo si no de un tipo intermedio.

Al examinar las dos fórmulas de valencias de enlace, que se conocen como **fórmulas de Kekulé** para el benceno, se puede apreciar que la diferencia principal entre una y otra fórmula es la posición de algunos de los electrones. Las dos fórmulas difieren en cuanto a la posición de los núcleos atómicos de los átomos de carbono adyacentes que se encuentran unidos mediante un doble enlace, en tanto que en la otra fórmula se encuentran unidos mediante un enlace sencillo.

Siempre que es necesario emplear dos o más fórmulas con valencias de enlace para representar una molécula y éstas dos o más fórmulas difieren en la posición de los electrones pi, se dice que la molécula real es un **híbrido de resonancia** de estas fórmulas con valencias de enlace. También se dice que las distintas fórmulas electrónicas contribuyen al híbrido de resonancia.

La estructura y las propiedades de la molécula real, es decir del híbrido de resonancia, se obtienen haciendo una combinación mental de las fórmulas y las propiedades de las diversas formas contribuyentes. Para indicar que dos formas constituyen un híbrido de resonancia se acostumbra poner una flecha con dos cabezas \leftrightarrow entre las dos formas. No debe confundirse esta flecha de doble cabeza, con las que se usan para indicar una mezcla en equilibrio. El equilibrio y la resonancia son dos fenómenos distintos y debe evitarse confundirlos.

El benceno no es el único compuesto que puede considerarse como un híbrido de resonancia, ya que existen muchos otros compuestos, como los hidrocarburos aromáticos y muchos iones, como el ión nitrato y el ión alilo, que no pueden representarse mediante una sola fórmula con valencias de enlace, sino que deben representarse mediante varias fórmulas, de las cuales debe hacerse una combinación mental, si se quiere tener una aproximación razonable de la molécula o ión reales.

IV.II. Características de las formas contribuyentes.

Para poder explicar todas las propiedades conocidas de un híbrido de resonancia, generalmente es necesario emplear muchas fórmulas de valencias de enlace. Sin embargo, frecuentemente se puede explicar la mayoría de las propiedades de la molécula mediante 2, 3, ó 4 formas contribuyentes. Estas formas contribuyentes, que ayudan a explicar a la mayoría de las propiedades, se conocen como **formas contribuyentes principales**. Comúnmente sólo se usan las formas contribuyentes principales para representar un híbrido de resonancia. La habilidad de escoger las formas contribuyentes principales se adquiere mediante la experiencia; sin embargo, hay algunas generalizaciones que pueden ayudar a adquirir esta experiencia.

Las propiedades de una molécula que se considera un híbrido de resonancia no corresponde a las que podrían esperarse para una sola de las formas contribuyentes. Por ejemplo, la distancia carbono-carbono de una de las formas de Kekulé para el benceno tendría dos valores, 1.54 \AA y 1.34 \AA . Los datos experimentales indican que la distancia carbono-carbono de la molécula de benceno no corresponde a los valores anteriores. Las distancias de enlace del híbrido de resonancia son diferentes a las de las formas contribuyentes y no corresponden al promedio de estas distancias, sino que son menores que el promedio. Esta diferencia es característica de los híbridos de resonancia.

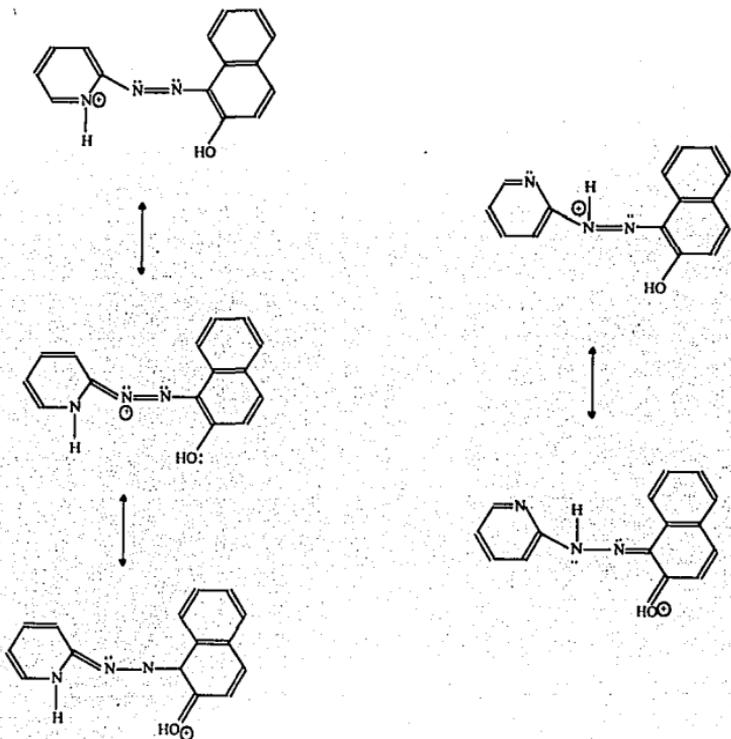
Otra propiedad de los híbridos de resonancia es que las moléculas que pueden representarse mediante estas imágenes mentales son más estables que cualquiera de las formas contribuyentes.

Para explicar el concepto del híbrido de resonancia, se puede tener un ejemplo comparando varias descripciones de una persona con la persona misma. Supóngase que varios conocidos, parientes y compañeros de un estudiante, den varias descripciones de éste. Cada una de estas personas describirá al estudiante desde su propio punto de vista; no habrá ninguna duda de la existencia de este estudiante; sin embargo, no puede considerarse que una sola de estas descripciones sea la verdadera descripción del estudiante. Sólo haciendo una combinación mental de todas las descripciones se puede obtener una descripción más razonable y completa del estudiante. De manera similar, la verdadera descripción de las propiedades de un compuesto que puede representarse como un híbrido de resonancia se obtiene sólo mediante una combinación de las propiedades de las diferentes descripciones posibles para este compuesto.

Para cualquier híbrido de resonancia, la diferencia entre la estabilidad de la molécula más estable de las formas contribuyentes y la estabilidad real de la molécula se conoce como **energía de resonancia** de la molécula. Una observación interesante es que la energía de resonancia es muy grande cuando las formas contribuyentes tienen las mismas características estructurales entre sí. El benceno posee una gran energía de resonancia, ya que las formas de Kekulé tienen las mismas características estructurales.

IV.I.II. Estructuras resonantes en el PAN

El PAN presenta diferentes formas resonantes de acuerdo al equilibrio ácido-base con que se esté trabajando; es decir, la especie ácida del PAN puede presentar tres estructuras resonantes y de ellas, la forma más contribuyente al híbrido de resonancia es donde se presenta la aromaticidad en los anillos.



Estructuras resonantes para el PAN en la forma ácida

De igual manera se presenta la resonancia en la forma básica. Cabe recalcar que además de los fenómenos de resonancia presentes en el PAN, se encuentran involucrados los fenómenos de tautomerismo aquí propuestos.

Los fenómenos resonantes nos ayudan a explicar los resultados obtenidos y, conjuntamente con el tautomerismo, nos da una idea más clara del sistema que estamos manejando.

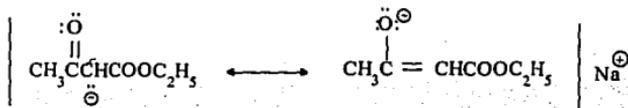
IV.II. TAUTOMERÍA

El acetoacetato de etilo es una mezcla en equilibrio de compuestos que no pueden separarse, excepto mediante técnicas especiales, ya que se interconvierten con rapidez.



Este fenómeno se conoce como **tautomería** y consiste en que dos o más compuestos se encuentran en equilibrio y pueden tener grupos funcionales diferentes. Así 1 y 2 son tautómeros; el compuesto 1 se conoce como forma ceto y el compuesto 2 como forma enólica (de en = doble enlace; ol = alcohol). El acetoacetato de etilo constituye un ejemplo de la tautomería ceto-enol.

Es importante hacer resaltar en este punto, la diferencia entre el fenómeno de tautomería y la resonancia. En el caso de la tautomería existen compuestos con diferente estructura que difieren, por lo menos, en la posición de uno de los átomos con respecto a los demás en la molécula. Por ejemplo, en el caso del acetoacetato de etilo en la forma enólica tiene un hidrógeno unido al oxígeno, en tanto que en la forma cetónica este hidrógeno se encuentra unido al átomo de carbono del metileno. En la resonancia se pueden representar dos o más fórmulas en las que la posición de todos los átomos es la misma y lo único que varía es la distribución de los electrones. El anión que se forma cuando se hace reaccionar una base con el acetoacetato de etilo, es un híbrido de resonancia para el cual pueden escribirse dos formas contribuyentes principales:



La diferencia principal entre estas dos formas estriba en la posición de los electrones, ya que todos los átomos en las dos formas tienen las mismas posiciones relativas.

Los tautómeros tienen existencia real, es decir son compuestos independientes, en cambio, las formas resonantes no existen, su representación resulta útil debido a que el método de representación mediante valencias de enlace es imperfecto.

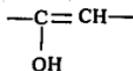
En el caso del acetoacetato de etilo cualquiera de las dos formas es relativamente estable si se conserva a baja temperatura, en ausencia de ácidos o álcalis. Cualquiera de los dos compuestos se transforma en la mezcla en equilibrio, en unas cuantas semanas a temperatura ambiente, en ausencia de ácidos o álcalis; en presencia de ácidos o álcalis se alcanza el equilibrio mucho más rápidamente. Los tautómeros ceto-enol son isómeros estructurales y en su interconversión se traslada un hidrógeno en la posición #1 a la posición #3.



A temperatura ambiente, la composición de la mezcla en equilibrio del acetoacetato de etilo puro es de 93% de la forma ceto y 7% de la forma enol. Al ser tratados con reactivos nucleofílicos como el ión cianuro, la forma cetónica del éster acetoacético reacciona, produciendo la cianhidrina. Esto rompe el equilibrio y una pequeña cantidad de la forma enólica se tautomeriza a la forma cetónica. Si hay suficiente ión cianuro, se llega a transformar, finalmente, todo el acetoacetato de etilo en la cianhidrina.

Existe una nueva técnica que puede ser útil para determinar la composición de las mezclas ceto-enol, empleando la resonancia magnética nuclear. Por comparación de las áreas bajo los máximos de absorción correspondientes a los distintos grupos de protones, en el espectro de resonancia magnética nuclear de la mezcla de tautómeros, es posible calcular con gran exactitud y en forma muy simple los porcentajes de la forma cetónica y enólica en equilibrio.

Cualquier alcohol de tipo vinílico, o sea cualquier enol, puede existir en equilibrio con la forma cetónica. Sin embargo, en la mayoría de los alcoholes vinílicos simples la proporción de forma enólica en equilibrio con la forma cetónica es muy pequeña (el alcohol vinílico no se conoce), excepto cuando el átomo de carbono de la forma cetónica que tiene el hidrógeno y que se encuentra unido al grupo carbonilo, está también unido a otro grupo atractor de electrones. Los compuestos de este tipo más conocidos son, aquellos en los que el grupo electronegativo adicional es otro grupo carbonilo (compuestos 1,3-dicarbonílicos) o un grupo éster (β -cetoésteres).



El porcentaje de la forma enólica en una mezcla cetoenólica depende de la estabilidad relativa de las dos formas. En general la forma ceto es la más estable, a menos que intervengan ciertos factores especiales que aumenten la estabilidad de la forma enólica. El porcentaje de la forma enólica en la acetona es muy pequeño, debido a que el enol es poco estable en comparación con la acetona. El porcentaje de la forma enólica aumenta notablemente en el acetoacetato de etilo debido a la formación de un sistema de dobles enlaces conjugados y a la formación de un anillo de seis miembros que incluye un puente de hidrógeno. La mejor prueba de la formación de este puente intramolecular es que la forma enólica del acetoacetato de etilo tiene un punto de ebullición menor que la forma cetónica. Si la forma enólica tuviera un grupo oxhidrilo libre, debería comportarse como un alcohol típico formando puentes de hidrógeno intermoleculares, por lo que su punto de ebullición sería mayor que el de la forma cetónica.

IV.II.I. Tautomería de los derivados piridilazo

Stoyanov, propone que los derivados azo presentan un elevado porcentaje de estructuras tautoméricas posibles. La posibilidad de un equilibrio tautomérico azo-quinhidrazona fue deducida hace 100 años por Zincke y Bindenwald.

Conocer cuál de las estructuras tautoméricas es la dominante bajo ciertas condiciones es de gran importancia, ya que la posición del equilibrio tautomérico determina sus propiedades fotoquímicas.

Es prácticamente imposible determinar directamente a partir de espectros de absorción UV-Visible las absorbitividades molares de las formas tautoméricas puras; sin embargo, en una aproximación semicuantitativa, podemos determinar una constante de equilibrio tautomérico K_T .

El 1-fenilazo-4-naftol (4-fenilazo- α -naftol) presenta el siguiente equilibrio tautomérico:



La ecuación utilizada más comúnmente para hacer una aproximación es:

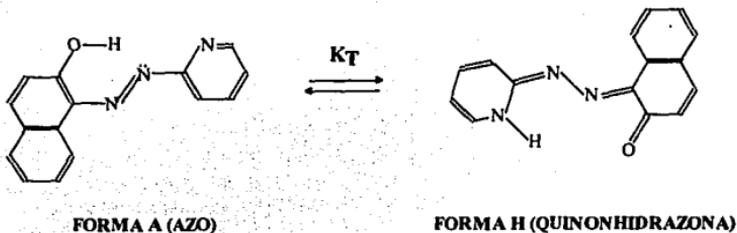
$$H(\%) = D_H / (D_A + D_H) \times 100$$

Donde D_A y D_H son las absorbancias del compuesto bajo estudio a la absorción máxima de la forma azo (A) e hidrazona (H) respectivamente, bajo las siguientes condiciones:

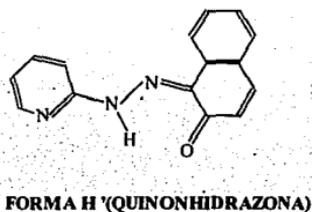
- La forma A no absorbe en el máximo de absorción de la forma H y viceversa, las absorbitividades molares ϵ_A y ϵ_H son iguales a cero.
- Las absorbitividades molares de las dos formas tautoméricas en el punto de máxima absorción son iguales $\epsilon_A = \epsilon_H$.

IV.H.II. Tautomería del PAN (Prototropía)

El 1-(2piridilazo)-2-naftol (PAN) presenta el siguiente equilibrio taumérico para su forma neutra azo-quinonhidrazona en base al modelo propuesto por Stoyanov:



o bien



Por consiguiente las dos especies son tautómeros; la forma A se conoce como forma azo o sea, un compuesto con un enlace ($-N=N-$); y la forma H como forma quinonhidrazona (debido al grupo $C=N-N=C-C=O$).

A diferencia del compuesto de Stoyanov (FAN), el PAN presenta tautómeros estables al cambio de polaridad del medio.

Cabe recordar aquí también, que estos tautómeros tienen una existencia real; en cambio, los híbridos de resonancia no existen. Los tautómeros de la forma neutra azo, a

partir de un equilibrio ácido-base dan la especie protonada y la forma básica del PAN, que a su vez presentan las estructuras resonantes del tipo azoica y quinonhidrazoica, que a partir de otro equilibrio ácido-base dan el tautómero de la forma neutra quinonhidrazoica.



PARTE
EXPERIMENTAL

V.I. MATERIALES Y MÉTODO

V.I.I. Equipo:

- ☛ Espectrofotómetro Beckman DU 65, U. V. - visible de un solo haz y celdas de cuarzo con una longitud de 10mm.
- ☛ pH-metro Corning modelo 250 (precisión 0.001 de pH) con electrodos de vidrio y calomel en medio acuoso.
- ☛ Baño termostataado Lauda modelo T-1.

V.I.II. Preparación de soluciones:

- ☛ Solución de PAN $10^{-3}M$: 2.52 mg de PAN 99% (Merck) aforado a 10 ml con la mezcla etanólica.
- ☛ Solución ácida del PAN $6.47 \times 10^{-5}M$ (pH \approx 0.5): 3.25 ml. de PAN $10^{-3}M$, 1 ml. de solución amortiguadora de fosfatos 0.1M. y 5 ml. de electrolito soporte, ($\mu=0.1$). Fueron ajustadas con ácido clorhídrico concentrado y aforadas a un volumen de 50 ml con la mezcla.
- ☛ Solución básica del PAN $6.47 \times 10^{-5}M$ (pH \approx 12.5): 3.25 ml. de PAN $10^{-3}M$, 1 ml. de solución amortiguadora de fosfatos 0.1M. y 5 ml. de electrolito soporte, ($\mu=0.1$). Fueron ajustadas con hidróxido de sodio concentrado (libre de carbonatos) y aforadas a un volumen de 50 ml con la mezcla.
- ☛ Electrolito Soporte $NaClO_4$ 1M.: se pesaron 7.024 gr. de $NaClO_4 \cdot H_2O$ 99% (G. Frederick Smith Chemical Company.) y se aforaron con la mezcla etanólica.
- ☛ Solución Amortiguadora de Fosfatos 0.1M: Se pesaron 84.6 mg de KH_2PO_4 99%(J. T. Baker) y 1.6 mg. de Na_2HPO_4 99% (J. T. Baker) y se aforaron con la mezcla etanólica.

Todas las soluciones fueron aforadas con la mezcla Etanol - Agua 75:25 v/v a 10 ml.

V.II. METODOLOGÍA

- ☛ Determinación de la proporción óptima alcohol-agua.
- ☛ Determinación del número de especies absorbentes y constantes de acidez mediante TRIANG y SQUAD en el intervalo de pH 0.25-13.5
- ☛ Aplicación de modelos algebraicos para definir los intervalos de pH donde predomina un solo equilibrio y reevaluar las constantes de acidez
- ☛ Refinamiento de las constantes de acidez en intervalos de pH (0.25-2.5 y 8.7-12.5) más cercanos a los valores de las constantes previamente obtenidas.
- ☛ Análisis de los espectros de absorción para la identificación de puntos isobásticos y con ello determinar el número de equilibrios involucrados.

V.III. OBTENCIÓN DE DATOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

Se prepararon una serie de soluciones de PAN $6.47 \times 10^{-5}M$ en el intervalo de pH de 0.25-12.5, a partir de la combinación de las soluciones ácida y básica, con incrementos variables de pH. El pH fue medido con un potenciómetro de precisión ± 0.005 y la temperatura controlada a $25^{\circ}C \pm 0.1$ con un baño termostatado. La fuerza iónica fue impuesta a 0.1 con perclorato de sodio. El pH* fue obtenido a partir del pH operacional (experimental) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$pH^* = pH_{op} - \delta$$

donde δ es un factor de corrección (24) cuyo valor depende de la proporción etanol/agua.

Se obtuvieron los datos de absorbancia en función de la longitud de onda para cada pH, mismos que fueron alimentados a los programas TRIANG y SQUAD para el refinamiento de las constantes.



ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

VI. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El 1-(2 piridilazo)-2-naftol (PAN) es un azoderivado empleado como agente cromogénico en la determinación espectrofotométrica de Tierras Raras (1,2). Los estudios de especiación de estos sistemas y la determinación de las constantes de complejación requieren la obtención previa de las constantes de acidez de este agente. Czakis-Sulikowska y colaboradores (3) estudiaron la formación de complejos de algunos lantánidos con PAN en mezclas alcohol-agua, para lo cual determinaron las constantes de acidez del PAN en estos medios por el método de Pease y Williams, (4) el cual no considera la existencia de equilibrios tautoméricos, conformacionales y resonantes en este tipo de sistemas. En 1985 Drozdowski confirmó la existencia de tautomerismo azo-hidrazona del PAN y PAR en agua y mezclas agua-metanol a varios valores de pH por espectroscopia de resonancia Raman.(26). Otros autores (25) han investigado el predominio de las formas tautoméricas de algunas [(hidroxiaril)azo]piridinas como el PAN y el PAR, en relación al solvente orgánico por RMN C¹³. Asimismo, estudian el efecto de un puente de hidrógeno intramolecular.

VII. Características Espectrales

Antonov y Stoyanov (7) ponen en evidencia la existencia de equilibrios tautoméricos para el 1-fenilazo-4-naftol (FAN) y sus derivados, mediante la variación de la polaridad del solvente en mezclas etanol-agua. La figura 1 muestra los espectros de absorción del FAN obtenidos experimentalmente, en diferentes soluciones isomolares de etanol/agua, así como los espectros individuales de cada tautómero calculados teóricamente (7) ¹. Cada espectro presenta dos bandas anchas de absorción asociadas a cada forma tautomérica A y H. La aparición de un punto isobéptico corrobora la existencia de un equilibrio tautomérico en donde la proporción de los tautómeros H/A es función de la polaridad. La absorbancia de la forma H se incrementa con el contenido de agua en el sistema, mientras que la absorbancia de la forma A, disminuye.

Por otra parte, la figura 2 muestra los espectros de absorción de una serie de soluciones del PAN en mezclas isomolares etanol/agua, los cuales presentan dos bandas anchas a $\lambda_{\text{máxima}} = 415$ y 470 nanómetros. Sin embargo, aunque estas bandas son similares a las presentadas por el FAN, no se observa ningún punto isobéptico en el intervalo de $333 \leq \lambda \leq 714$ nm. Este hecho indica que, si bien es posible la existencia de tautomería en el caso del PAN, sus formas tautoméricas son estables con el cambio de polaridad del medio, debido probablemente a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular con el nitrógeno del grupo azo o bien con el oxígeno de la cetona de la molécula del PAN (ver figura 3).

¹ Los espectros de absorción de las especies tautoméricas individuales no pueden ser observados experimentalmente.

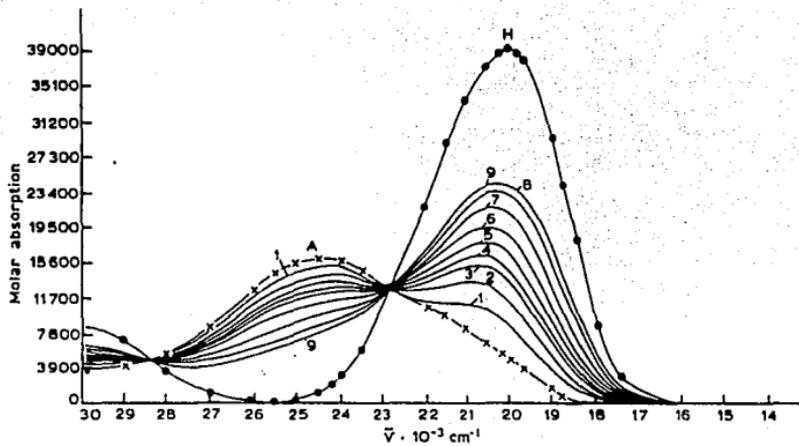


Figura 1. Espectros de Absorción del FAN a diferentes proporciones de Etanol-Agua.

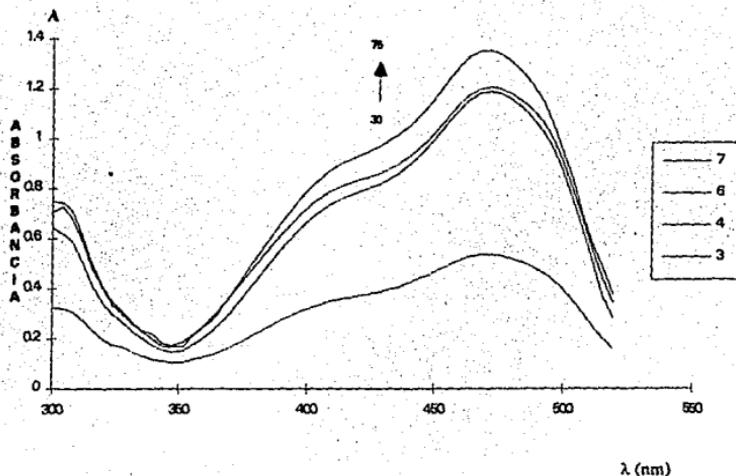


Figura 2. Espectros de Absorción de PAN a diferentes proporciones de Etanol-Agua.
(PAN $6,47 \times 10^{-5} M$; $pH^* = 6.5$; $I = 0.1.$)

La figura 3 muestra los equilibrios tautoméricos correspondientes a FAN y al PAN, en donde se puede constatar que la formación del puente de hidrógeno sólo es factible en el caso de la molécula del PAN. La formación de dicho puente puede provocar la rotación del anillo naftalénico a fin de establecer la distancia interatómica adecuada para la formación del enlace, lo que implicaría que la molécula se ancle en un conformero en el que el residuo del naftol no esté en resonancia con el resto de la molécula.

En el caso de la formación puente de hidrógeno-oxígeno (forma quinonhidrazona) se puede considerar al hidrógeno unido ya sea al nitrógeno piridínico o a uno de los nitrógenos del grupo azo, lo que amplía las posibilidades de formación de puente de hidrógeno (ver figura 3b). Como se verá más tarde, estas posibilidades son analizadas a la luz de los cálculos teóricos.

Figura 3. Equilibrios Tautoméricos

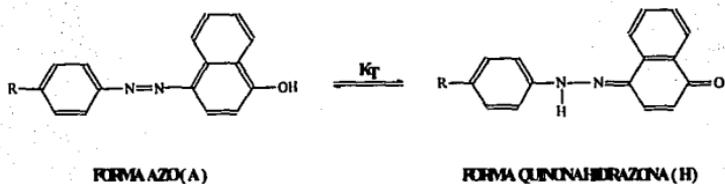


Figura 3(a). Equilibrios Tautoméricos para el FAN y sus derivados

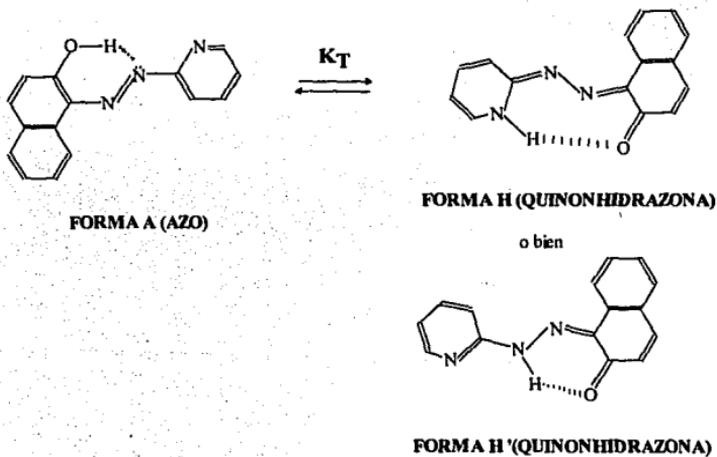


Figura 3 (b). Equilibrios Tautoméricos propuestos para el PAN

VI.II. Justificación teórica del posible puente de hidrógeno

Con el fin de poner en evidencia la posible existencia del puente de hidrógeno se realizaron cálculos teóricos basados en mecánica molecular (cálculos de densidades electrónicas, distancia interatómica, cálculos de energía de estabilización, etc.) utilizando como herramientas los programas NEMESIS y PIMS (los cuales utilizan el método de Hückel para el cálculo de orbitales moleculares).

Se establecieron las estructuras conformacionales más estables asociadas a las formas tautoméricas sólo de HL, por considerarla la forma ácido-base más representativa del sistema.

Se propusieron las estructuras conformacionales más estables de cada una de las formas tautoméricas de HL, a partir de los valores de energía de estabilización (energía total) que resultaron más pequeños. Asimismo, las densidades electrónicas y las distancias interatómicas hidrógeno-nitrógeno o hidrógeno-oxígeno, según el caso, fueron consideradas para determinar la viabilidad de los puentes hidrógeno, siendo esta última el criterio determinante.

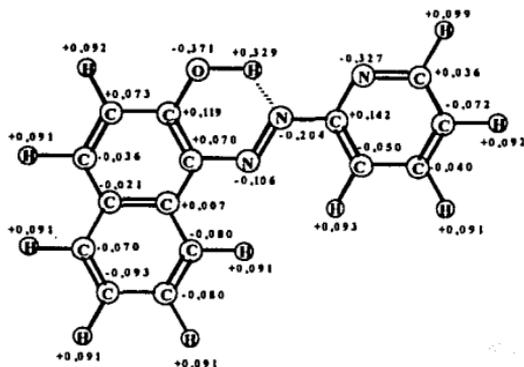
La figura 4 muestra dos posibles estructuras conformacionales de la forma tautomérica HL (azo) en donde se puede apreciar que la estructura 1 es la más viable, ya que ésta es la única que puede presentar formación del puente de hidrógeno lo que da lugar a la formación de un anillo de seis átomos. Esto confiere a la molécula, una mayor estabilidad, lo que es confirmado con la obtención de una energía total más pequeña en relación a la estructura 2 (ver tabla 1).

Del mismo modo, la figura 5 muestra unas de las posibles estructuras conformacionales del tautómero HL (quinoide). En este caso la estructura 3 es propuesta como la más estable, debido a que si bien, su energía es ligeramente mayor a la correspondiente de la estructura 4, su distancia interatómica hidrógeno-oxígeno es más pequeña.

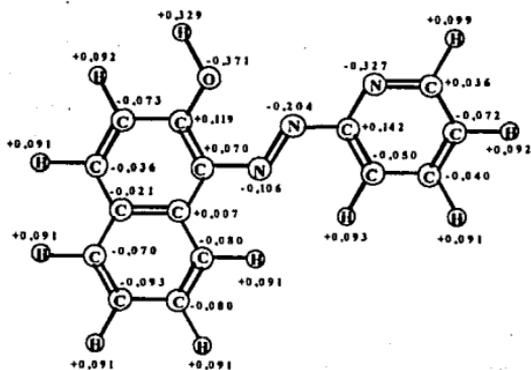
Finalmente la figura 6 presenta los conformeros correspondientes a la otra forma tautomérica de HL (quinoide'). En este caso la estructura más probable resulta ser la No 5 ya que presenta la posibilidad de formación de puente de hidrógeno con el oxígeno dando lugar a un anillo de seis átomos lo cual repercute en un valor de energía más pequeño en relación a la estructura No. 6.

VI.III. Cálculos teóricos para la optimización de la energía y distancia de los posibles puentes de hidrógeno

Fig. 4 Conforméres de la forma Tautomérica HL (Azo)

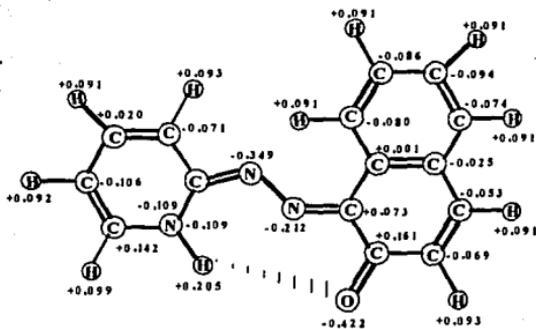


Estructura 1

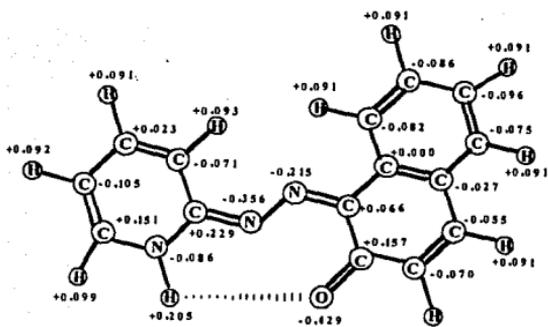


Estructura 2

Fig. 5 Conforméros de la forma Tautomérica HL (Quin)



Estructura 3

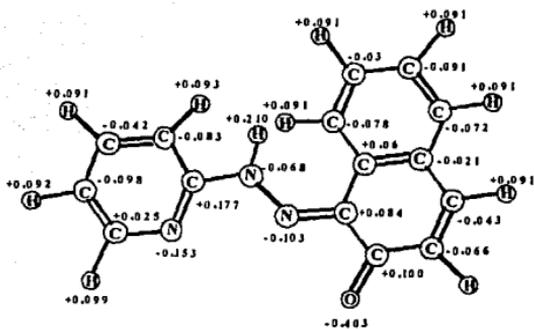


Estructura 4

Fig. 6 Conforméros de la forma Tautomérica HL' (Quin)



Estructura 5



Estructura 6

	ESTRUCTURA 1	ESTRUCTURA 2
Energía Coulómbica	-0.540 Kcal/mol.	-0.527 Kcal/mol.
Energía de Van der Waals	7.262 Kcal/mol.	8.956 Kcal/mol.
Energía de enlace	0.515 Kcal/mol.	0.409 Kcal/mol.
Energía ángulo de enlace	2.738 Kcal/mol.	1.421 Kcal/mol.
Energía ángulo Torsional	0.005 Kcal/mol.	0.000 Kcal/mol.
Energía Total	9.979 Kcal/mol.	10.260 Kcal/mol.
Distancia: H y N	1.849 Angstroms.	3.334 Angstroms.

Tabla 1 Cálculos energéticos de la forma tautomérica HL (azo) obtenidos a partir del programa NEMESIS

	ESTRUCTURA 3	ESTRUCTURA 4
Energía Coulómbica	-0.928 Kcal/mol.	-0.037 Kcal/mol.
Energía de Van der Waals	8.202 Kcal/mol.	6.348 Kcal/mol.
Energía de Enlace	0.536 Kcal/mol.	0.526 Kcal/mol.
Energía Ángulo de enlace	2.832 Kcal/mol.	3.681 Kcal/mol.
Energía Ángulo Torsional	0.000 Kcal/mol.	0.000 Kcal/mol.
Energía Total	10.642 Kcal/mol.	10.591 Kcal/mol.
Distancia: H (1) y N (1)	2.137 Angstroms.	3.445 Angstroms.

Tabla 2 Cálculos energéticos de la forma tautomérica HL (quin) obtenidos a partir del programa NEMESIS

	ESTRUCTURA 5	ESTRUCTURA 6
Energía Coulómbica	-0.554 Kcal/mol.	-0.022 Kcal/mol.
Energía de Van der Waals	6.877 Kcal/mol.	8.449 Kcal/mol.
Energía de Enlace	0.451 Kcal/mol.	0.510 Kcal/mol.
Energía Ángulo de enlace	3.484 Kcal/mol.	4.315 Kcal/mol.
Energía Ángulo Torsional	0.003 Kcal/mol.	3.426 Kcal/mol.
Energía Total	10.261 Kcal/mol.	16.678 Kcal/mol.
Distancia: H (1) y N (1)	1.882 Angstroms.	4.534 Angstroms.

Tabla 3 Cálculos energéticos de la forma tautomérica HL (quin') obtenidos a partir del programa NEMESIS

Cabe señalar que el presente análisis no pretende ser exhaustivo, pero si representativo de la complejidad del sistema, ya que por ejemplo no está contemplado la posibilidad de un tautomerismo catiónico, también posible en la molécula del PAN.

La figura 7 muestra la variación de la absorbancia del PAN en diferentes proporciones de mezclas etanol/agua en función del pH a $\lambda_{\text{máx}}$. Se puede observar que los valores de absorbancia permanecen relativamente constantes aún a valores de pH básicos. Esto puede ser debido a que la formación del puente intramolecular de hidrógeno persista aún en medios básicos e impida a la molécula estar en un estado de resonancia generalizado, en el cual los anillos piridínico y naftólico se encontrasen en un mismo plano de resonancia.

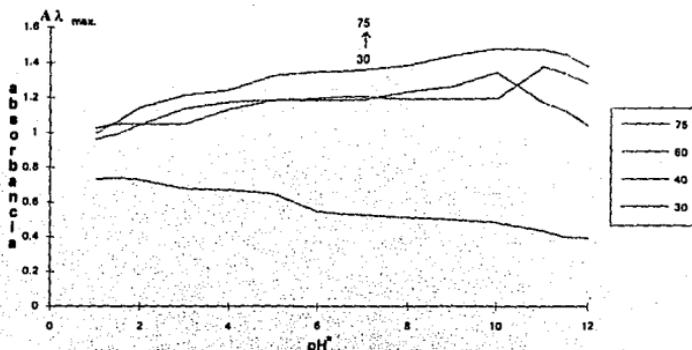


Figura 7. Absorbancia vs pH a diferentes proporciones de Etanol-Agua.
(PAN $6.47 \times 10^{-5} \text{M}$; $\text{pH}^* = 6.5$; $l = 0.1$.)

De este estudio se eligió trabajar al 75 % en la proporción de etanol-agua, ya que ésta representa la condición óptima de trabajo; debido a que en la cual se obtienen las absorbancias máximas del sistema y este, se comportó de manera más estable.

VI.IV. Resultados de TRIANG y SQUAD

Dado que TRIANG determina el número de especies absorbentes y SQUAD realiza el refinamiento de las constantes que involucran estas mismas especies, los resultados de ambos métodos fueron constantemente contrastados a fin de analizar su congruencia.

TRIANG se corrió tomando en cuenta tanto diferentes intervalos de pH como de longitud de onda (ver tabla 5). En una primera aproximación, se refinaron los valores de las constantes, tomando en cuenta el total del intervalo de pH trabajado (1.0-13.8) ; posteriormente, se consideraron intervalos de pH más estrechos y cercanos a los valores probables de pKa (1.5-3.5 y 10.0-13.8), lo cual mejoró sensiblemente la estadística del método (ver tabla 6). No obstante, los resultados todavía no eran confiables totalmente debido a que los incrementos del pH habían sido de una unidad y por tanto el número de datos espectrofotométricos era bajo.

En consecuencia, en una segunda etapa experimental, se obtuvieron nuevos datos espectrofotométricos con incrementos aproximados de 0.2 unidades de pH en los intervalos de 0.5-2.5 y 8.5-12.5, con lo cual los parámetros estadísticos mejoraron significativamente. Dichos intervalos se definieron con el apoyo de modelos algebraicos que permitieron, de una manera gráfica, delimitar el comportamiento lineal de una función espectrofotométrica dada (clásica) y, por lo tanto, el predominio de "un solo equilibrio representativo" (fig. 8 y 9).

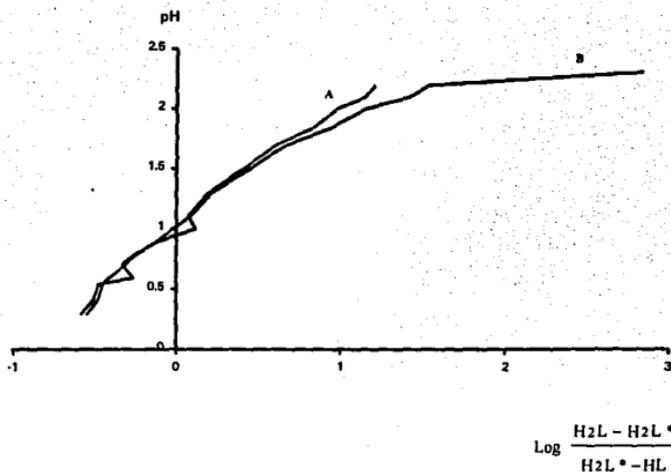


Figura 8. Método gráfico para determinar el predominio de un equilibrio en la zona ácida

(A). Intercepto (K_{a1}): 1.011, Pendiente (m): 1.036, Coef. Correlación (r):0.994.

(B). Intercepto (K_{a1}):1.010, Pendiente (m): 0.688, Coef. Correlación (r):0.868.

(H_{2L} = Absorbancia de H_{2L} ; H_{2L}^* = absorbancia del sistema; HL = absorbancia de HL).

Las condiciones de trabajo de este sistema fueron las siguientes:

Longitud de onda (λ) = 328nm.

Absorbancia (A) de H_{2L} = 0.919581.

Absorbancia (A) de HL = 0.568137.

Intervalo de pH \approx 0.300-2.200.

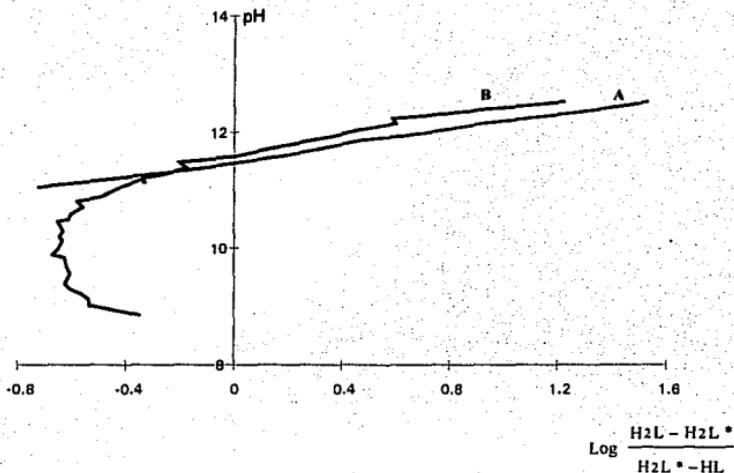


Figura 9. Método gráfico para determinar el predominio de un equilibrio en la zona básica.

(A). Intercepto (K_{a1}): 11.080, Pendiente (m): 1.720, Coef. Correlación (r): 0.809.

(B). Intercepto (K_{a1}): 11.560, Pendiente (m): 0.920, Coef. Correlación (r): 0.986.

(H_2L = Absorbancia de H_2L ; H_2L^* = absorbancia del sistema; HL = absorbancia de HL).

Las condiciones de trabajo de este sistema fueron las siguientes:

Longitud de onda (λ) = 400nm.

Absorbancia (A) de HL = 1.225418.

Absorbancia (A) de L = 0.511893.

Intervalo de pH \approx 11.00-12.50.

Asimismo, dentro de estos intervalos se fueron depurando conjuntos de espectros de forma tal que se pudiera visualizar la aparición de puntos isobéuticos y por tanto el número de equilibrios ácido-base involucrados en dichos intervalos (fig. 10 y 11).

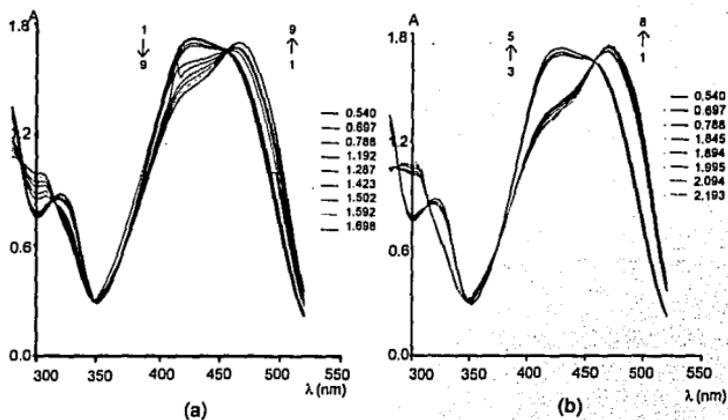


Figura 10. Puntos isobéuticos del PAN en medio ácido.

Puntos isobéuticos: (a) $\lambda_1 = 316\text{nm}$, $\lambda_2 = 384\text{nm}$, $\lambda_3 = 455\text{nm}$;

(b) $\lambda_1 = 318\text{nm}$, $\lambda_2 = 374\text{nm}$, $\lambda_3 = 456\text{nm}$. (PAN $6.47 \times 10^{-5}\text{M}$; $I = 0.1$.)

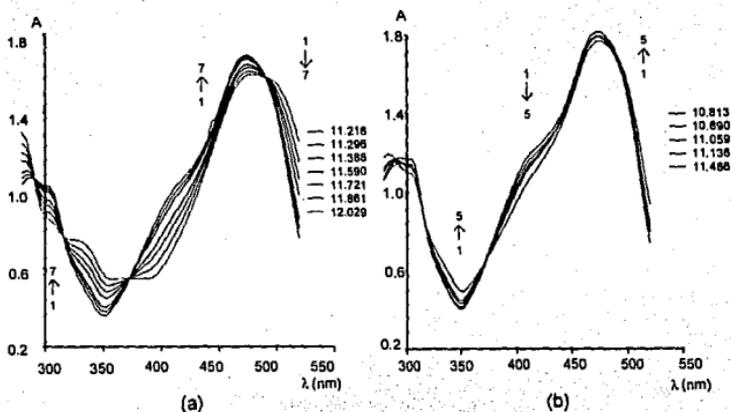


Figura 11. Puntos isobécticos del PAN en medio básico.

Puntos isobécticos: (a) $\lambda_1 = 316\text{nm}$, $\lambda_2 = 372\text{nm}$, $\lambda_3 = 491\text{nm}$;

(b) $\lambda_1 = 314\text{nm}$, $\lambda_2 = 378\text{nm}$. (PAN $6.47 \times 10^{-5}\text{M}$; $I = 0.1$.)

Esto nos reportó nueva información en cuanto a la complejidad del sistema en cuestión, ya que el número de puntos isobécticos encontrados, sobrepasó al número de equilibrios ácido-base esperados. La figura 12 es una representación esquemática que muestra todos los posibles fenómenos relacionados con las propiedades ácido-base del sistema. Esta representación se basa en trabajo propuesto por Stefan Stoyanov y Liudmil Antonov.

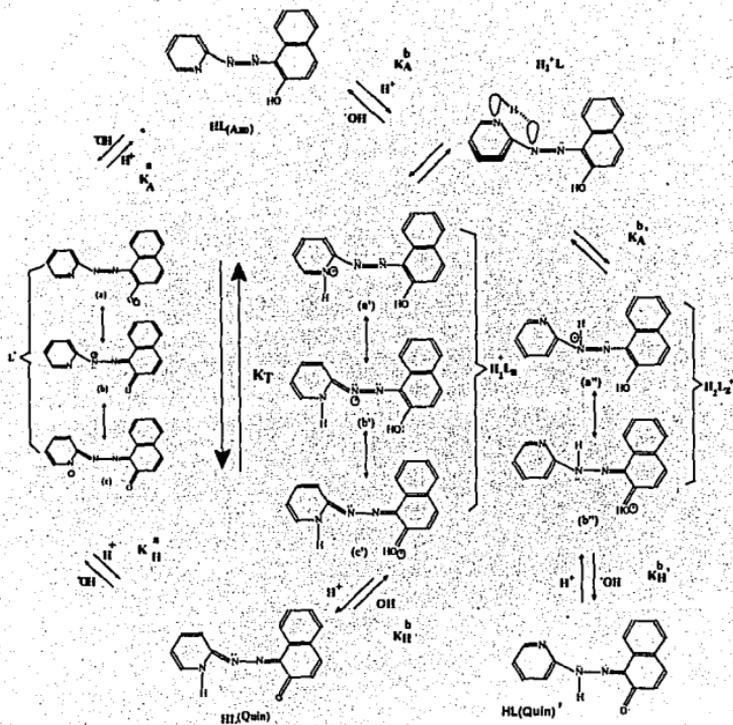
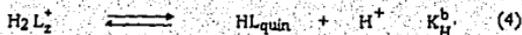
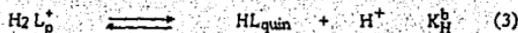
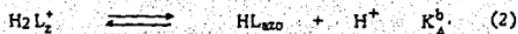
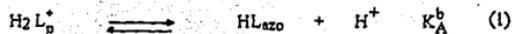


Figura 12. Equilibrios Acido-base propuestos para el PAN.

En este esquema, se propone la existencia de equilibrios ácido-base adicionales que podrían justificar la aparición de estos puntos. Dichos equilibrios involucran estados de resonancia intermedios (estructuras a-b-c, a'-b'-c' y a''-b'') entre las formas tautoméricas A y H del PAN similarmente a lo propuesto por Stoyanov para el FAN. Cabe hacer notar que la protonación de la especie neutra HL, da lugar a dos isómeros de conectividad de H_2L^+ (H_2L_a y H_2L_z). Por el contrario, la desprotonación de HL solo da lugar a la formación de una especie básica L^- . Así, de acuerdo con este modelo se podrían plantear los siguientes equilibrios ácido base:

☛ Medio ácido:



☛ Medio básico:



Los equilibrios anteriores permiten establecer la posible existencia de un máximo de cuatro puntos isobésticos en medio ácido y dos en medio básico lo cual es congruente con los puntos isobésticos encontrados experimentalmente.

En la figura 13 se grafican los coeficientes de absorptividad (espectros electrónicos) obtenidos por el programa SQUAD para las especies ácido-base del PAN. La apariencia general de cada espectro nos indica la coexistencia de más de una especie química asociada a cada forma ácido-base. Por ende, estos valores representan el comportamiento macroscópico promedio de todas las posibles formas químicas existentes.

La gráfica presenta dos puntos isobésticos a $\lambda = 318 \text{ nm}$ y 378 nm .

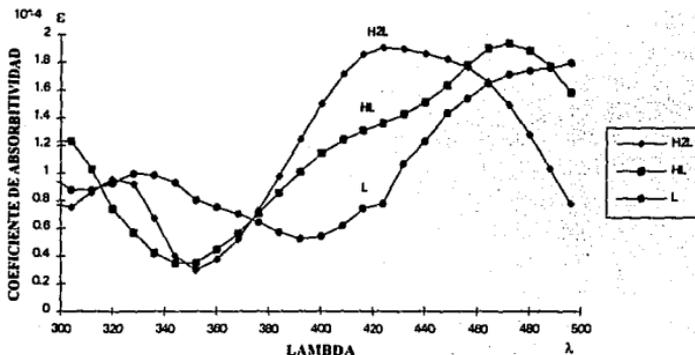


Figura 13 . Espectros electrónicos del 1-(2-piridilazo)-2-naftol obtenidos a partir de SQUAD.

Las tablas 4 y 5 resumen los resultados de TRIANG y las tablas 6-8 los resultados de SQUAD.

Por otra parte, con el fin de minimizar interferencias de posibles especies absorbentes, se optó por llevar a cabo la refinación de las constantes delimitando los intervalos de longitud de onda. Se corrió SQUAD para los intervalos de 280-496, 280-392 y 400-496 nanómetros. Esta acción influyó en los resultados estadísticos obtenidos tanto en medio ácido como en básico. Así, en medio ácido el valor de la suma de cuadrados normalizado (U/N) dependió tanto de la calidad como de la cantidad de datos espectrofotométricos y en cada caso se debe analizar el intervalo de pH y longitud de onda más convenientes. En cuanto al medio básico, el valor de U/N es siempre mejor en

un intervalo de 280-392nm y por ende este valor dependió de la calidad de los datos establecidos en este intervalo.

En cuanto TRIANG, los resultados no fueron congruentes con el número de equilibrios ácido-base planteados , ya que en general el número predicho de especies, es menor al esperado. Esto posiblemente sea debido a la limitación de este programa para predecir el número especies absorbentes que coexistan en un pequeño intervalo de pH, o bien, cuyos valores de absorptividad molar sean muy similares.

Finalmente, tomando en cuenta todo lo anterior, consideramos que el mejor juego de valores de constantes de acidez para el PAN son: H_2L $pK_{a1}= 1.3068(0.0407)$, HL $pK_{a2}=11.1754(0.1058)$ en medio **etanol-agua** al 75% (tablas 7 y 8). Sin embargo, estos valores deben ser tomados en cuenta como promedios o macroscópicos, dados los fenómenos de tautomería, resonancia, etc. en el sistema.

Resultados obtenidos para el Programa TRIANG para la determinación del número de especies absorbentes del sistema PAN-H a diferentes intervalos de pH
TABLA No. 4

TABLA GENERAL	
INTERVALO DE pH	NUMERO DE ESPECIES
1.023-13.850	3
1.500-3.5000	2
10.000-13.800	3

TABLA No. 5

MEDIO ACIDO		MEDIO BASICO	
DE 280 A 496 (NM)		DE 280 A 496 (NM)	
INTERVALO DE pH	NUMERO DE ESPECIES	INTERVALO DE pH	NUMERO DE ESPECIES
0.290-2.51	1	10.293-12.516	3
1.192-1.698	1	11.216-12.029	2
0.540-2.193	1	10.813-11.486	1
0.540-1.698	2	11.059-11.386	1
1.845-2.510	1	11.216-12.029*	2
0.540-0.778	1		
DE 280 A 392 (NM)		DE 280 A 392 (NM)	
INTERVALO DE pH	NUMERO DE ESPECIES	INTERVALO DE pH	NUMERO DE ESPECIES
0.290-2.51	2	10.293-12.516	2
1.192-1.698	2	11.216-12.029	2
0.540-2.193	2	10.813-11.486	1
0.540-1.698	2	11.059-11.386	1
1.845-2.510	1	11.216-12.029*	2
0.540-0.778	1		
DE 400 A 496 (NM)		DE 400 A 496 (NM)	
INTERVALO DE pH	NUMERO DE ESPECIES	INTERVALO DE pH	NUMERO DE ESPECIES
0.290-2.51	1	10.293-12.516	3
1.192-1.698	1	11.216-12.029	3
0.540-2.193	1	10.813-11.486	1
0.540-1.698	1	11.059-11.386	2
1.845-2.510	1	11.216-12.029*	3
0.540-0.778	1		

Resultados obtenidos para el Programa SQUAD para el refinamiento de las constantes de acidez del sistema PAN-H a diferentes intervalos de pH

TABLA No. 6

TABLA GENERAL				
INTERVALO DE pH	pKa	σ DATOS	SUMA DE CUADRADOS (U)	U/N
1.023-13.837	3.7110 (0.0812) 12.1397 (0.0426)	0.04914	1.2799 (22)	0.018177
1.500-3.5000	1.6689 (0.0171)	0.0033115	0.0009101 (5)	0.00018203
10.00-13.800	12.1071 (0.0234)	0.024866	0.12057 (9)	0.013396

TABLA No. 7

MEDIO ACIDO DE 280 a 496 (NANOMETROS)				
INTERVALO DE pH	pKa	σ DATOS	SUMA DE CUADRADOS (U)	U/N
0.290-2.51	1.4103 (0.0135)	0.017113	0.01719 (23)	0.0007474
1.192-1.698	0.7639 (0.0380)	0.015712	0.02740 (6)	0.0045700
0.540-2.193	1.3758 (0.0155)	0.004853	0.003933 (8)	0.0004917
0.540-1.698	1.5718 (0.0571)	0.018174	0.064406 (9)	0.0071560
1.845-2.510	1.3084 (0.0509)	0.001817	0.00055168 (8)	0.0000689
0.540-0.778	0.6434 (0.2774)	0.001428	0.00002854 (3)	0.0000095
MEDIO ACIDO DE 280 a 392 (NANOMETROS)				
INTERVALO DE pH	pKa	σ DATOS	SUMA DE CUADRADOS (U)	U/N
0.290-2.51	1.3435 (0.0255)	0.01564	0.07680 (23)	0.003340
1.192-1.698	0.5863 (0.0741)	0.01615	0.01541 (6)	0.002567
0.540-2.193	1.3068 (0.0407)	0.00599	0.003193 (8)	0.000399
0.540-1.698	1.3504 (0.0324)	0.01615	0.070170 (9)	0.007797
1.845-2.510	1.0978 (0.1262)	0.001473	0.000193 (8)	0.0000241
0.540-0.778	0.6434 (0.2774)	0.001428	0.0000285 (3)	0.0000095
MEDIO ACIDO DE 400 a 496 (NANOMETROS)				
INTERVALO DE pH	pKa	σ DATOS	SUMA DE CUADRADOS (U)	U/N
0.290-2.51	1.4304 (0.0167)	0.018483	0.092921	0.004040
1.192-1.698	0.7715 (0.0361)	0.015063	0.011572	0.001928
0.540-2.193	1.3970 (0.0101)	0.002784	0.000596	0.00007461
0.540-1.698	1.6213 (0.0678)	0.018068	0.029380	0.00032640
1.845-2.510	1.3559 (0.0625)	0.002124	0.0003475	0.00004341
0.540-0.778	2.0157 (0.1088)	0.002244	0.0000604	0.00002014

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

TABLA No. 8

MEDIO BASICO DE 280 a 496 (NANOMETROS)				
INTERVALO DE pH	pKa	σ DATOS	SUMA DE CUADRADOS (U)	U/N
10.293-12.516	11.7426 (0.0461)	0.056914	1.9014 (23)	0.08267
11.216-12.029	11.6283 (0.3666)	0.009983	1.3757 (7)	0.1965285
10.813-11.486	11.1754(0.1058)	0.0078931	0.0051709 (5)	0.0010342
11.059-11.386	10.4662 (0.5278)	0.080188	0.71374 (5)	0.1427900
11.216-12.029*	11.7183 (0.3213)	0.092725	1.4358 (8)	0.2051100
MEDIO BASICO DE 280 a 392 (NANOMETROS)				
INTERVALO DE pH	pKa	σ DATOS	SUMA DE CUADRADOS (U)	U/N
10.293-12.516	11.7451 (0.0194)	0.016621	0.086749 (23)	0.003772
11.216-12.029	11.8314 (0.0765)	0.012579	0.016456 (7)	0.001830
10.813-11.486	11.2086(0.1175)	0.0082190	0.006012 (5)	0.0007515
11.059-11.386	12.1521 (0.0441)	0.0025614	0.000288 (5)	0.0000576
11.216-12.029*	11.8489 (0.0577)	0.0096184	0.008237 (8)	0.0010300
MEDIO BASICO DE 400 a 496 (NANOMETROS)				
INTERVALO DE pH	pKa	σ DATOS	SUMA DE CUADRADOS (U)	U/N
10.293-12.516	11.7403 (0.0920)	0.081679	1.8147	0.07890
10.813-11.486	11.0390 (0.1525)	0.007793	0.002307	0.000461
11.059-11.386	10.7692 (0.3268)	0.001064	0.430220	0.086040
11.216-12.029	11.6762 (0.5874)	0.136130	1.4269	0.20380

En 1985 Czakis-Sulikowska y Malinowska ⁽³⁾ reportaron los valores de estas constantes como H₂L pK_{a1}=2.00(0.02) y HL pK_{a2}=13.40(0.03) empleando un método gráfico ⁽⁴⁾ que tampoco toma en cuenta los fenómenos antes mencionados por lo que no pueden tomarse como valores concluyentes. Otros autores ⁽³³⁾ también han reportado valores de estas constantes de acidez para el PAN como H₂L pK_{a1}=2.45 y HL pK_{a2}=12.00 en diferentes medios agua-solvente orgánico.

Lo planteado hasta ahora en esta tesis, no pretende ser un análisis exhaustivo de este sistema, si no más bien poner de manifiesto la complejidad del mismo y la necesidad de un estudio más profundo para una interpretación más adecuada de su parámetros fisicoquímicos.



CONCLUSIONES

VII. CONCLUSIONES

☛ El presente estudio espectrofotométrico pone en evidencia la complejidad química del sistema PAN-H⁺ debido a la existencia de equilibrios de interferencia (tautomérico, de resonancia, etc.) asociados a los equilibrios ácido-base del sistema.

☛ De acuerdo al presente estudio, se plantea la existencia de un equilibrio tautomérico para el sistema PAN-H⁺ cuya estabilidad está relacionada a la formación de un posible puente de hidrógeno.

☛ Se explica la aparición de los puntos isobésticos adicionales tanto en medio ácido como básico, a partir de un modelo que involucra el fenómeno de tautomerismo (prototropía) y lo que a su vez permite la proposición de equilibrios ácido-base, no considerados hasta ahora. Sin embargo, como el refinamiento de las constantes de equilibrio se realizó con el programa SQUAD, no se pudieron determinar valores para las constantes microscópicas propuestas en el modelo.

☛ Se determinaron las constantes de acidez macroscópicas del PAN en medio etanol-agua al 75% (v/v) por métodos computacionales con parámetros estadísticos satisfactorios.

☛ Las constantes de equilibrio reportadas para este sistema en el presente trabajo y las de otros autores, deben considerarse como valores promedio en donde se desconoce hasta el momento el peso específico de cada uno de los factores involucrados en dichos valores.



REFERENCIAS

VIII REFERENCIAS

- ☛ (1) R. M. Gomez Moliné y M. Cassir, Importancia de las Tierras Raras., Ciencia y desarrollo, 76 (1987), pp 27-36.
- ☛ (2) G. Perez-Caballero, M. Cassir y D. F. Laufer, Métodos espectrofotométricos de determinación de Tierras raras., Sociedad Química de México, 30 (1986), pp 26-33.
- ☛ (3) A. Malinowska, D. M. Sulikowska-Czakis, Complex Formation of Certain Rare Earth Metals with 1-(2 pyridylazo)-2-naphthol in Alcohol-Water Solution., Hungría (1988), pp 677-681
- ☛ (4) S. B. Saven, Analytical Use of Arsenazo(III), Talanta (1961), pp 673-675
- ☛ (5) A. Kostoriak y D. Kalavska, Study of the effect of Reaction Conditions for the Spectrophotometric determination of microamounts of Lanthanides of arsenazo(III)., Chem Zvest (1981), pp 35, 255-262.
- ☛ (6) S. E. Khorzoeva and U.S.Tseva, Spectrophotometric Determination of Lanthanum., Anal Chim(1979), 34, 1022-1024
- ☛ (7) Ru-Xiu, Luo. et al. Spectrophotometric determination of Lighter and Heavier Rare Earths and Numeric. Determination., Kao Teng Hsueh (1980), 53-60.
- ☛ (8) R. G. Anderson and G. Nickless, Heterocyclic Azo Dyestuffs in Analytical Chemistry., Analyst (1967), pp 200-202
- ☛ (9) M. V. Krishna and D. Satyanarayana, Extraction Photometric Method for the Determination of Rare Earth using Mixed Ligands., Mikrochim. Acta (1980), 1-2, pp 97-105.
- ☛ (10) S. Shibata, Solvent Extraction Behavior of Some metal 1-(2-pyridilazo)-2-naphthol Chelates., Anal Chem. Acta(1960), 23, pp 367-369.
- ☛ (11) B. Kuznik, Solvent Extraction of Certain Rare Earth metal ions with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol., Anal. Chem. acta(1961), 25, pp 315.
- ☛ (12) S. Shibata, Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of metals with 1-(2-pyridylazo)2-naphthol, Anal. Chem. Acta(1961), 25, pp 345-359.
- ☛ (13) U. M. Kailash and K. D. Arun, Photometric Determination of Rare earths Metals with Xylenol Orange, Chemist Analyst (1964), 53, pp 105-106.

- ♥ (14) J. I. Watters, Langhrem(1953), J. Am. Chem. Soc. 75, pp 4819.
- ♥ (15) A. Holme and F. J. Langmyhr, A modified and a New Straight-Line Method for determining the composition of weak complexes of the form, Anal. Chim. acta (1966), 36, pp 383-391.
- ♥ (16) F. J. Langmyhr and K. S. Klausen, the Applicability of the Straight-Line method of Asmus in determination of the composition of polynuclear complexes., Anal. Chim. Acta (1963), 28, pp 501-505
- ♥ (17) S. Ooi, D. Carter y Q, Fernando, Chem. Comm., (1967), pp 1301-1302
- ♥ (18) D. M. Czakis-Sulikowska y A. Malinowska, Monatsh. Chem., (1988).
- ♥ (19) D. M. Czakis-Sulikowska y A. Malinowska, Acta. Chem.Hung., 118, 2 (1985), pp 121-129.
- ♥ (20) B. F. Pease y M. B. Willimams, Anal. Chem., 31 (1959), pp 1044-1047.
- ♥ (21) L. Antonov y s. Stoyanov., Applied Spectroscopy., 47, 10 (1993), pp 1712-1715.
- ♥ (22) L. Antonov y S. Stoyanov., Applied Spectroscopy., 47, 7 (1993), pp 1030-1035.
- ♥ (23) L. Antonov y S. Stoyanov., Dyes and Pigments, 10 (1988), pp 33-45.
- ♥ (24) O. Popovich y R. P. T. Tomkins., Nonaqueous solution Chemistry, John & Wiley;U. S. A. 1981.
- ♥ (25) P. Drozdzewski., Resonance Raman spectra of Tautomeric Forms of 1-(2-pyridylazo)-2-naftol y 4-(2-piridilazo)resorcinol., Acta. Eng., 41: A: 9 (1985), pp 1035-1.039.
- ♥ (26) L. A. Fedorov., Structure of some [(hidroxyaril)azo] pyridines in solution., Anal. Khim. 4 (1983), pp 927-929.
- ♥ (27) E. Juaristi., Introducción a la Estereoquímica y al Análisis Conformacional, México, D. F. 1989.
- ♥ (28) H. Rakoff y N. Rose., Química Orgánica Fundamental, Limusa, México. D. F. 1982
- ♥ (29) E. W. A. McBryde., Analyst., 21 (1974).
- ♥ (30) G. M. Fleck., Equilibrios en Solución., Alhambra, Madrid (1970).

❖ (31) F. R. Hartley y C. Burgess., *Solution Equilibria.*, Wiley Chichester (1980).

❖ (32) Legget., *Computational for Methods for Determination of Formation Constants.*, USA, Plenum press (1985).