

25



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

DETERMINACION DE LOS pKa's DEL "ROJO DE CRESOL" EN MEDIO ACUOSO. UTILIZANDO LOS PROGRAMAS COMPUTACIONALES SQUAD Y TRIANG.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA

P R E S E N T A

IRIS LORENA ARREOLA DOMINGUEZ

ASESORES: DRA. MARIA TERESA RAMIREZ SILVA. DR. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ.

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO

1999

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

270094



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta 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
AVÁNAMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

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

Determinación de los oka's del "Rojo de Cresol" en medio acuoso,
Utilizando los programas computacionales SQUAD Y TRIANG.

que presenta la pasante: Iris Lorena Arreola Domínguez
con número de cuenta: 9839942-7 para obtener el TITULO de:
Química Farmacéutica Bióloga

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

A T E N T A M E N T E.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 10 de Noviembre de 1998

PRESIDENTE

Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva

VOCAL

Q.F.B. Elia Granados Enriquez

SECRETARIO

M. en C. José Luis Arias Téllez

PRIMER SUPLENTE

Q.F.B. Juan Chiu Chan

SEGUNDO SUPLENTE

M. en Q. Adilio C. Botello Pozos

Dedicatoria.

A Dios por que medio la oportunidad de estar aquí.

A mí madre que sin su ayuda no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

A mí padre y hermanos David y Sergio por que siempre me han ayudado.

A mis profesores.

Dra. María Teresa Ramírez Silva.

Dr. Alberto Rojas Hernández.

A mí familia que aunque la distancia es grande, pero siempre los recuerdo.

A mis hijos Ajax y Caleb que han sido el motor que me ha impulsado a terminar esta meta.

A Israel porque este trabajo no lo hubiera terminado sin su apoyo.

Agradecimientos.

A Dios por todas las enseñanzas.

A mis Padres y hermanos por su ayuda y apoyo.

A la Señora Josefina Morones por brindarme su casa y compañía.

A mis Hijos por darme su amor que fue fundamental en los momentos más difíciles.

A Israel por ser la persona que me ha impulsado a ser mejor siempre.
Te amo.

A mi familia que aunque lejos siempre conté con su ayuda, a ti abuelita y tía Lidia.

A mis compadres Manuel y Tere porque conté siempre con su apoyo.

A mis asesores de tesis por sus consejos y tiempo.

Dra. María Teresa Ramírez Silva.

Q.F.B. Elia Granados Enriquez.

Dr. José Luis Arias Téllez.

Q.F.B. Juan Chiu Chan.

M en Q Julio C. Botello Pozos.

Al Profesor Gabriel A. Razo por su valiosa ayuda.

A mis amigos por brindarme su amistad y ayuda, Patty, Mónica, Elizabeth, Javier y Carlos Hernández.

A Susi y Hector por brindarme su amistad.

A mis compañeros de la sección de química analítica y electroquímica, Adi, Víctor, Martín, Evelia, Mago, Gaby, Alma, Lulú, y Arturo.

A mí Universidad por ser mí segundo hogar.

Gracias a todos Iris.

**DETERMINACIÓN DE LOS pKa's DEL "ROJO DE CRESOL" EN
MEDIO ACUOSO. UTILIZANDO LOS PROGRAMAS
COMPUTACIONALES SQUAD Y TRIANG.**

ESTE TRABAJO SE REALIZÓ EN LA SECCIÓN DE QUÍMICA ANALÍTICA DE LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN UNAM, Y EN LA SECCIÓN DE ELECTROQUÍMICA DE LA UAM IZTAPALAPA

RESUMEN

Resumen

El interés que ha surgido en el estudio de los indicadores correspondientes a la familia de las sulfonftaleínas se origina del hecho en que varios autores como Kolthoff I.M, y Casula R. comentan que este tipo de indicadores presentan más de un pKa's de acuerdo con su estructura química. Sin embargo, aún existe indicadores pertenecientes a esta familia, de los cuales se carece de información acerca de sus constantes. El rojo de cresol, un indicador ácido-base incluido en esta clasificación, se encuentra en esta situación. En numerosos trabajos se han reportado sólo un valor de pKa en medio acuoso para este compuesto además, en pocos de ellos se asigna la desviación estándar de las constantes.

En el presente trabajo de tesis se incluyen, esencialmente, dos métodos instrumentales de análisis (espectrofotometría y potenciometría) para la determinación de las constantes de acidez del rojo de cresol en medio acuoso.

Con el desarrollo experimental realizado en esta investigación se demostró que el rojo de cresol, tiene tres pKa's en medio acuoso, confirmándose por primera vez un sistema de tres equilibrios ácido-base para este compuesto, obteniéndose $pK_{a1} = 0.8887 \pm 0.0026$, $pK_{a2} = 7.498 \pm 0.0016$ y el $pK_{a3} = -9.6066 \pm 0.0281$, determinados

espectrofotométricamente con ayuda del programa computacional SQUAD, así mismo se determinaron dos valores de pKa's los cuales son: $pK_{a_2} = 7.873351 \pm 0.05702$ y $pK_{a_3} = 9.3553 \pm 0.08326$ con un método potenciométrico de pH con ayuda del programa computacional SUPERQUAD.

Finalmente, las constantes de acidez obtenidas por ambos métodos se evaluaron con un método conductimétrico.

ÍNDICE

ÍNDICE

Objetivo.

Objetivo. 1

Introducción. 2

Capítulo 1 Aspectos teóricos: 4

1.1. Equilibrio químico y constantes de equilibrio. 4

1.2. Indicadores. 11

1.2.1. Indicadores ácido-base. 12

1.2.1.1. Influencia de algunos factores sobre el
equilibrio en los indicadores ácido-base. 15

1.2.1.2. Tipos de indicadores ácido-base. 17

1.2.2. Familia de las sulfonftaleínas. 17

1.2.2.1. Comportamiento estructural de las sulfonftaleínas. 19

1.2.3. Rojo de Cresol. 24

1.2.3.1. Sinónimos. 24

1.2.3.2. Propiedades 24

1.2.3.3. Obtención. 25

1.2.3.4. Constantes de acidez. 26

Capitulo 2 Parte experimental, resultados y discusión.	27
2.1. Identificación del rojo de cresol.	29
2.1.1. Punto de fusión.	29
2.1.2. Espectroscopía de infrarrojo.	30
2.1.2.1. Espectroscopia de infrarojo en sólido.	31
2.1.2.2. Espectroscopia de infrarojo en líquido.	32
2.1.3. Resonancia magnética nuclear.	34
2.1.3.1. RMN de H^1	35
2.1.3.2. Cosy	37
2.2. Estabilidad del rojo de cresol en solución.	40
2.2.1. Estudio cinético.	40
2.3. Determinación de los pK_a 's.	44
2.3.1. Estudio espectrofotométrico UV/Vis.	44
2.3.2. Estudio potenciométrico.	55
2.4. Estudio conductimétrico.	62
Capitulo 3 Simulación de espectros de absorción, curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica del rojo de cresol.	66
3.1. Simulación de espectros de absorción del rojo de cresol.	66
3.2. Simulación de valoración potenciométrica y conductimétrica del rojo de cresol.	71

Capítulo 4 Conclusiones.	82
Referencias	84
Anexo 1 Programas computacionales.	86
I.I SQUAD.	88
II.I SUPERQUAD.	90
III.I TRIANG.	93

OBJETIVO

Objetivo

* Determinar constantes de acidez en medio acuoso para el rojo de cresol, mediante la alimentación de datos experimentales, espectrofotométricos y potenciométricos a los programas computacionales SQUAD y SUPERQUAD para contribuir y confirmar la(s) constante(s) de acidez del rojo de cresol.

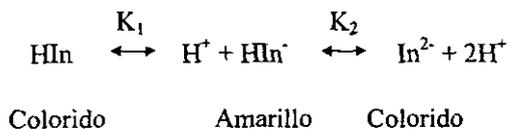
INTRODUCCIÓN

Introducción.

Los indicadores han sido utilizados desde hace mucho tiempo para el análisis químico, Boyle fue el primero en utilizar los extractos de plantas, en pruebas cualitativas, Lewis en 1767 utilizó con mayor formalidad el extracto de *litmus* en la determinación de potasa, pero el uso de indicadores no fue de gran importancia para los alquimistas de esa época, sino fue hasta el descubrimiento de la química orgánica, cuando la demanda industrial obligó a elaborar tintas sintéticas con propiedades similares a las naturales, y en 1875 se utilizó el primer indicador sintético por Weiske. Posteriormente Lubs y Clark desarrollaron un método colorimétrico en 1915 usando como indicadores ácido-base las sulfonftaleínas¹ a su vez Kolthoff en 1921 empezó a publicar sus trabajos de constantes de disociación de indicadores de la familia de las sulfonftaleínas en medios no acuosos² para la aplicación de los indicadores en esta época no fue necesario estudiarlos más a fondo, sino fue hasta la segunda mitad del siglo XX que su aplicación fue en aumento, de la familia de las sulfonftaleínas a llamado la atención el rojo de cresol por su aplicación en el campo de la bacteriología³, microbiología⁴, como indicador en varias técnicas analíticas (cromatografía⁵, colorimetría⁶, espectroscopía de Raman⁷, polarografía⁸, en medicina⁹, sensores de fibra óptica¹⁰, farmacéutica¹¹, técnicas genéticas¹² y toxicológicas¹³, por su gran demanda en la investigación se pensaría en información confiable en sus constantes de acidez, pero no es así.

En la actualidad existe reportado en la bibliografía un solo valor para el rojo de cresol $pK_a = 8.2^{14,15}$. En 1990 Whitney K. y Cols¹⁵ mencionan que

esta familia de indicadores son ácidos dipróticos, cuya disociación se describe por la siguiente ecuación química:



en la que las constantes de disociación K_1 y K_2 , están separadas por un factor de más de 10^6 , por lo anterior el objetivo de este trabajo es determinar sus constantes de acidez utilizando los programas computacionales SQUAD, TRIANG y SUPERQUAD.

CAPÍTULO 1
ASPECTOS TEÓRICOS

Capítulo 1. Aspectos Teóricos.

1.1. Equilibrio Químico

Las reacciones utilizadas en química nunca proporcionan como resultado una conversión completa de reactivos a productos, más bien, van hacia un equilibrio químico en el cual la relación de concentraciones de reactivos y productos es constante¹⁷

Considérese una reacción del tipo:



Cuando se mezclan los reactivos A y B para producir C y D, la concentración de éstos disminuye a medida que los dos productos aumentan hasta un máximo, después del cual al formarse más productos, estos se descomponen formando los reactivos originales¹⁸.

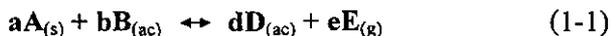
Sin embargo, esta relación se altera por la modificación de un parámetro experimental en el sistema, el cual puede ser un cambio en la temperatura, en la presión (sí uno de los reactivos es gas) o en la concentración total de reactivo o de producto. Estos efectos se pueden predecir cualitativamente a partir del principio de *Le Chatelier*, el cual establece que tiende a aliviar el fenómeno de algún cambio experimental. Así un aumento de la temperatura altera la relación de concentraciones en la dirección que tiende a absorber el calor, y un aumento en la presión favorece a los reactivos que ocupan un menor volumen total.

Si fuera posible examinar a nivel molecular el sistema que se expone, encontraríamos que las reacciones entre las especies participantes continúan aún después de que sea alcanzado el equilibrio. La relación de concentración constante de reactivos y productos se debe a que se igualan las velocidades de reacción directa e inversa. En otras palabras el equilibrio químico es un estado dinámico en el que las velocidades de reacción en los dos sentidos son idénticas.

Constante de equilibrio.

La influencia de las concentraciones sobre la posición del equilibrio químico, se describe adecuadamente en términos cuantitativos por medio de la expresión de la constante de equilibrio. Estas expresiones se derivan fácilmente de la teoría termodinámica y son de gran importancia práctica debido a que nos permiten predecir la dirección y totalidad de una reacción. Sin embargo, cabe señalar que una expresión de constante de equilibrio no nos da información acerca de la velocidad a la cual se alcanza el equilibrio. De hecho, algunas veces encontramos reacciones que tienen constantes de equilibrio sumamente favorables pero que son de poca utilidad analítica debido a que son lentas. A menudo esta limitante puede superarse con el uso de un catalizador, con lo cual se acelera la consecución del equilibrio sin que cambie su posición.

Para empezar podemos mencionar la ley de equilibrio como un planteamiento idealizado dada la ecuación estequiométricamente ajustada, por ejemplo,



podemos escribir, para cualquier reacción reversible, la **función de cociente** r .

$$r = \frac{[D]^d P_E^e}{X_A^a [B]^b} \quad (1-2)$$

El numerador es el producto de los factores de concentración para las especies que se encuentran en solución, considerando para sólidos puros, $X_i=1$, para un gas ideal $P_i=1$, para las especies al lado derecho de la ecuación cada uno de ellos elevados a una potencia que corresponde al coeficiente estequiométrico de la ecuación balanceada. El denominador se expresa en forma análoga, para las sustancias anotadas a la izquierda de la ecuación.

Se puede crear una variedad infinita de mezclas reaccionantes de A, B, D y E. Si, para comenzar, solamente se emplea A y B, entonces, en el instante del mezclado no hay nada de D y E, de modo que el valor numérico de r es cero. Si la elección es mezclar solamente D y E, el valor de r es temporalmente infinito. En el primer caso, la reacción no tiene otra alternativa que proceder hacia la derecha, mientras que en el segundo, debe desplazarse a la izquierda. Podemos denominar r la función de no-equilibrio, y su valor numérico cambiará continuamente, a medida que la reacción química avanza hacia el equilibrio. Una vez que se alcanza éste, ya sea por aproximación desde la izquierda, o bien desde la derecha, *la función de cociente r se hará constante, adoptando un valor que es característico de cada reacción en particular.* A este importante valor de r nos referimos como el **cociente de equilibrio** Q :

$$\text{Valor eventual de } r = Q = \frac{[D]^d p_E^e}{X_A^a [B]^b} \quad (1-3)$$

en el que solamente se emplean concentraciones de equilibrio.

La ecuación (1-3), versión idealizada de la ley del equilibrio, es una de las generalizaciones más importantes de la química teórica. El nivel introductorio generalmente se deduce mediante el uso de argumentos cinéticos y de expresiones para la rapidez de reacciones. Esta ley también es el resultado de deducciones rigurosas de la termodinámica química. Sin embargo, los numerosos estudios realizados sobre reacciones reversibles, han demostrado concluyentemente que la ecuación (1-3) debe ser considerada como una ley limitada, la cual solamente es válida bajo condiciones experimentales correspondientes a concentraciones extremadamente constantes para una reacción química determinada, sino que depende significativamente de la elección de las condiciones de concentración.

La variación en el valor de Q se debe a desviaciones en el comportamiento reactivo de las especies químicas, de lo que se podría definir como el **comportamiento ideal**. Para sustancias gaseosas, definimos comportamiento ideal como aquel que la especie gaseosa exhibe, cuando la presión gaseosa es virtualmente cero. Para compuestos que se encuentran en forma de solutos en una fase de solución, empleamos una definición similar: la solución infinitamente diluida, en la que las especies disueltas se encuentran a una concentración tan baja, que solamente se ven afectadas por las propiedades del solvente puro, y no entre sí.

Así como sucede con la disociación del agua en sus iones, toda reacción reversible que involucra especies iónicas se desvía del comportamiento ideal, debido a efectos electrostáticos, cuando la solución contiene concentraciones apreciables de sustancias iónicas. Por consiguiente, para cada reacción hay un valor diferente, en el equilibrio, para el cociente Q correspondiente, para cada conjunto particular de condiciones de la solución.

Sin embargo, sólo puede haber un valor de la constante de equilibrio K para cada reacción reversible, porque ésta se define como el valor límite de Q , cuando las concentraciones de todos los solutos se aproximan a cero en la solución infinitamente diluida. La relación entre K , la que llamamos el valor termodinámico de la constante de equilibrio y Q , que podríamos considerar como el valor práctico para condiciones particulares, puede ser expresada como sigue:

$$K = Q \times F$$

en donde F es un factor que describe la desviación del comportamiento ideal.

Es razonable asignar parte de la desviación del comportamiento ideal a cada una de las especies químicas implicadas en la reacción reversible, lo que significa que el factor F puede ser subdividido en un conglomerado de valores f_i , denominados **coeficientes de actividad**. Es sencillo expresar esto matemáticamente: para cada término de concentración en la fórmula para Q , introducimos un factor de actividad f_i . Por ejemplo para la disociación del agua, escribimos:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] f_{\text{H}} [\text{OH}^-] f_{\text{OH}}}{X_{\text{H}_2\text{O}}^2 f_{\text{H}_2\text{O}}^2} = Q \frac{f_{\text{H}} f_{\text{OH}}}{f_{\text{H}_2\text{O}}^2},$$

en donde los subíndices de los valores de f indican meramente la especie particular a la que se refiere ese f . Observe que, aun cuando la fracción molar del agua puede ser esencialmente la unidad, su coeficiente de actividad puede mostrar de todos modos una desviación del comportamiento ideal. En la solución infinitamente diluida, en donde se define la existencia del comportamiento ideal, todos los valores de los coeficientes de actividad simplemente valen uno, y $K = Q$.

Hemos usado tres versiones del coeficiente de concentraciones: r , Q y K . Las relaciones entre ellas son importantes: $r \rightarrow Q$, a medida que el tiempo tiende a infinito y $Q \rightarrow K$, cuando las concentraciones tienden a cero.

Mediante la evaluación de una gran cantidad de datos acumulados en relación con el comportamiento no ideal de electrólitos, en presencia de otros electrólitos inertes, Lewis descubrió una relación importante. No es solamente la concentración del electrólito la que determina desviaciones de la idealidad, sino que también la magnitud de las cargas sobre los iones del electrólito. Definió la **fuerza iónica** como una medida general de la falta de idealidad del entorno de la solución. La ecuación propuesta por Lewis aún se emplea hoy, y es como sigue:

$$\text{Fuerza iónica } I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2, \quad (1-4)$$

en la que hay una sumatoria, *para todas las especies iónicas en la solución*, de los productos de la molaridad iónica c_i y de la carga iónica Z_i . Esto indica que iones con carga doble, tales como Mg^{2+} , SO_4^{2-} , etc., tienen cuatro veces el efecto no ideal de uno con una sola carga, tal como Na^+ ó Cl^- . En muchas publicaciones se emplea la letra griega μ en lugar de I , para simbolizar la fuerza iónica.

Partiendo de principios fundamentales de la electrostática, Debye y Hückel (1923) demostraron que, para soluciones muy diluidas de electrólitos fuertes, era posible predecir valores para coeficientes de actividad muy cercanos a los obtenidos experimentalmente. En la primera etapa de su desarrollo, en la que consideraron que los iones eran meras cargas puntuales, con diámetros infinitesimales y separados entre sí por distancias relativamente grandes, emergió una ecuación sencilla. Llamada de la **ley limitante de Debye-Hückel**, porque solamente se cumple para concentraciones muy bajas, la ecuación es:

$$\log f_z = -AZ^2 I^{1/2}, \quad (1-5)$$

en que f_z es el coeficiente de actividad para un ion portador de una carga igual a Z . Debido a que el valor de Z aparece al cuadrado en la ecuación, no importa si se está considerando un catión o un anión. El símbolo A es una colección de cantidades físicas fundamentales, las que incluyen la temperatura y la constante dieléctrica del solvente. Para soluciones acuosas a 25 °C, el valor numérico para A es 0.512. Para otras temperaturas t , es satisfactorio emplear la relación:

$$A = 0.4917 + 6.709 \times 10^{-4}t + 3.5213 \times 10^{-6}t^2$$

Cuando Debye y Hückel agregaron la suposición más realista de que los iones tienen un tamaño significativo y que generalmente se presenta en soluciones, cuyas fuerzas iónicas son superiores a las supuestas para la derivación de la ley limitante, las relaciones teóricas resultaron mucho más complejas, y se necesitan muchas páginas de cálculo avanzado para obtener la ecuación extendida de Debye-Hückel:

$$\log f_{\pm} = \frac{-AZ^2I^{1/2}}{I + aBI^{1/2}} \quad (1-6)$$

En esta ecuación, A , z e I tienen el mismo significado de antes: El símbolo a representa el tamaño de ion, es decir, su diámetro, expresado en unidades angstrom ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$). El símbolo B , al igual que A , es una constante física que depende de la temperatura y del solvente¹⁹.

1.2. Indicadores.

Los indicadores son sustancias con las que es posible seguir el curso de una reacción química o caracterizar el estado de un sistema químico. Sus nombres se derivan de las áreas en las que son empleados; por ejemplo, indicadores ácido-base, indicadores redox, indicadores metálicos, etc.

Los indicadores a menudo son utilizados para detectar puntos de equivalencia en una titulación. También son empleados para análisis cualitativo, semicuantitativo o cuantitativos, particularmente de iones inorgánicos. Así, los indicadores pueden ser empleados en forma de reactivos

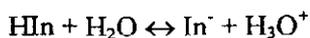
individuales como componentes de un “kit” de pruebas a la gota o papel indicador.

Los indicadores que son agregados directamente a la solución son llamados indicadores internos. La concentración de un indicador interno debe ser muy baja comparada con la de la sustancia que se va a examinar, con el fin de evitar interferencia significativa por parte del indicador. Los indicadores que no se utilizan dentro del sistema observado son llamados indicadores externos, dentro de éstos se encuentra el papel indicador y pruebas a la gota²⁰.

1.2.1. Indicadores ácido-base.

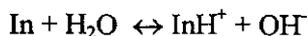
Muchas sustancias naturales y sintéticas presentan colores que dependen del pH de las soluciones en que se disuelven. Algunas de estas sustancias, que se han utilizado por siglos para indicar la acidez o alcalinidad del agua, aún se emplean como indicadores ácido-base.

Un indicador ácido-base es un ácido o una base orgánica cuya forma no disociada tiene un color diferente al de su base o ácido conjugado. El siguiente equilibrio describe el comportamiento de un indicador ácido, HIn, típico.



Color	Color
ácido	básico

En este caso, la disociación del indicador se acompaña por cambios en su estructura interna y un relacionado cambio de color que se explicará con detalle más adelante. El equilibrio para un indicador básico, In, es



Nos enfocaremos al comportamiento de los indicadores de tipo ácido, aunque el análisis también se aplica a los indicadores de tipo básico.

La expresión de la constante de equilibrio para la disociación de un indicador ácido toma la forma

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (1-7)$$

Que por reordenación, lleva a

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad (1-8)$$

De aquí vemos que la concentración de ion hidronio determina la relación de las formas ácida y básica conjugada del indicador.

El ojo humano es poco sensible a las diferencias de color en soluciones que contienen una mezcla de In⁻ y HIn, en particular cuando la relación [In⁻]/[HIn] es poco más de 10 o menor que 0.1. Como consecuencia, para el observador común, el color que imparte a una solución un indicador típico parece cambiar rápidamente sólo dentro de las relaciones de concentración que están entre 10 y 0.1. A valores mayores o menores, para el ojo humano el

color prácticamente se vuelve constante e independiente de esta relación. Por lo que se puede afirmar que el indicador promedio HIn exhibe su color ácido puro cuando

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq \frac{10}{1}$$

y su color básico cuando

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq \frac{1}{10}$$

El color parece ser intermedio con relaciones de concentración entre estos dos valores. Estas relaciones varían considerablemente de un indicador a otro; además de que las personas tienen distinta capacidad para distinguir los colores.

Si las dos relaciones de concentración se sustituyen en la ecuación (1-4), se puede estimar el margen de concentración del ion hidronio que se requiere para que ocurra un cambio completo en el color del indicador. Así, para el color completamente ácido

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \geq K_a \frac{10}{1}$$

de manera similar, para el color puramente básico.

$$[\text{OH}^-] \geq K_b \frac{1}{10}$$

Para obtener el margen del indicador, se toman los logaritmos negativos de las dos expresiones¹⁷.

$$\begin{aligned}\text{Intervalo de pH del indicador} &= -\log 10K_a \quad \text{a} \quad -\log \frac{K_a}{10} \\ &= -1 + \text{p}K_a \quad \text{a} \quad 1 + \text{p}K_a \\ \text{Intervalo de pH del indicador} &= \text{p}K_a \pm 1\end{aligned}\quad (1-9)$$

Los límites de este intervalo son flexibles, ya que dependen de la capacidad de percepción de los colores de cada observador, de la diferencia en los colores y de la intensidad de los mismos.

1.2.1.1. Influencia de algunos factores sobre el equilibrio en los indicadores ácido-base.

En la elección de un indicador adecuado hay que tener en cuenta las influencias que ejercen sobre su función indicadora el cambio de la temperatura, la adición de alcohol, el efecto salino etc.

El efecto de la temperatura.

Todos los ácidos y bases débiles en solución contribuyen a disociarse en un mayor grado a temperaturas elevadas. El agua usada frecuentemente como solvente, puede ser considerada como un ácido o una base. Tiene una elevada concentración de ion hidronio e hidroxilo a temperatura alta. La constante del producto iónico para el agua es de 1×10^{-14} a 25 °C, alrededor de 5.3×10^{-14} a 50 °C, y alrededor de 50×10^{-14} a 100°C. Otros ácidos y bases

débiles incluyendo los indicadores, aumentan su disociación y se desplazan la zona de viraje. Por ejemplo: operando con soluciones frías de fenolftaleína se llega al color rojo de máxima intensidad con un $\text{pH}=10$, en tanto que a temperatura ambiente se alcanza un $\text{pH}=9$. La segunda etapa de ionización de los indicadores de la familia de las sulfonftaleínas cambia muy poco con la temperatura y es generalmente la etapa de ionización más útil.

Efecto debido a la adición de alcohol.

Muy comúnmente se adiciona alcohol para solubilizar gran cantidad de indicadores pero las constantes de disociación de los indicadores se alteran por la adición de alcohol, se producirán matices distintos a los que presentan las soluciones acuosas del mismo pH . El error debido a esta causa es aproximadamente de 0.1 pH cuando la cantidad de alcohol presente es del 10%, pudiendo aumentar hasta 1.3 el pH cuando la cantidad de alcohol es del 70%.

El efecto salino.

Si la sal esta disuelta en la solución del ácido o base, el efecto siempre será fácilmente calculado por la introducción del coeficiente de actividad en la ecuación de la constante de ionización, exactamente como es hecho para cálculos de producto de solubilidad. La correlación por efecto de actividad es pequeña como será insignificante en casi todos los casos. Sin embargo, en sales fuertes en solución, ácidos y bases, serán mucho más fuertes que las que esta diluidas en la solución. A 0.01M la solución de HCl tiene un pH de dos

en agua, pero en una solución 7M de NaI el pH es cero, la concentración del ion hidrógeno aparentemente será 100 unidades más grande que en agua. Asimismo la anilina, es una verdadera base débil en agua, pero no puede ser titulado con una solución de HCl, usando uno u otro indicador como un pH-metro para detectar el punto de equivalencia. En solución 7 M de NaI, un pH-metro detecta el punto de equivalencia fácilmente, la curva de titulación tendrá un punto bueno de inflexión, como si la anilina fuera una base fuerte²¹.

1.2.1.2. Tipos de indicadores ácido-base.

Dentro de los indicadores de pH más comúnmente utilizados se incluyen los azocompuestos, los nitrofenoles, ftaleínas y **sulfonftaleínas**. Algunos otros indicadores ácido-base pertenecen a las clases de anilinas-sulfonftaleínas, colorantes trifenilmetano o benzourinas. La variación de los sustituyentes en las estructuras básicas del indicador cromóforo dan como resultado indicadores de pH con puntos de transición que cubren el intervalo completo de pH desde 0 a 14. Los indicadores son generalmente utilizados como soluciones al 0.1% en agua, etanol, o mezclas de agua etanol, con intervalo de volúmenes de 0.05 a 0.5 mL.

1.2.2. Familia de las Sulfonftaleínas.

Lubs y Clark desarrollaron un método colorimétrico en 1915 usando por primera vez como indicadores ácido-base las sulfonftaleínas¹, las cuales están estrechamente relacionadas con las ftaleínas: en donde el ácido carboxílico es simplemente reemplazado por un grupo de ácido sulfónico. La estructura

general se muestra en la figura 1²² y en la tabla 1 se muestra la clasificación de estos indicadores.

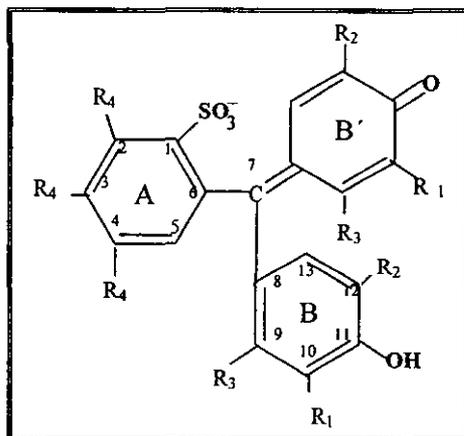


Figura 1 estructura general de las sulfonftaleínas.

Tabla 1 Clasificación de la familia de las sulfonftaleínas.

Sustitución						Radicales de la molécula *			
Ninguno	Metilo	Isopropilo y metilo	Halógeno	Halógeno y metilo	Halógeno e isopropilo y metilo	R1	R2	R3	R4
RF						H	H	H	H
	RC					H	CH3	H	H
	PC					H	H	CH3	H
	AX					H	CH3	CH3	H
		AT				H	CH(CH3)2	CH3	H
			RCF			H	Cl	H	H
			ABF			Br	Br	H	H
			ABCF			Br	Cl	H	H
			ATBF			Br	Br	H	Br
			3,4,5,6-TBF			H	H	H	Br
			3,3',5',5'-TIF			I	I	H	H
				VBC		Br	Br	CH3	H
				PBC		Br	CH3	H	H
				ABX		Br	CH3	CH3	H
					ABT	Br	CH(CH3)2	CH3	H

RF (rojo de fenol), RC (rojo de cresol), PC (púrpura de cresol), AX (azul de xilenol), AT (azul de timol), RCF (rojo de clorofenol), ABF (azul de bromofenol), ABCF (azul de bromoclorofenol), ATBF (azul de tetrabromofenol), 3,4,5,6-TBF (3,4,5,6-tetrabromofenolsulfonftaleína), 3,3',5',5'-TIF (3,3',5',5'-Tetraiodofenolsulfonftaleína), VBC (verde de bromocresol), PBC (púrpura de bromocresol), ABX (azul de bromoxilenol), ABT (azul de bromotimol). *la molécula esta representada en la figura 1

1.2.2.1. Comportamiento estructural de las Sulfonftaleínas.

Las sulfonftaleínas no son coloridas en soluciones débilmente ácidas, pero en presencia de un compuesto quinoide presenta un color amarillo. Donde el color ésta determinado por el siguiente cambio de estructuras:

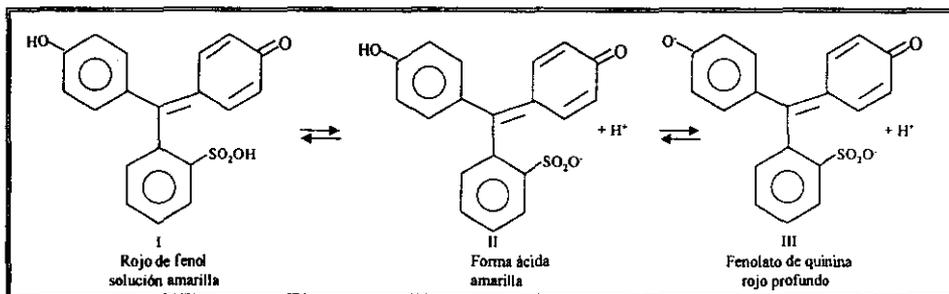


Figura 1.1. Determinación de la estructura para la disociación de la familia de las sulfonftaleínas.

La proporción del amarillo al rojo es determinada por la disociación del equilibrio II al III

Lubs y Acree creen que la estructura de todas las sulfonftaleínas son similares como la fenolsulfonftaleína. Las estructuras que presentan estos compuestos está esquematizada en la figura 1.2.

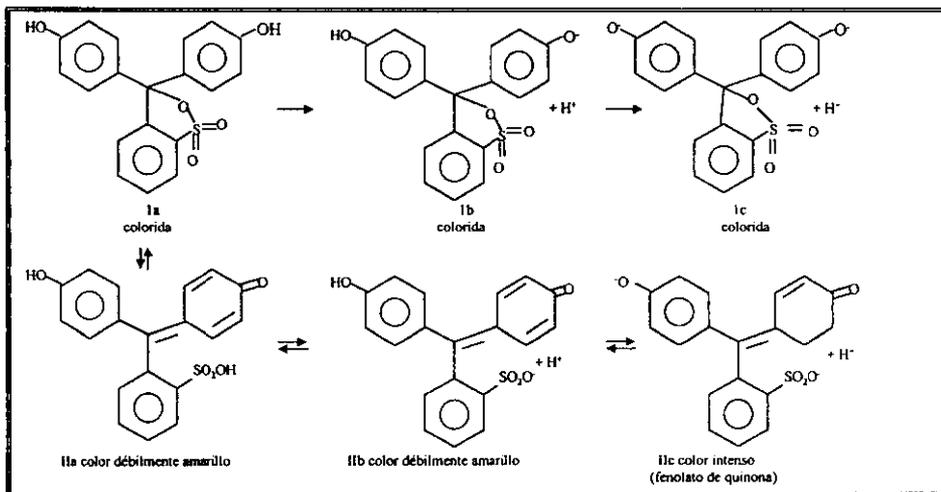


Figura 1.2. Estructuras para fenolsulfonftaleína.

Thiel muestra que la sulfonftaleína son mucho más estables que las ftaleína, las cuales son algo descoloridas por un exceso de álcalis. El color que presentan las sulfonftaleínas se debe al carbinol modificado, los equilibrios se presentan en la figura 1.3.

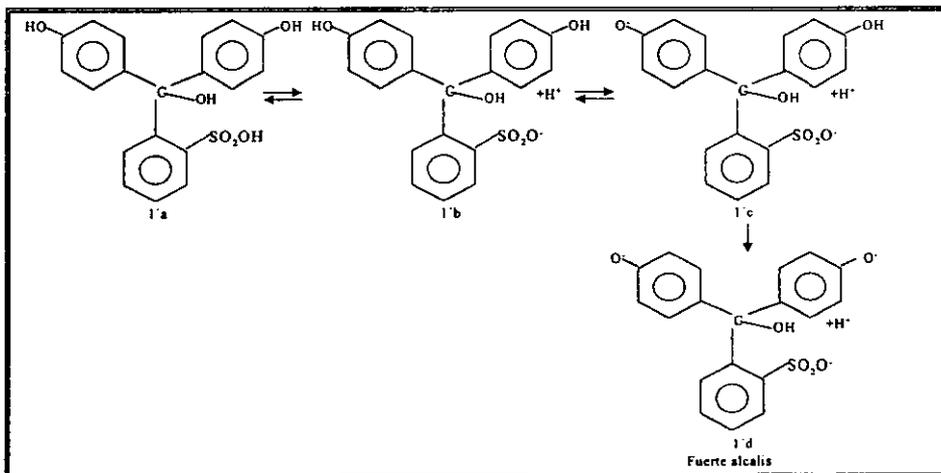


Figura 1.3. Estructura del fenolsulfonftaleína en fuerte medio alcalino.

En la figura 1.3. se tienen formas que corresponden a la fenolsulfonftaleína. Su concentración en el caso de la fenolsulfonftaleínas es más pequeña sin embargo esto puede ser descuidado en el tratamiento cuantitativo del cambio de color. La conversión de la forma ácida (forma amarilla) para la forma alcalina por tanto gobernada por la expresión.

$$\frac{[\text{IIb}][\text{H}^+]}{[\text{IIc}]} = K$$

La transformación de color de la fenolsulfonftaleínas en fuerte medio ácido es atribuida a la formación de un catión involucrado al grupo quinoide mientras que para el cambio de color en fuerte medio alcalino es atribuida a la formación del grupo fenolato quinona.

Por otra parte el indicador azul de timol, **rojo de cresol** y púrpura de cresol tiene dos regiones de transformación, una en región de fuerte medio ácido y otra en la región de pH=7-8 la cual presenta un cambio de color para el azul de timol de amarillo a azul, para el **rojo de cresol** y el púrpura de cresol de rojo a púrpura Kolthoff a mostrado la transformación en el rango ácido esta limitada por estas tres sulfonftaleínas aun que todos estos compuestos presentan un cambio de color en fuerte en medio ácido.

El grupo quinoide es débilmente básico y en presencia de ácidos fuertes pueden formar un catión. Esto es difícil de decidir si la fuerte forma ácida es oxonium o un compuesto carbocatión. El trabajo de M. Gomberg y Cone indica que la configuración de quinocarbinol es la más probable.

El cambio de color del azul de timol en solución fuertemente ácida será descrita por Kolthoff de la siguiente manera

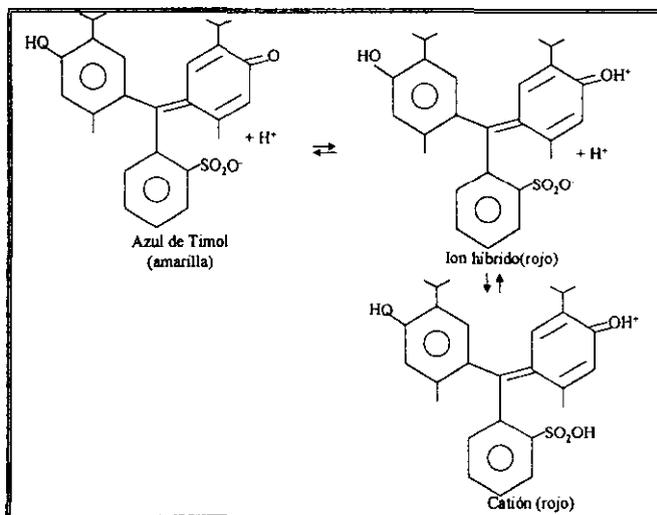


Figura 1.4. Estructuras del azul de timol en fuerte medio ácido.

En ácido fuerte aparece la forma II un ion híbrido. Esto es posible en la presencia de gran cantidad de ácido mineral, la disociación del ácido sulfónico es representado por el grupo indicadores y existe un catión.

El cambio en el color del rojo de fenol y de los derivados dicloro pueden ser observados reflejándolos en la luz. Esto es peculiar en la ionización del grupo quinona influenciada a profundizar el color. El compuesto quinona libre es amarillo mientras que el color que corresponde al catión es rojo ó rojo-violeta. La forma alcalina (fenolato de quinona) es el proceso contrario, es mucho más intenso el color.

El coeficiente de absorción de estos indicadores en medio fuertemente alcalino es mayor que al encontrarse en medio ácido fuertes, mostrando que el color de la forma alcalina es mucho más intenso.

La siguiente conclusión general es extraída del estudio de Ornofff y otros:

1.- La naturaleza básica del grupo quinona, baja la constante al sustituir un halógeno en el grupo fenol por ejemplo:

K_{bas} de rojo de fenol $>$ K_{bas} de rojo de clorofenol $>$ K_{bas} azul de bromofenol $>$ K_{bas} azul de tetrabromofenol.

2.- La introducción de un halógeno causa un cambio en el máximo de absorción hacia una longitud de onda alta (el rojo de fenol es naranja en solución ácida fuerte, mientras el rojo de clorofenol es naranja-rojizo; azul de bromofenol es violeta-rojizo en ácido sulfúrico). El efecto de la sustitución del halógeno en el color de fenolato quinona (fuerte forma alcalina) es cualitativa similar al efecto en el catión quinoide.

3.- La absorción de la luz por las fuertes formas ácidas del fenol-timol y cresolsulfonftaleínas corre paralelamente con la absorción por las formas alcalinas²³.

1.2.3. Rojo de Cresol.

1.2.3.1. Sinónimos

Inglés: α -hydroxy- α,α -bis(4-hydroxy-m-tolyl)-o-toluenesulfonic acid γ -sultone²⁴, Phenol, 4,4' (3H-2, 1-benzoxathiol-3-ylidene) bis [2-methyl-S,S-dioxide²⁵, Phenol 3,3'-dimethyl-4'-hydroxy-fuchsone-2''-sulfonic acid; o-cresolsulfonephthlein²⁶, cresol red.

Español: ácido γ -sultona α -hidroxi- α,α -bis(4-hidroxi-m-tolil)-o-toluensulfónico; Fenol, 4,4' (3H-2, 1-benzoxathiol-3-iliden) bis [2-metil-S,S-dioxide; ácido sulfónico fenol 3,3'-dimetil-4'-hidroxi-fuchsona-2''; o-cresolsulfonftaleina y rojo de cresol.

1.2.3.2 Propiedades

Descripción:

Polvo cristalino café rojizo

Solubilidad:

Soluble en álcalis, medianamente soluble en alcohol e insoluble en agua²⁴.

Fórmula molecular condensada: $C_{21}H_{18}O_5S$

Peso molecular 382.44 g/mol.

Punto de fusión: Mayor a 300°C ^{25, 27}.

Fórmula molecular desarrollada:

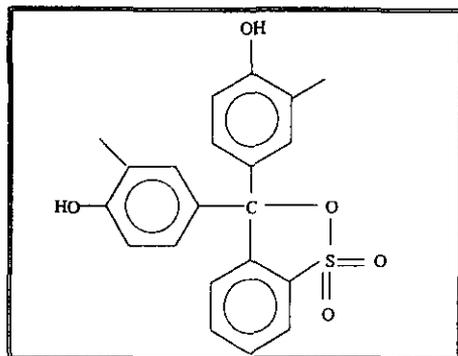


Figura 1.5. Estructura desarrollada del rojo de cresol²⁷.

1.2.3.3. Obtención.

Cresolsulfonfleína ó o-rojo de cresol (fig. 4) será preparado con 3H-2,1-benzoxatiol-3-1 1,1-dioxido (fig.2) y o-metilfenol (fig.3) a una temperatura de reacción de 130°-140°C sin catalizador o a 105°-123°C con ZnCl₂ durante 24 horas.

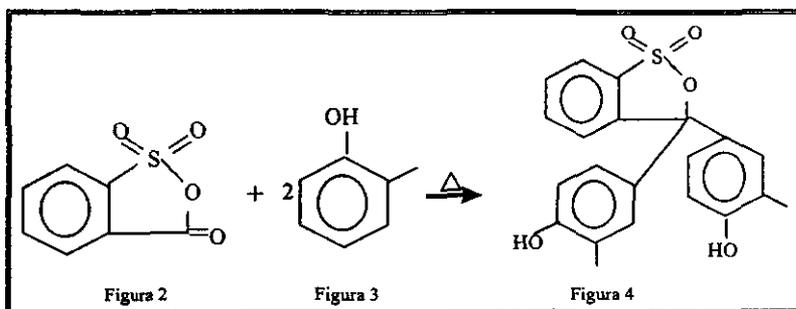


Figura 1.6. Obtención del rojo de cresol.

Los productos obtenidos se describen como rojo-carmín, cristales con reflejos verdes, la solución alcalina es roja y la solución neutra es amarilla. Un producto similar fue obtenido p-cresol. Estas sulfonftaleínas también serán preparadas por 12% de condensación de sacarina con o-cresol en presencia de ácido sulfúrico a 130°-140°; bajo condiciones similares no se producirá m-cresol²⁸.

1.2.3.4. Constantez de acidez en medio acuoso.

En la tabla 2 se muestran las constantes del rojo de cresol reportadas en la literatura para medio acuoso, como puede observarse solamente se presenta un valor de pKa.

La tabla 2 nos muestra las constantes de acidez del rojo de cresol en medio acuoso.

Condiciones experimentales	pka	Referencias
A temperatura de 25°C	8.2	15
Producto Aldrich, fuerza iónica 0.1M impuesta con KNO ₃ a 25°C	7.82	21
Concentración de la disolución del indicador 5.3 c.c., para el error salino 0.001n: +0.17, 0.01n: +0.12, 0.5n: -0.2, 3n: -0.37	8.3	27
Baja fuerza iónica a una temperatura de 25°C	8.2	22

para preparar la solución del indicador se tritura en un mortero 0.1g de indicador con la cantidad de sosa cáustica n/20 y se disuelve la mezcla en 250 c.c. de agua. También puede utilizarse una solución al 0.04% del indicador en alcohol.

CAPITULO 2
PARTE EXPERIMENTAL RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capítulo 2. Parte experimental resultados y discusión

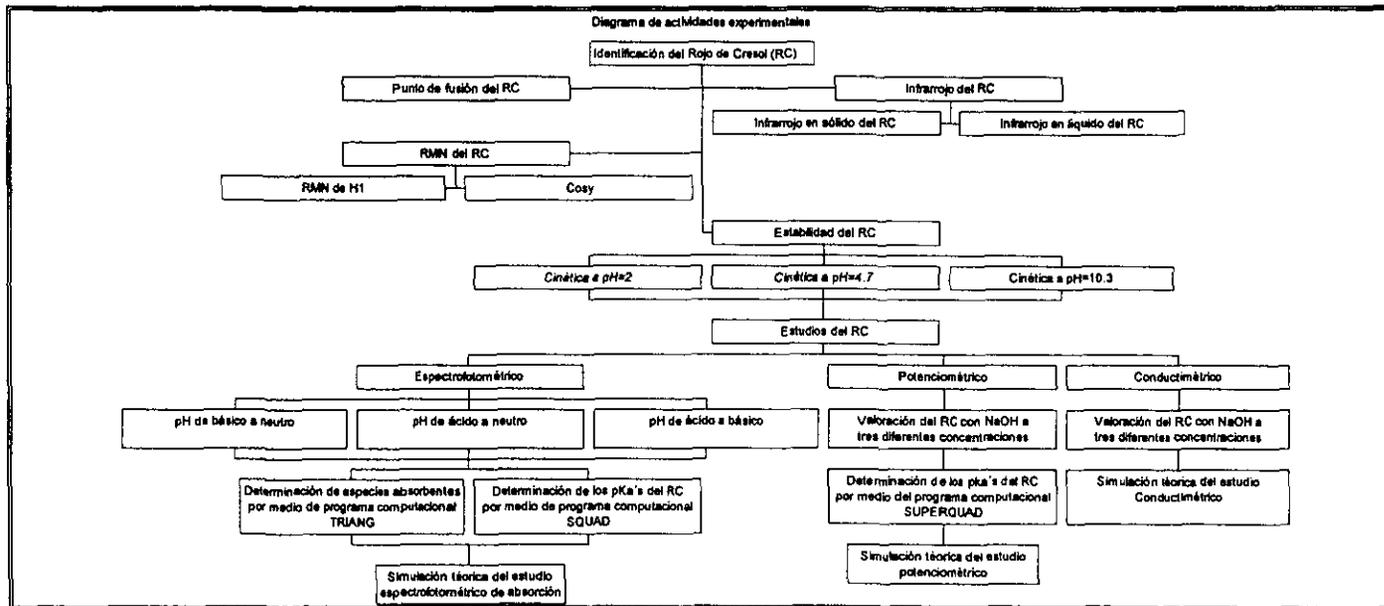
En el presente capítulo se muestra un diagrama de actividades.

El cual consiste primeramente en la identificación del rojo de cresol, por varios métodos 1) determinación del punto de fusión, 2) Infrarrojo en sólido y líquido, 3) resonancia magnética nuclear de H^1 y técnica Cosy. Posteriormente se determina la estabilidad del rojo de cresol a diferentes valores de pH.

Se realiza un estudio espectrofotométrico, 1) partiendo de un pH ácido a neutro 2) partiendo de un pH básico a neutro y 3) partiendo de un pH ácido a básico, para posteriormente alimentar estos datos al programa computacional SQUAD, determinando así sus constantes de acidez para el rojo de cresol, por último se evalúan estas constantes con la simulación teórica.

Se realiza un estudio potenciométrico para alimentar con estos datos el programa computacional SUPERQUAD, determinando así sus constantes de acidez para el rojo de cresol, por último se evalúan estas constantes con la simulación teórica.

Se realizan valoraciones conductimétricas, para evaluar las constantes de acidez determinadas y elaborar una simulación teórica.



2.1. Identificación del rojo de cresol

Para poder determinar las constantes de equilibrio de manera precisa primero hay que identificar y saber la pureza del **rojo de cresol** (MercK®) ya que aunque se cuente con un reactivo de marca prestigiada, generalmente la utilización de éste no requiere la especificación de pureza en el marbete, por lo que como prueba primaria se determina el punto de fusión y posteriormente, el espectro infrarrojo en sólido con KBr y en líquido con nujol; por último RMN de H^1 y técnica Cosy con una correlación de espectro H^1-H^1 .

2.1.1. Punto de fusión

El intervalo de temperatura máxima en el punto de fusión es muy sensible a impurezas solubles que pueden ocasionar una depresión en el punto de fusión. El desplazamiento en el punto de fusión es usualmente acompañado por una expansión en el punto de fusión, esta propiedad es útil en la identificación como criterio de pureza²⁹ del rojo de cresol.

El experimento se realizó en un aparato eléctrico Sybron, colocando en el portamuestras circular pequeños cristales de rojo de cresol, observando la fusión en un ocular de aumento, el intervalo de temperatura obtenido se toma a partir de la fusión del primer cristal hasta que se funde en su totalidad la muestra, se realizaron tres ensayos cuyos datos son mostrados en la tabla 2.1

Tabla 2.1. Punto de fusión reportado y experimental.

PUNTO DE FUSIÓN		
Reportado ²²	Experimental	
>300	Nº. de ensayo	Temperatura °C
	1	294-310
	2	296-310
	3	296-310

Como se muestra en la tabla 2.1 las temperaturas obtenidas muestran un intervalo de 16-14 °C lo cual indica que se trata de un intervalo amplio, por tanto no podemos demostrar que se trate de una sustancia 100% pura aunque en la literatura no se muestra un valor específico. Por lo que el rojo de cresol se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas para determinar su pureza.

2.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo

En esta técnica se hace incidir un flujo electrónico, sobre la molécula provocando en ella movimientos de torsión, flexión, rotación y vibración característico para cada grupo funcional de la molécula, esta señal es emitida y registrada en un gráfico que abarca una frecuencia de 200-4000cm⁻¹⁽³⁰⁾

Tomando este principio se elaboró el infrarrojo en sólido y en líquido en un espectrofotómetro TFIR, Perkin Elmer Serie 1600, utilizando bromuro de potasio para la elaboración del comprimido y nujol como agente dispersante, respectivamente.

2.1.2.1. Espectroscopia de infrarrojo en sólido

Este método consiste en pulverizar la muestra en un mortero de ágata, se adiciona KBr y se continúa moliendo hasta que la muestra se haya homogeneizado por completo. La muestra se transfiere a una matriz en la cual se procura que quede una superficie homogénea se tapa y se coloca en una prensa la cual esta conectada a una bomba de vacío posteriormente se comprime. Una vez preparado el comprimido se coloca en un porta muestras y éste, a su vez, se coloca en el espectrofotómetro de IR para registrar el espectro de absorción en el intervalo de frecuencia de $200-4000\text{ cm}^{-1}$ el cual es mostrado en la figura 2.2 en el se analiza una banda intensa y ancha ubicada en 3300 cm^{-1} la cual es clara para un carbono unido a un grupo OH. Este tipo de grupos esta presente en la molécula figura 2A, con el fin de hacer una mejor comparación se realiza un IR en líquido para hacer la comparación con el reportado.

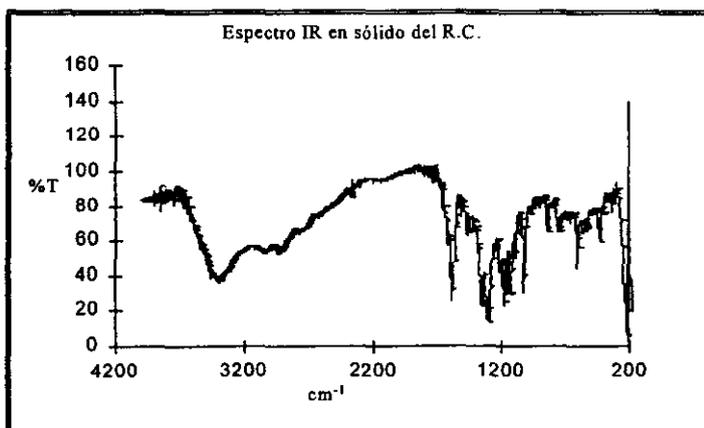


Figura 2.2 Espectro de infrarrojo en sólido del rojo de cresol formando un comprimido con KBr.

2.1.2.2. Espectro de infrarrojo en líquido

Este método consiste en triturar la muestra en un mortero de ágata. Posteriormente se añaden gotas del agente dispersante y se continúa la molienda hasta que se obtiene una pasta uniforme. Una porción de la pasta se intercala entre dos ventanas de NaCl, estas se comprimen para obtener una película fina y se colocan en el porta muestras del espectrofotómetro, se procede al registro del espectro en el intervalo de frecuencia de $500-4000\text{ cm}^{-1}$.

Se analiza el espectro de IR reportado en la literatura²⁷ figura 2.3 con el experimental figura 2.4.

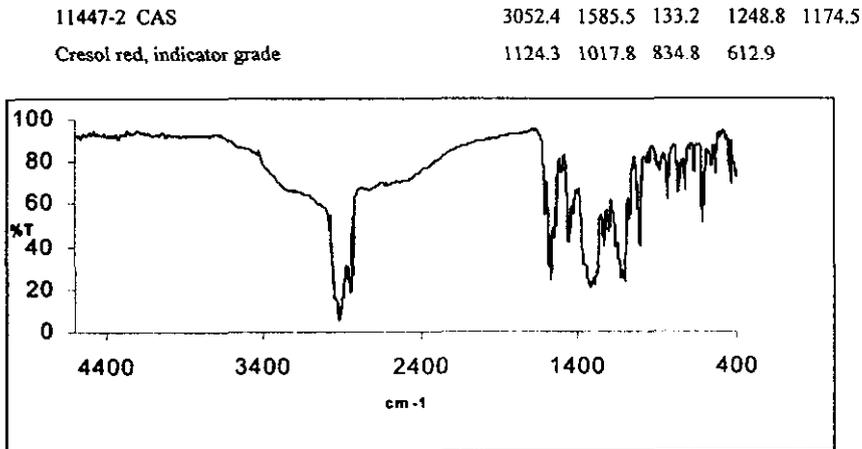


Figura 2.3. IR reportado del R.C. en líquido.

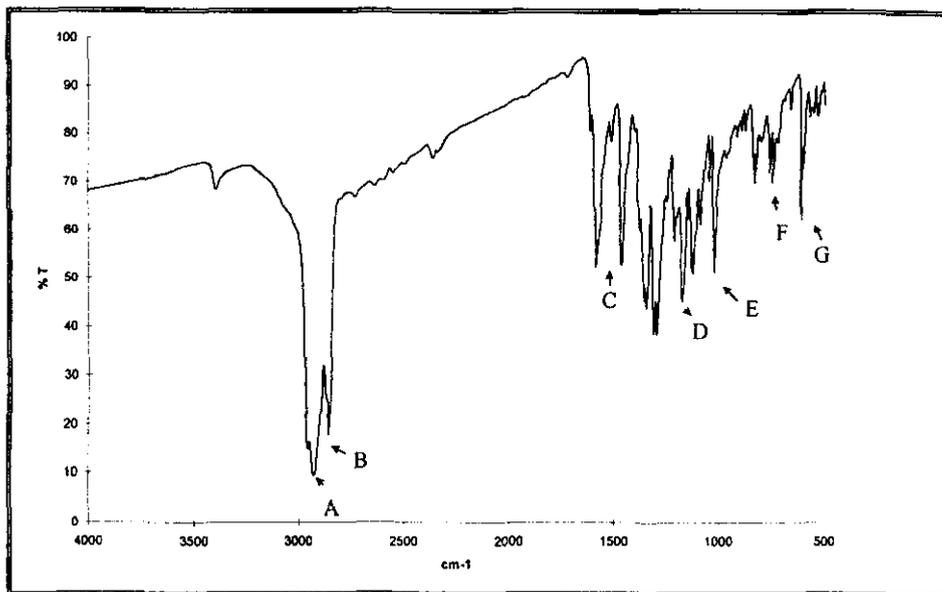


Figura 2.4. IR experimental en líquido del rojo de cresol.

Se realiza la comparación del espectro experimental figura 2.4 con el reportado en la literatura figura 2.3 con el fin de visualizar mejor el valor de frecuencias características para cada grupo funcional, los cuales se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Frecuencias del IR en líquido (nujol) reportado y experimental del rojo de cresol.

FRECUENCIA DEL IR LÍQUIDO (NUJOL) REPORTADO _[25]	FRECUENCIA DEL IR LÍQUIDO (NUJOL) EXPERIMENTAL.
3052.4	3032
1585.5	1582
1333.2	1340
1246.8	1242
1174.5	1174
1124.3	1128
1017.8	1020
834.6	828
612.9	610

Como se puede observar la frecuencia dada por los datos reportados y los experimentales son muy similares, esto se observa de manera inmediata en los espectros de la figuras 2.2. y 2.3. respectivamente.

Se analizan las frecuencias significativas de los espectros anteriores, indicando en el gráfico con las letras correspondientes.

A: Enlace C—H en grupos aromáticos. 3032 cm^{-1}

B: Enlace C—H correspondiente al grupo metilo. 2942 cm^{-1}

C: Enlace C=C localizado dentro de un anillo aromático. 1582 cm^{-1}

D: Enlace S(O₂)simétrico. 1242 cm^{-1}

E: Enlace C=O 1174 cm^{-1}

F: Enlace C—H en un plano. 1017 cm^{-1}

G: Hidrógenos adyacentes $834\text{-}828\text{ cm}^{-1}$

Cabe aclarar que en la frecuencia 1432 cm^{-1} se observa un pico pero esta dado por la señal del nujol por lo que no se analiza.

Con los resultados obtenidos podemos decir que estamos trabajando sobre la molécula del rojo de cresol que se somete a continuación a un análisis de RMN

2.1.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear RMN representa básicamente otra forma espectrométrica de absorción, que bajo condiciones adecuadas de la muestra puede absorber radiación electromagnética en la región de radio frecuencia gobernada por características de la muestra. Una de las

características fundamentales de la muestra, es que en la molécula existan núcleos con número impar de spin, como es el caso de hidrógeno cuya abundancia de su isótopo es del 99.98% es hidrógeno total. En contraste con esta situación, el 98.89% del total de átomos de carbono existentes en la naturaleza son carbono 12 (isótopo con espín = 0) y solamente el 1.1% es carbono 13, y en último lugar que la muestra se evalúa bajo condiciones de un campo magnético.

2.1.3.1. RMN H^1

Esta espectroscopia nos muestra información sobre la situación relativa de los núcleos de hidrógeno de la molécula. Para preparación de la muestra se utilizo agua deuterada como solvente, donde primero se disuelve el rojo de cresol con NaOH en una solución sobresaturada, para posteriormente filtrarla, a la cual se le agrega DDS (trimetilsililpropansulfonato) como estándar de referencia. Por último se coloca la solución en una celda de vidrio la cual se inserta entre las caras de los polos del magneto, de un equipo RMN Bruker 500 MHz.

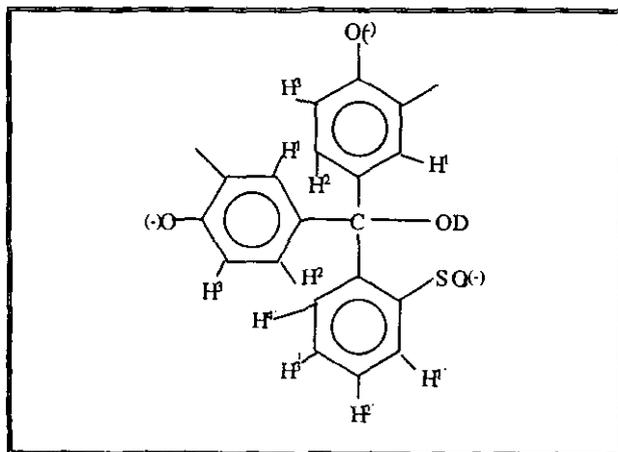


Figura 2.A estructura del rojo de cresol.

En la figura 2.5 se analiza el espectro de RMN H^1 , donde en 2 ppm se encuentra un singulete que integra para 6 hidrógenos, esta señal corresponde a los dos metilos presentes en la molécula, en 6.5 ppm se encuentra un doblete que integra para dos hidrógenos designados como H^3 figura (2.A), en 6.7 se encuentra una señal que integra para H^4 , en 7.1 ppm se encuentra H^1 y H^2 , en 7.4 se encuentra una señal que integra para H^2 , en 7.6 ppm se encuentra una señal que integra para H^3 y por último en 8.0 ppm se encuentra una señal que integra para H^1 , cabe mencionar que el DDS utilizado como estándar de referencia tiene dos señales las cuales no se integran, la primera esta fijando el cero y la segunda señal se encuentra en 4.8 ppm, en 2.2 ppm se encuentra una señal que integra para 3 hidrógenos esta señal es asignada a metilos vinílicos que puede presentar la molécula ó a impurezas, en la figura 2.5 esta marcada dentro de círculos señales muy pequeñas que son asignadas a impurezas que se encuentran presentes en la muestra. Para hacer un análisis mas detallado se realiza una técnica dimensional de átomos homonucleares COSY.

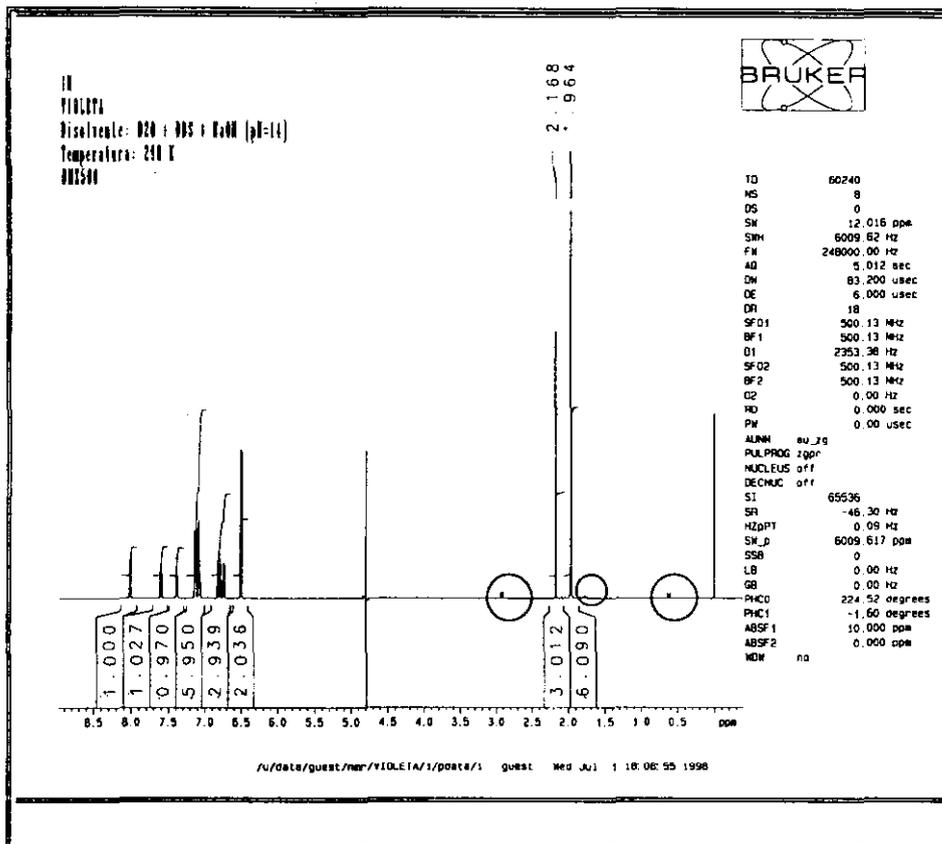


Figura 2.5. RMN de H^1 de Rojo de .Cresol. disuelto D_2O más DDS a $pH=14$ impuesto con NaOH. a $25^\circ C$.

2.1.3.2 .COSY

Para un adecuado análisis se traza una línea recta que cruza por los hidrógenos simétricos, a continuación se busca aquellos hidrógenos simétricos, como el mostrado en la figura 2.6.

Se determina los hidrógenos simétricos de la parte aromática, donde en 6.5 ppm se encuentran un doblete el cual corresponde a dos hidrógenos H^3 éste tiene como hidrógenos simétricos a H^1 y H^2 los cuales se muestran en la

figura 2.A, en 6.7 ppm se encuentra un doble de doble que corresponde al hidrógeno H^4 que tiene simetría con H^2 y H^3 en esta parte se encuentra dos señales, que en la RMN H^1 que integran para dos hidrógenos, en 7.1 ppm se encuentran cuatro hidrógenos correspondientes al H^1 y H^2 éstos tienen simetría con H^3 , pero presenta una señal que integra para dos hidrógenos los cuales no tienen simetría con ningún otro, en 7.4 ppm se tiene un triple doblete el cual corresponde al hidrógeno H^2 el cual tiene simetría con H^1 , H^3 y H^4 , en 7.6 ppm se encuentra un triple doblete el cual corresponde a H^3 el cual tiene simetría con H^1 , H^2 y H^4 , en 8.0 ppm se encuentra un doble de doble el cual corresponde a un H^1 éste presenta simetría con H^2 y H^3 .

En 6.5. se encuentra una señal múltiple compleja que integra para dos hidrógenos y en 7.1 ppm se encuentra una señal simple ancha probablemente sea de hidrógenos de tipo vinílico, ya que la molécula puede presentar un equilibrio cetoenólico el cual esta reportado. Así como también puede deberse a impurezas.

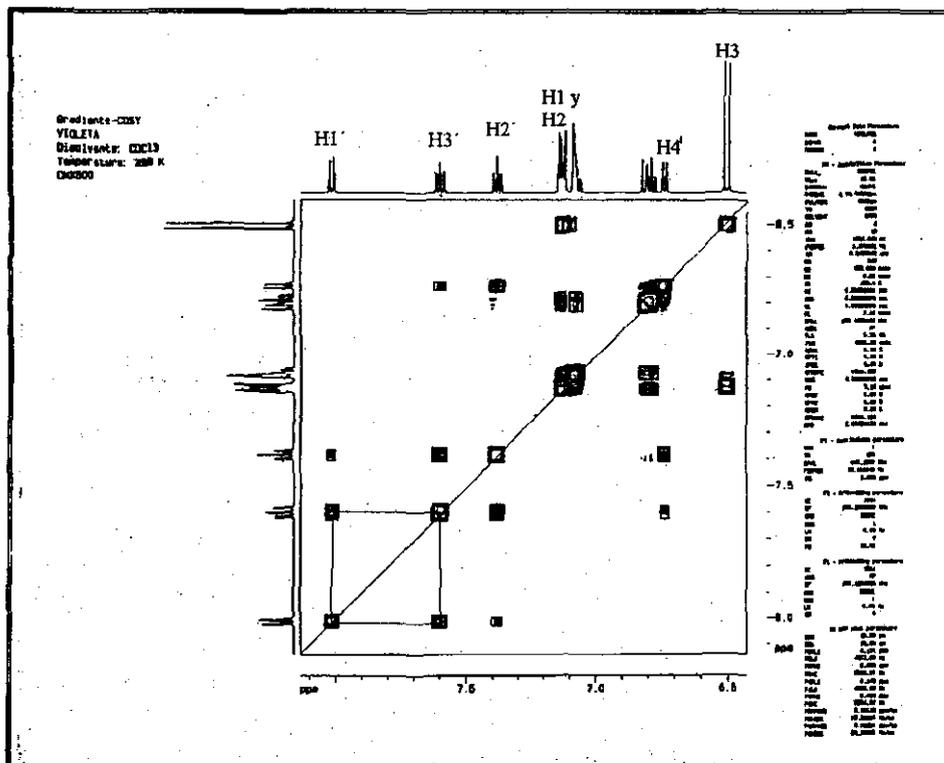


Figura 2.6. Técnica cosy H^1 con H^1 del rojo de cresol disueta en $CDCl_3$, a $25^\circ C$ en un espectro DMX 500MHz.

En los estudios de RMN presentados no se observan los hidrógenos unidos al grupo oxígeno presente en la molécula, esto puede deberse a la utilización de agua deuterada, donde los átomos del deuterio tienden a desplazar a los hidrógenos y no aparecen como señales, la aparición de estos grupos se puede obtener evitando el uso de agua deuterada por otros solventes que no contenga deuterio.

Por lo anterior se determina que el rojo de cresol está bien identificado, por los diversos análisis hechos, el cual presenta pocas impurezas haciendo confiable su utilización para los estudios posteriores.

2.2. Estabilidad del rojo de cresol en solución

Con la finalidad de asegurar que las propiedades del indicador en solución no sufran cambios significativos como degradación durante el tiempo de ensayo, se realiza un estudio cinético.

2.2.1. Estudio cinético

Se prepararon 3 soluciones de indicador a una concentración de 3.9×10^{-5} M, la primera solución a un pH=2.0 impuesto con HCl 0.1 M, la segunda solución a un pH=10.3 impuesto con NaOH 0.1 M y la tercera a un pH dado por la disolución la cual es preparada con agua desionizada y hervida.

De las soluciones anteriores se toman 40 mL con una pipeta volumétrica de la solución a estudiar ya sea pH=2.0 pH=10.3 ó pH=4.7 (pH dado por la disolución), se vacía en una celda de vidrio termostatada adicionando una barra magnética para que se mantenga en agitación constante. La celda esta provista con una tapa de vidrio esmerilada de 5 bocas, en una de las cuales se adapta un tapón de hule que permita el paso de un tubo de vidrio hueco donde pase nitrógeno como gas para burbujear la solución durante 40 min. antes del estudio y durante el tiempo de estudio para evitar que se carbonate la solución, otra de las bocas es adaptada con un tapón de hule con una sonda (material quirúrgico) para extraer la solución del interior adaptada a una jeringa por la cual se introduce y se extrae la solución manteniendo lo más hermético posible el sistema, el cual tiene una

temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ con ayuda de un baño termostatado de Lauda mgw, modelo T-1 en este fluye agua por mangueras de latex conectadas a la celda de vidrio termostatada. Manteniendo cerrados con tapones de hule los orificios restantes de la tapa.

Se registran los espectros de absorción de las tres soluciones anteriores, en un espectrofotómetro Beckman DU-65 en un intervalo de longitudes de onda de 200-650 nm a una velocidad de barrido de 750 nm/min.

Estos registros se realizan durante 4 horas con un intervalo de 10 minutos para cada diferente solución de pH.

Enseguida se determinó la absorbancia del sistema en la longitud de onda máxima para cada valor de pH mostrado en la figura 2.8 en la cual se muestra la longitud de onda máxima para cada una de las soluciones a tiempo cero.

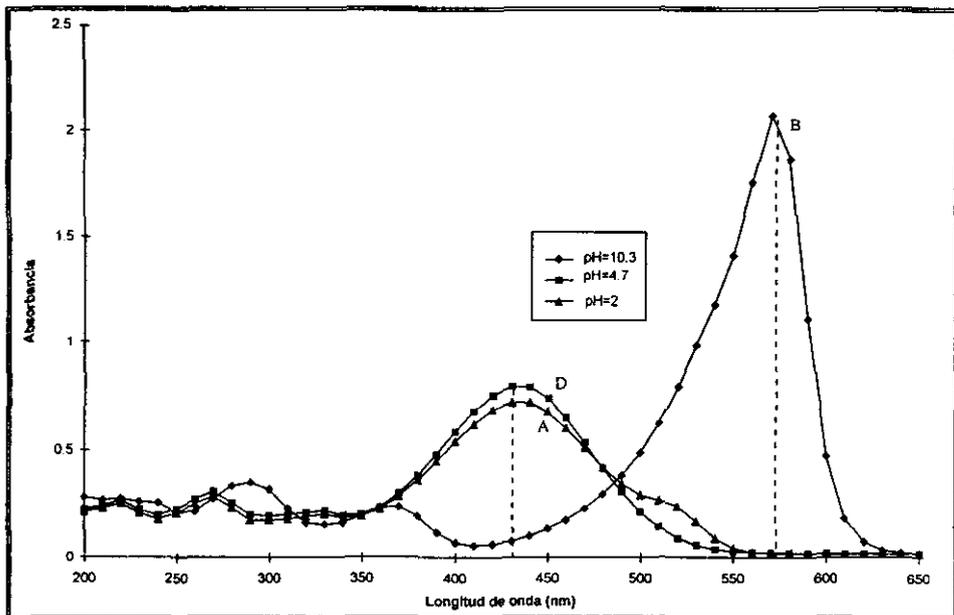


Figura 2.8. Espectro de absorción para las soluciones del Rojo de Cresol (3.9×10^{-5} M) en medio ácido (A), en básico (B) y a pH de la disolución (D). Se muestra la longitud de onda máxima para A y D que es de $\lambda=434$ nm en tanto que para B $\lambda=570$ nm, cada una de las soluciones a tiempo cero.

Después de que se determinó la longitud de onda máxima se procede a realizar un gráfico de absorbancia en función del tiempo para cada solución figura 2.9.

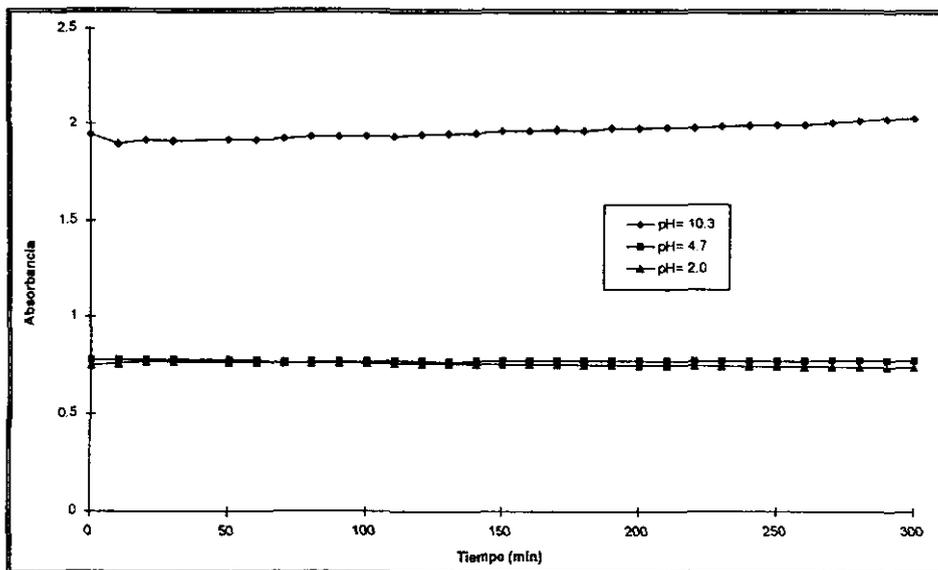


Figura 2.9. Estudio cinético de 4 horas para el Rojo de Cresol (3.9×10^{-5} M) mostrando longitud de onda máxima para cada pH λ máxima=434 nm para pH=2 y pH =4.7 mientras que para λ máxima=570 nm para pH= 10.3.

En el gráfico anterior se muestran las variaciones de absorbancia en función del tiempo las cuales no se pueden apreciar con gran exactitud ya que las soluciones de pH=2 y 4.7 tienen valores de absorbancia muy parecidos, por lo que se muestra en la tabla 2.3 la diferencia de absorbancia para ciertos intervalos de tiempo mostrando al final el porcentaje de cambio en todo el estudio.

Tabla 2.3. Variación de absorbancias de Rojo de Cresol a pH=2, 4.7 y 10.3, Δa (aumento de absorbancia en un intervalo de tiempo)

pH	λ máx.(nm)	Δa (0-150 min)	Δa (150-300 min)	Δa (0-300 min)	camb. en % (0-300 min)
2.0	434	-0.007	0.015	0.008	1.66
4.7	434	0.00311	-0.0028	0.00031	0.039
10.3	570	-0.017	-0.066	-0.134	6.88

En la tabla 2.3. se observa un cambio de la absorbancia determinada en tanto por ciento para un lapso de tiempo que corresponde de un tiempo 0 a 300 min. aún pH=2 de 1.66%, para pH =4.7 de 0.039% el porcentaje menor y un 6.88% para un pH =10.3 lo cual indica que la solución mas estable fué la de pH =4.7 seguida de la de pH = 2 la solución mas inestable a un pH =10.3 pero a pesar de ser la mas inestable este cambio no representa una fuerte desviación en el estudio.

Los resultados anteriores muestran que el rojo de cresol es estable en el intervalo de tiempo necesario para el estudio a los diferentes pHs en los cuales se trabaja experimentalmente.

2.3. Determinación de los pka's

La determinación de los pka's se evalúa por dos métodos espectrofotométrico y potenciométrico.

2.3.1. Estudio espectrofotométrico UV/ Vis

Esta parte experimental se llevó a cabo con una estructura de equipo similar a la del estudio cinético, la única variante que se introdujo fué un electrodo combinado de vidrio Tacussel conectado a un pH-metro Radiometer $\Delta\text{pH} = \pm 0.001$, se adaptó con un tapón de hule para la entrada y salida de la solución. Se llevó a cabo en tres partes que a continuación se explican con más detalle. En la figura 2.10 se muestra el montaje del equipo para este estudio.

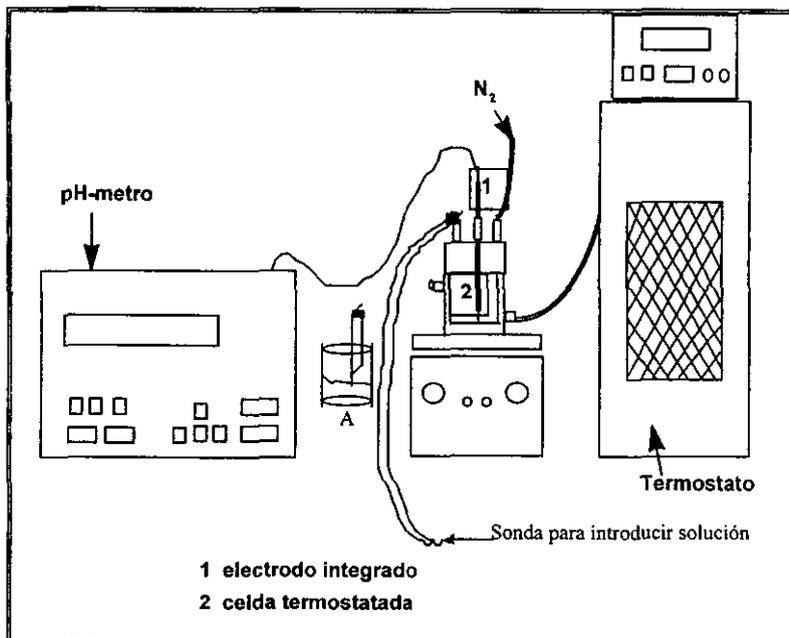


Figura 2.10 Equipo para el estudio espectrofotométrico UV/ Vis. del rojo de cresol

PARTE 1 *Valoración sin dilución de una solución de rojo de cresol de medio ácido a neutro.*

Este estudio se realiza preparando una solución de rojo de cresol en medio ácido y otra en medio básico impuestas con HCl 1M y NaOH 1M, ambas a una concentración de indicador 3.45×10^{-5} M. En una celda de vidrio termostatada se colocaron 40 mL de la solución ácida a la cual se le adicionaron diferentes volúmenes de la solución básica de tal forma que el incremento en el valor de pH sea de 0.25 unidades en cada adición, manteniendo una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 25 ± 0.1 °C (baño termostatado digital Cole Palmer). Es importante mencionar que se mantuvo una agitación con ayuda de una barra magnética un tiempo

razonable después de cada adición con el fin de permitir que el sistema alcance el equilibrio. Para cada valor de pH se registra el espectro de absorción en un espectrofotómetro Perkin Elmer lamda 17 en intervalos de longitud de onda de 200-650 nm con una velocidad de barrido de 60 nm /min, y corregidos por la eficiencia de la celda ecuación (2-1) ya que se pueden originar errores de la medición de pH, principalmente en valores de pH extremos ó aquellos que sean lejanos del pH de calibración, el esquema del equipo esta ilustrado en la figura 2.10. Se realizó en cuatro ensayos.

$$pH_c = pH_{exp} + \left[\frac{pH_{cal} - pH_{exp}}{pH_{cal}} \right] Ef * pH_{exp} \quad (2-1)$$

PARTE 2 Valoración sin dilución de una solución de rojo de cresol de medio básico a neutro.

Las condiciones experimentales son similares para el realizado en la parte anterior a diferencia de que partimos de un pH básico impuesto con NaOH 1M hasta llegar a un pH neutro corregidos por la eficiencia de la celda ecuación 2-1, el esquema del equipo esta ilustrado en la figura 2.10 Se realizó en cuatro ensayos .

PARTE 3 Valoración sin dilución de una solución de rojo de cresol de medio ácido a básico y de básico a ácido.

Se prepara una solución del rojo de cresol en medio ácido y otra en medio básico impuestas con HCl 1 M y NaOH 1 M, ambas a una concentración del indicador de 2.13×10^{-5} M. En lo subsecuente es igual a la

parte 1 y 2 corregidos por la eficiencia de la celda ecuación 2-1a, el esquema del equipo está ilustrado en la figura 2.10. Se realizó en dos ensayos.

Observando en la figura 2.11 las bandas espectrales de absorción a diferentes valores de pH en los cuales se detectan dos puntos isobásticos en $\lambda=475$ nm y $\lambda=485$ nm.

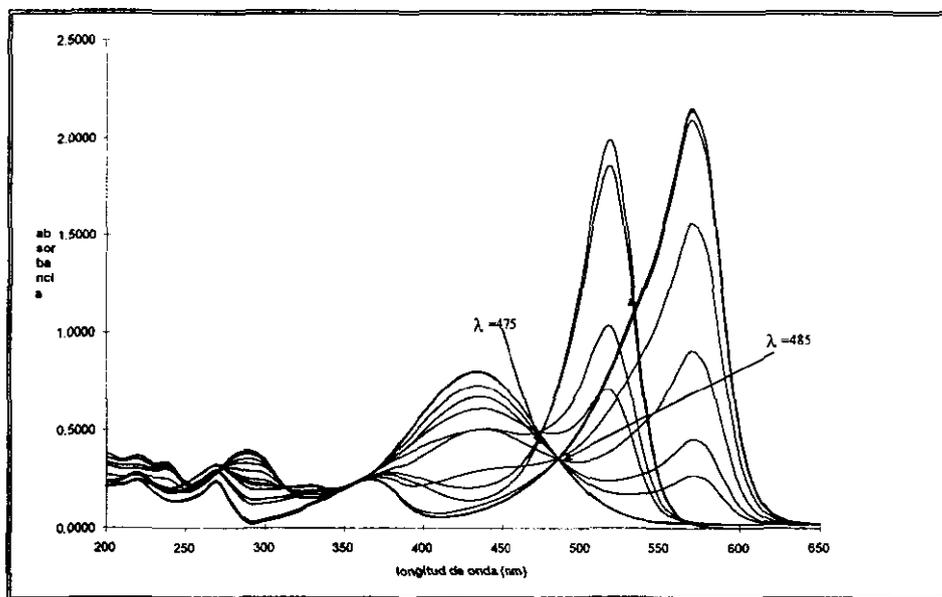


Figura 2.11. punto isobásticos en $\lambda=475$ nm y $\lambda=485$ nm del rojo de cresol a 3.45×10^{-5} M.

Para visualizar mejor los espectros de absorción del rojo de cresol en función del pH es conveniente realizar un gráfico de los datos en tres dimensiones figura 2.12. En esta representación, denominada esteroespectograma existen tres ejes correspondientes a la longitud de onda (x), pH (y) y absorbancia (z).

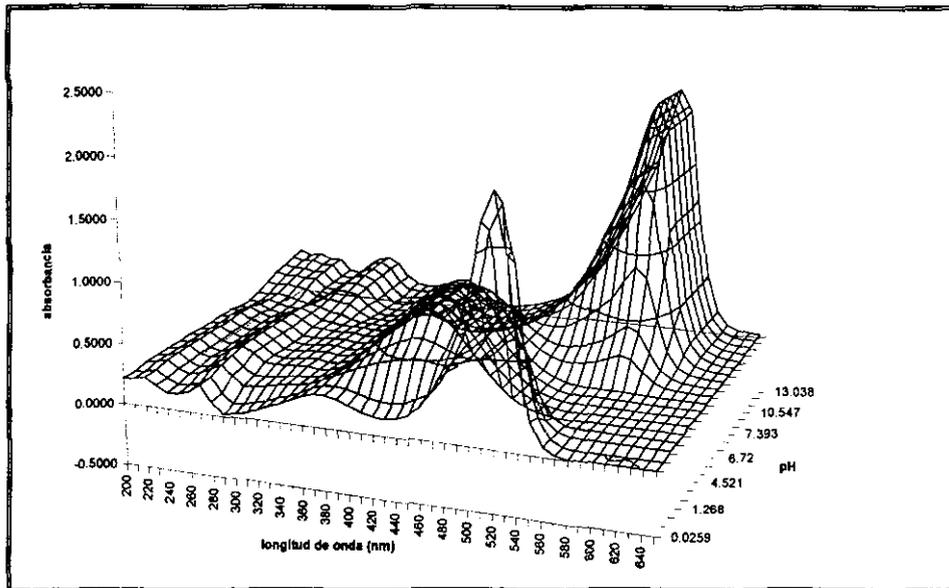


Figura 2.12. Espectrograma del rojo de cresol $3.45 \times 10^{-5} \text{M}$.

La existencia del punto isobéptico es la evidencia de que existe un equilibrio químico entre dos especies. En la figura 2.11. se muestra la existencia de dos puntos isobépticos esto evidencia la existencia de dos equilibrios químicos por los menos.

Por otra parte, los datos espectrofotométricos obtenidos se alimentan al programa computacional TRIANG con el propósito de determinar el número de especies absorbentes.

En TRIANG se alimentan valores de absorbancia correspondientes a cada ensayo realizando los primeros cuatro a partir de un pH ácido a neutro con intervalos de cada 0.25 unidades de pH, del quinto al octavo ensayo son a partir de un pH básico a neutro con intervalos de 0.25 unidades de pH y los dos últimos ensayos son a partir de un pH ácido a básico con un intervalo de

0.5 unidades de pH. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.4 considerando el error de $\Delta T = 0.006$, que es aproximadamente el error que se comete en la obtención de los datos experimentales (el error cometido en las lecturas de absorbancia es función directa del espectrofotómetro empleado más el error volumétrico).

Tabla 2.4 Resultados del programa computacional TRIANG para el rojo de cresol.

NÚMERO DE ENSAYOS	$\Delta T = 0.006$
Parte ácida a neutra	Número de especies absorbentes.
1	3
2	3
3	3
4	3
Parte básica a neutra	
5	3
6	3
7	3
8	3
Parte ácida a básica.	
9	4
10	4

El número de especies absorbentes en el programa TRIANG es de tres cuando sólo se alimentan absorbancias que corresponden a un intervalo de pH de 0 a 7 ó pH de 7 a 14, sin embargo, cuando se alimenta el programa con absorbancias que corresponden a todo el intervalo de pH el número de especies absorbentes es de cuatro con lo que es viable proponer los equilibrios posibles en solución e introducirlos en el archivo de entrada del programa computacional SQUAD. De esta manera se alimentan modelos químico de tres equilibrios.

Debido a que SQUAD tiene como limitante aceptar 24 espectros de absorción y cada uno debe contener como máximo 49 datos de absorbancia, se procedió a introducir 24 espectros que incluyen valores de pH de 0 a 11.5 con incrementos de 0.5 en 0.5 unidades. Los resultados se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5. Resultados de SQUAD para el cálculo de los valores de pka's del rojo de cresol, con sus parámetros estadísticos.

No. ensayos	pKA calculados	σ constante	σ de las constantes	U	U/n
1	-7.457	0.0045	1.0253×10^{-2}	9.6391×10^{-2}	0.0042
	6.4770	0.0538			
	0.8908	0.0543			
2	-8.543	0.094	1.4241×10^{-2}	1.766×10^{-1}	0.0073
	7.475	0.0085			
	0.8812	0.0105			
3	-7.3446	0.0158	1.5154×10^{-2}	2.1059×10^{-1}	0.0087
	7.1562	0.04			
	0.888	0.041			
4	-8.8241	0.2324	4.7944×10^{-2}	2.0021	0.0834
	7.6106	0.0199			
	0.7337	0.0339			

σ constante es la desviación de la constante, σ de las constantes es la desviación de las constantes, U es la suma de cuadrados de las absorbancias calculadas y U/n es el resultado de dividir la suma de cuadrados de las absorbancias calculadas entre el número de espectros analizados.

Con el fin de mejorar los resultados estadísticos se plantea reducir el intervalo de estudio de 355-600 nm introduciendo los datos de absorbancia a cada 5 nm para cada pH de esta manera se trata de eliminar datos que ocasionen ruido haciendo más específico el intervalo de estudio. Los resultados se muestran en la tabla 2.6.

Tabla 2.6. Resultados de SQUAD para el cálculo de los valores de pka's del rojo de cresol, con sus parámetros estadísticos.

No. ensayos	pKA calculados	σ constante	σ de las constantes	U	U/n
1	-7.4553	0.0040	1.2251×10^{-2}	1.4964×10^{-1}	0.0062
	6.5325	0.0471			
	0.8762	0.0477			
2	-7.4056	0.0076	1.046×10^{-2}	1.0908×10^{-1}	0.0045
	7.1917	0.0263			
	0.9251	0.0266			
3	-7.2822	0.0096	1.5394×10^{-2}	2.3625×10^{-1}	0.0098
	7.0159	0.0403			
	0.8819	0.041			
4	-8.8910	0.4878	6.9114×10^{-2}	4.7624	0.1984
	7.6074	0.0193			
	0.8106	0.0326			

σ constante es la desviación de la constante, σ de las constantes es la desviación de las constantes, U es la suma de cuadrados de las absorbancias calculadas y U/n es el resultado de dividir la suma de cuadrados de las absorbancias calculadas entre el número de espectros analizados.

En el primer ensayo mostrado en la tabla 2.5 se tiene una U/n de 0.0042 mientras que con la segunda estrategia (tabla 2.6) para el mismo ensayo este valor aumenta a 0.0062, también aumentan los demás parámetros estadísticos por lo que se plantea una nueva estrategia. La cual consiste en evaluar el primer pKa en la parte ácida que cuenta con un intervalo de pH de 0 a 7, alimentando espectros que correspondan a cada 0.25 unidades de pH, fijando en el archivo de entrada de SQUAD los dos equilibrio correspondientes a la parte básica los cuales fueron $\log \beta_1 = 7.45$ $\log \beta_3 = -9.45$. Los resultados se muestran en la tabla 2.7.

Tabla 2.7. Resultados de SQUAD para el cálculo de los valores de pka's del rojo de cresol, con sus parámetros estadísticos.

No. ensayos	pKA calculados	σ constante	σ de las constantes	U	U/n
1	0.8928	0.0029	7.3895×10^{-1}	4.5159×10^{-2}	0.00188
2	0.8887	0.0026	5.4936×10^{-3}	1.2466×10^{-2}	0.00052
3	0.8728	0.0022	4.9601×10^{-3}	2.2609×10^{-2}	0.00094
4	0.7438	0.0233	4.7718×10^{-2}	1.9878	0.08282

σ constante es la desviación de la constante, σ de las constantes es la desviación de las constantes, U es la suma de cuadrados de las absorbancias calculadas y U/n es el resultado de dividir la suma de cuadrados de las absorbancias calculadas entre el número de espectros analizados.

La misma estrategia se sigue para evaluar los dos pKa's correspondientes a la parte básica, fijando en el archivo de entrada de SQUAD el equilibrios correspondiente a la parte ácida el cual tiene un valor de $\log \beta_2=8.3339$. Los resultados se muestran en la tabla 2.8.

Tabla 2.8. Resultados de SQUAD para el cálculo de los valores de pKa's del rojo de cresol, con sus parámetros estadísticos.

No. ensayos	pKa calculados	σ constante	σ de las constantes	U	U/n
1	-9.6066	0.0281	3.1287×10^{-3}	7.6354×10^{-3}	0.00032
	7.498	0.0016			
2	-9.433	0.0886	1.5271×10^{-2}	2.0335×10^{-1}	0.0085
	7.4401	0.0101			
3	-9.6924	0.0665	1.2155×10^{-2}	1.1523×10^{-1}	0.0048
	7.4605	0.0104			
4	-9.1626	0.0513	1.2222×10^{-2}	1.3715×10^{-1}	0.0057
	7.6483	0.0143			

σ constante es la desviación de la constante, σ de las constantes es la desviación de las constantes, U es la suma de cuadrados de las absorbancias calculadas y U/n es el resultado de dividir la suma de cuadrados de las absorbancias calculadas entre el número de espectros analizados.

Se realizan dos últimos ensayos partiendo de un pH ácido hasta un pH básico con el cual se trata de eliminar las posibles influencias que pueda tener el hacerlo en dos partes. Los resultados obtenidos de SQUAD se muestran en la tabla 2.9.

Tabla 2.9. Resultados de SQUAD para el cálculo de los valores de pKa's del rojo de cresol, con sus parámetros estadísticos.

No. ensayos	pKa calculados	σ constante	σ de las constantes	U	U/n
1	-9.4314	0.1324	2.25527×10^{-2}	3.4939×10^{-1}	0.017
	7.34984	0.0156			
	1.231	0.0585			
2	-10.7221	0.0637	9.8874×10^{-3}	7.1659×10^{-2}	0.0032
	7.5837	0.0061			
	0.6596	0.0113			

σ constante es la desviación de la constante, σ de las constantes es la desviación de las constantes, U es la suma de cuadrados de las absorbancias calculadas y U/n es el resultado de dividir la suma de cuadrados de las absorbancias calculadas entre el número de espectros analizados.

Se hace un nuevo análisis de los ensayos mostrados en la tabla 2.9 tomando como referencia los valores de pKa, para alimentar el programa SQUAD con los espectros que correspondan a cada 0.25 unidades de pH cercanos a los pKa's. Mostrando los resultados en la tabla 2.10

Tabla 2.10. Resultados de SQUAD para el cálculo de los valores de pka's del rojo de cresol, con sus parámetros estadísticos.

No. ensayos	pKa calculados	σ constante	σ de las constantes	U	U/n
1	-8.9738	0.0874	1.5338×10^{-2}	1.508×10^{-1}	0.0072
	7.369	0.0121			
	1.3129	0.0472			
2	-10.6733	0.0420	8.1857×10^{-3}	5.5279×10^{-2}	0.0023
	7.5776	0.0049			
	0.7095	0.0087			

σ constante es la desviación de la constante, σ de las constantes es la desviación de las constantes, U es la suma de cuadrados de las absorbancias calculadas y U/n es el resultado de dividir la suma de cuadrados de las absorbancias calculadas entre el número de espectros analizados.

Comparando los datos obtenidos en la tabla 2.9 se observa que la calidad de los resultados no mejora notablemente.

En la elección de la mejor estrategia utilizada para determinar los valores de pKa, se comparan los parámetros estadísticos obtenidos en cada una de ellas. Es importante considerar el valor mínimo de U, ya que toma como base el método de mínimos cuadrados no lineales y de él se deduce que tan significativa es la diferencia entre el modelo verdadero y el experimental. U/n involucra el término anterior pero además el número de espectros con que se alimenta SQUAD.

En la tabla 2.5 y 2.6, se observan los valores de pKa's para el intervalo de pH =0-11.5 y es evidente que los valores de U/n se encuentran en el orden de 0.0098-0.0045 sin tomar en cuenta el cuarto ensayo; la tabla 2.10 tiene

valores de U/n 0.0023 y 0.0072 con una desviación en las constantes de 2.2552×10^{-2} y 9.0874×10^{-3} respectivamente, pero los ensayos que describen mejor el modelo experimental se encuentran en la tabla 2.7 y 2.8 con valor de U/n que van del orden de 0.00032-0.0085, descartando el cuarto ensayo de la tabla 2.7.

Considerando el análisis anterior y los parámetros estadísticos se deduce que el ensayo número dos de la tabla 2.7 y el número uno de la tabla 2.8 determinan los valores de pK_a 's calculados por SQUAD. Los cuales son $pK_{a1} = 0.8887 \pm 0.0026$, $pK_{a2} = 7.498 \pm 0.0016$ y $pK_{a3} = -9.6066 \pm 0.0281$

Una vez obtenidos los valores de las constantes de acidez, se procedió a realizar el gráfico de los coeficientes de absortividad molar determinados por SQUAD figura 2.13.

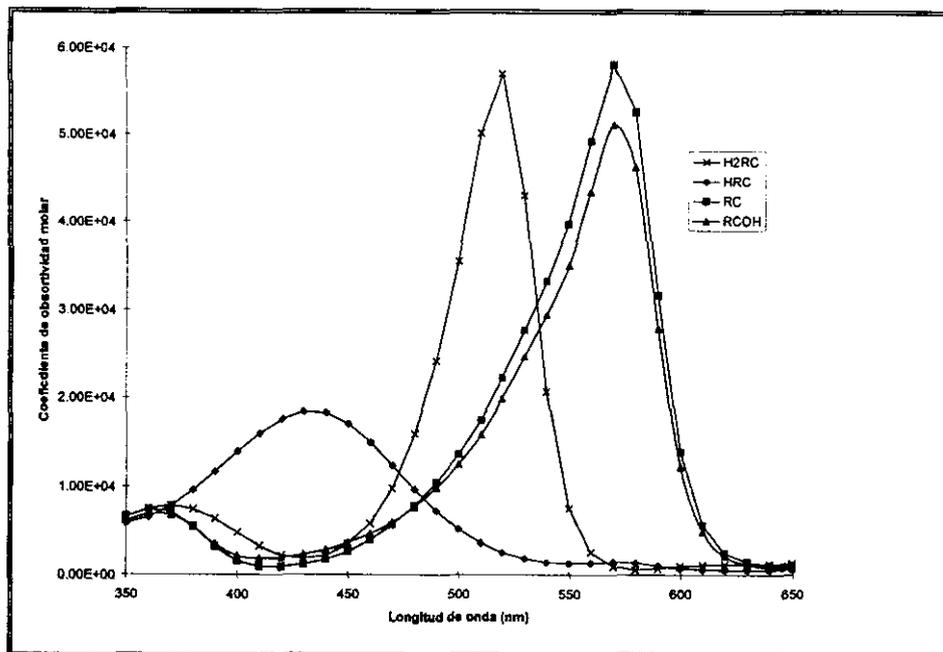


Figura 2.13. coeficiente de absorptividad molar $\epsilon = (\ell \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ calculados por SQUAD para el rojo de cresol $3.45 \times 10^{-5} \text{ M}$ H₂RC representa a la forma ácida diprotonada del indicador HRC el anfolito, RC²⁻ a la forma básica y RCOH³⁻ a la forma hidrolizada del indicador.

En la figura 2.13 se puede apreciar que la información procedente de SQUAD es congruente con los espectros de absorción alimentados.

2.3.2. Estudio potenciométrico.

Se realizaron 5 ensayos a tres diferentes concentraciones del rojo de cresol, las cuales son $8.068 \times 10^{-4} \text{ M}$, $5.648 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $4.0338 \times 10^{-4} \text{ M}$. Un ensayo para la primera concentración dos ensayos para las concentraciones subsecuentes, las condiciones experimentales donde una barra magnética se introduce en una celda de vidrio termostatada con una tapa esmerilada de cinco bocas. En una de las bocas, se coloca un electrodo combinado de vidrio

(tacussel), en otra se adapta en un tapón de hule un tubo de vidrio hueco para permitir el paso del nitrógeno gaseoso que este en contacto con la solución, en otro orificio se introduce la punta de una bureta digital Brand 25 mL ± 0.01 mL, la cual contiene la solución valorante de NaOH 0.01 M preparado con agua desionizada y hervida. El control de temperatura se realizó con un baño termostataado digital Cole Palmer 25 ± 0.1 °C. El equipo para este estudio se muestra en la figura 2.14.

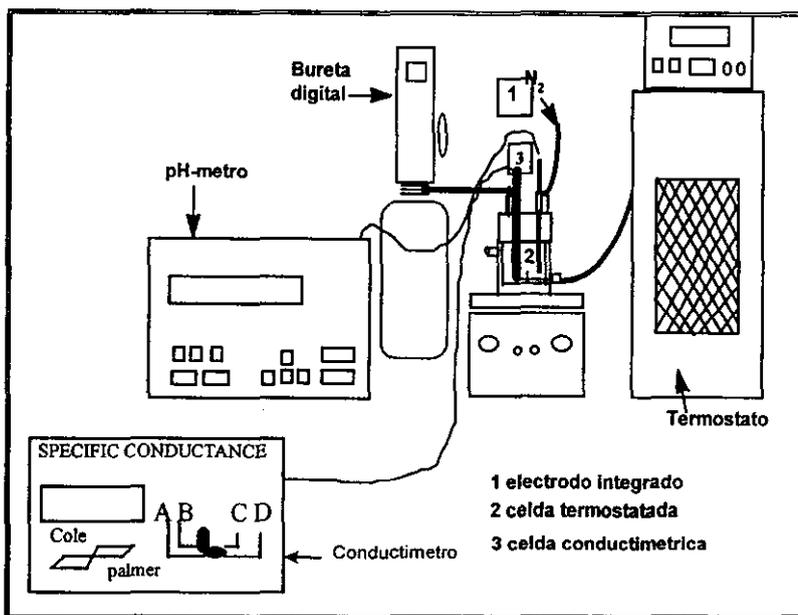


Figura 2.14 Equipo para el estudio potenciométrico y conductimétrico del rojo de cresol

Cabe mencionar que después de cada adición del valorante 0.20 mL aproximadamente se agita un tiempo adecuado para homogeneizar la solución hasta completar 15 mL para la concentración de 8.068×10^{-4} M, 12 mL para la concentración de 5.648×10^{-4} M y 10 mL para la concentración de

4.0338×10^{-4} M a continuación se muestran las figuras 2.15, 2.16 y 2.17 para cada una de las concentraciones respectivamente.

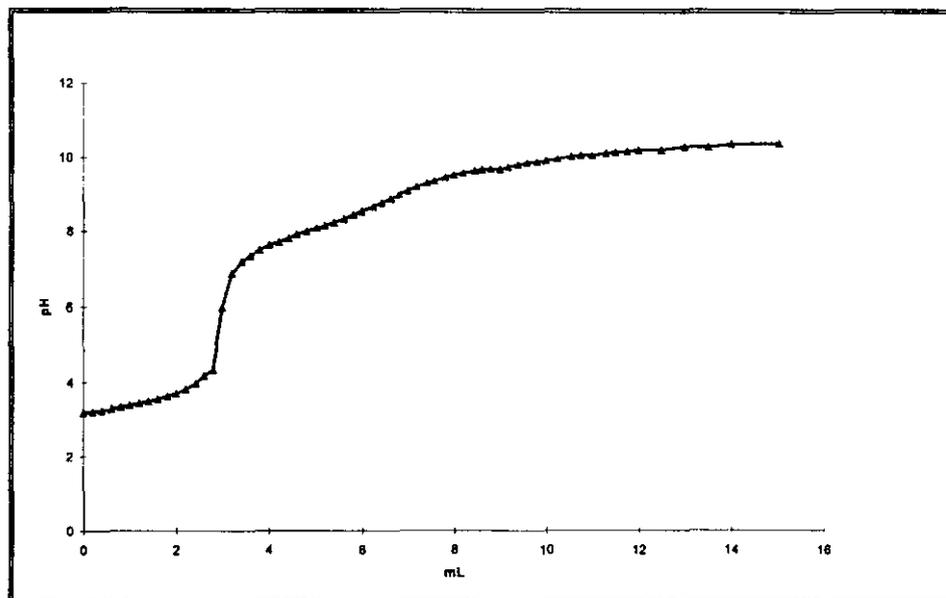


Figura 2.15 Valoración potenciométrica del rojo de cresol 8.068×10^{-4} M a 25 °C realizado en dos ensayos.

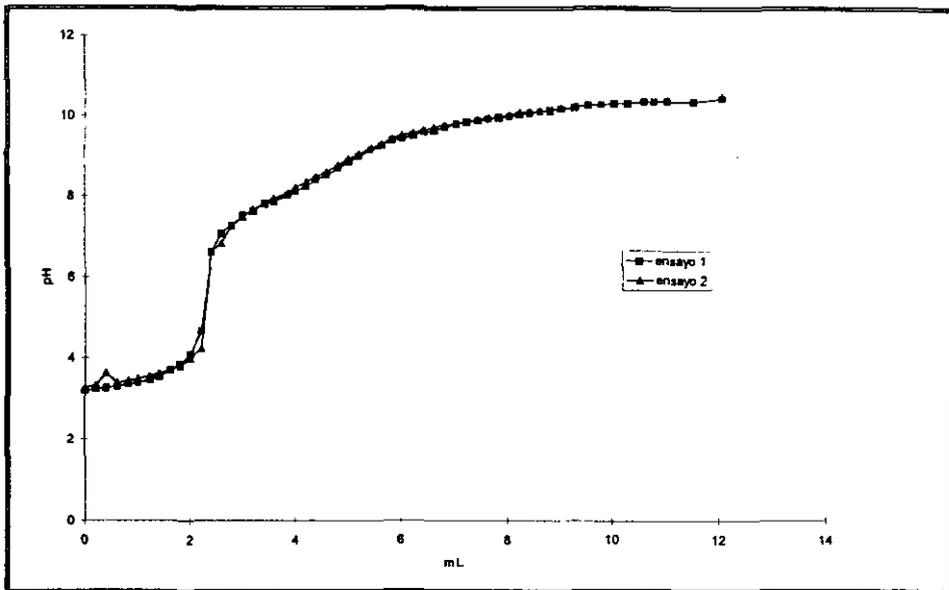


Figura 2.16 Valoración potenciométrica del rojo de cresol $5.648 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ realizado en dos ensayos.

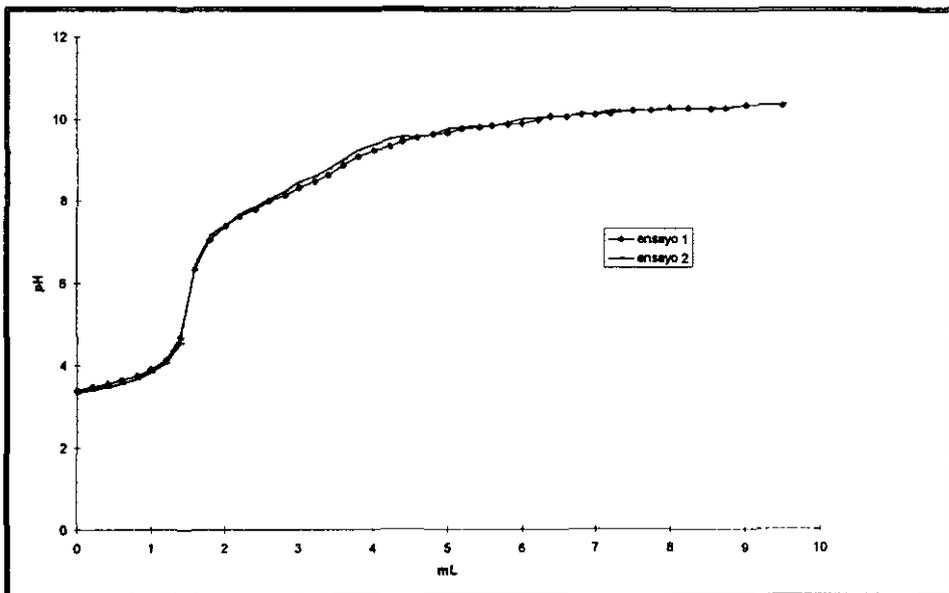


Figura 2.17 Valoración potenciométrica del rojo de cresol $4.008 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ realizado en dos ensayos.

En las figuras (2.15, 2.16 y 2.17) correspondientes a la valoración, se observa la valoración de un protón libre resultado de la alta disociación del H_2RC , posteriormente tiene la neutralización del HRC^- . Todas las curvas tienen un comportamiento similar entre si en las tres concentraciones de rojo de cresol trabajadas, observándose para la primera concentración $8.068 \times 10^{-4} M$ un gasto de valorante de 3.1 mL, para la segunda concentración $5.648 \times 10^{-4} M$ se determina el primer punto de equivalencia en 2.4 mL y para la última concentración $4.008 \times 10^{-4} M$ se detecta un gasto de valorante de 1.6 mL donde este primer punto de la valoración es altamente cuantitativo, para el segundo punto de equivalencia donde se valora el protón libre del anfolito HRC^- el cual se observa para la concentración de $8.068 \times 10^{-4} M$ el punto de equivalencia 6.2ml , para la concentración $5.648 \times 10^{-4} M$ es de 5.8 mL y para la última concentración $4.008 \times 10^{-4} M$ es de 3.2 mL, el último punto de equivalencia corresponde a la formación de la estructura hidrolizada del rojo de cresol $RCOH^3-$ pero su punto de equivalencia no se observa con facilidad en la primera concentración $8.068 \times 10^{-4} M$ se tiene en un volumen de valorante de aproximadamente 8.7 mL, mientras que para las otras dos concentraciones no se observa por la poca cuantitatividad de la reacción.

En la solución de rojo de cresol que se valora se observan cambios de color los cuales están relacionados con las constantes de disociación ya que al haber un cambio de color hay un cambio de estructura, por ejemplo para el primer punto de equivalencia se tiene un cambio de color de rosa a amarillo, para el segundo punto de equivalencia se tiene un cambio de color de amarillo a rojo y para el tercer punto de equivalencia poco cuantitativo se tiene un cambio de color rojo muy intenso a violeta.

Con la evidencia de los pKa's obtenidos por SQUAD y la información determinada con estas valoraciones, se alimenta el programa computacional SUPERQUAD, con la finalidad de corroborar las constantes obtenidas por SQUAD.

Para ello se consideró la formación de tres especies químicas de acuerdo con los equilibrios químicos que a continuación se muestran:



Donde se representa H_2RC como un ácido fuerte el cual se disocia completamente para dar HRC^- que es el anfolito, RC^{2-} que es la forma básica y RCOH^{3-} que es la forma hidrolizada del indicador.

Con estos equilibrios se alimenta el programa computacional SUPERQUAD al cual se mantiene constante la primera disociación con $\text{pK}_{a1} = 0.8887$ ya que no tiene información para determinarla por este método debido a que la valoración experimental inicia en $\text{pH} = 3$. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.11.

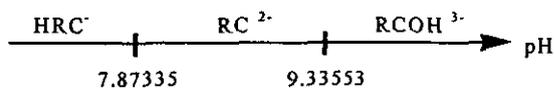
Tabla 2.11 Resultados de refinamiento de las constantes de formación por el programa computacional SUPERQUAD para el rojo de cresol.

No.de ensayo	Equilibrio químico propuesto	log β	Desviación de la constante	Parámetros estadísticos
1	$RC^{2-} + H^+ \leftrightarrow HRC^-$	8.03172	0.06854	$\chi^2=17.0$
	$RC^{2-} + H_2O \leftrightarrow RCOH^{3-}$	-9.36166	0.0923	$\sigma=2.0552$
2	$RC^{2-} + H^+ \leftrightarrow HRC^-$	7.79804	0.06079	$\chi^2=29.49$
	$RC^{2-} + H_2O \leftrightarrow RCOH^{3-}$	-9.14153	0.08272	$\sigma=1.2813$
3	$RC^{2-} + H^+ \leftrightarrow HRC^-$	7.873351	0.05702	$\chi^2=17.04$
	$RC^{2-} + H_2O \leftrightarrow RCOH^{3-}$	-9.3553	0.08326	$\sigma=1.2291$
4	$RC^{2-} + H^+ \leftrightarrow HRC^-$	7.58518	0.07286	$\chi^2=28.05$
	$RC^{2-} + H_2O \leftrightarrow RCOH^{3-}$	-9.15361	0.09319	$\sigma=1.851$
5	$RC^{2-} + H^+ \leftrightarrow HRC^-$	7.56739	0.0809	$\chi^2=22.77$
	$RC^{2-} + H_2O \leftrightarrow RCOH^{3-}$	-9.27936	0.1066	$\sigma=2.0592$

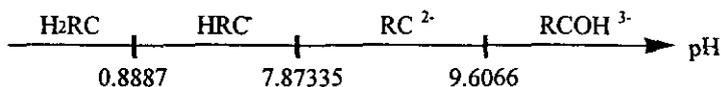
El proceso de refinamiento se realizó considerando una temperatura de 25 °C

En la tabla 2.11 se pueden observar los resultados obtenidos para el refinamiento de los pKa's por el método potenciométrico. La información que se obtiene corrobora la encontrada por el método espectrofotométrico.

Con los datos obtenidos de los mejores resultados estadísticos por el programa computacional SUPERQUAD, se plantea que los pKa's del rojo de cresol en solución pueden expresarse en una escala de pH :



Por otro lado los datos obtenidos de los mejores resultados estadísticos por el programa computacional SQUAD, quedan expresados en una escala de pH de la siguiente forma



Es evidente que en SUPERQUAD no se pueda determinar el primer pK_{a1} ya que el estudio se realiza a partir de un valor de pH=3.1 en promedio.

El valor del pK_{a2} determinado por SQUAD es de 7.498 ± 0.0016 , el valor del mismo pK_{a2} por SUPERQUAD es de 7.873351 ± 0.05702 la diferencia aritmética de estas dos constantes es de 0.37535; para el tercer pK_{a3} se tiene un valor de -9.6066 ± 0.0281 , el valor de SUPERQUAD es de -9.3553 ± 0.08326 la diferencia aritmética de estas dos constantes es de 0.2513.

Estos valores demuestran que la diferencia entre las constantes de disociación ácida obtenidas por SQUAD y las obtenidas por SUPERQUAD son pequeñas, lo cual comprueba la existencia de tres valores de pK_a's asociados al rojo de cresol.

2.4. Estudio conductimétrico

Este estudio se realiza como una técnica analítica alterna con la cual se puede presuponer el comportamiento del indicador corroborando los equilibrios propuestos y alimentados a los programas computacionales SQUAD y SUPERQUAD.

El equipo se muestra en la figura 2.14 por lo que se lleva a cabo en la misma celda termostataada de el estudio potenciométrico ya que se realizaron a la par. Hay que señalar que a cada lectura de conductancia se apagó el pHmetro para evitar acoplamiento de señales.

Se realizaron 5 ensayos a tres diferentes concentraciones del rojo de cresol, las cuales son $8.068 \times 10^{-4} \text{ M}$, $5.648 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $4.0338 \times 10^{-4} \text{ M}$, un ensayo para la primera concentración y dos para las subsecuentes en un conductimétrico Cole Palmer modelo 1101-00. Corrigiendo cada valoración por el factor de dilución las cuales se muestran a continuación en las figuras 2.18, 2.19 y 2.20.

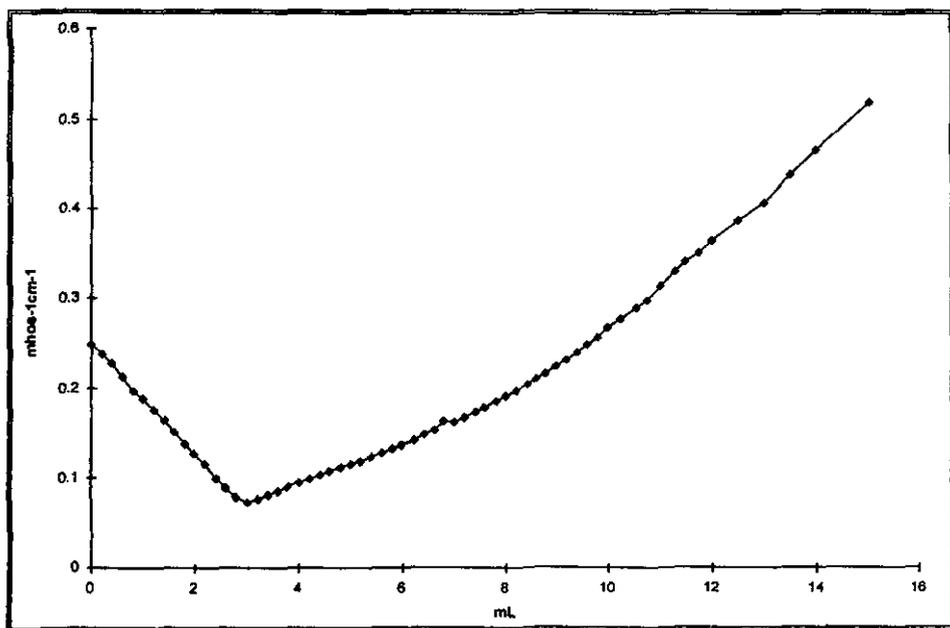


Figura 2.18 Valoración conductimétrica del rojo de cresol a una concentración $8.068 \times 10^{-4} \text{ M}$

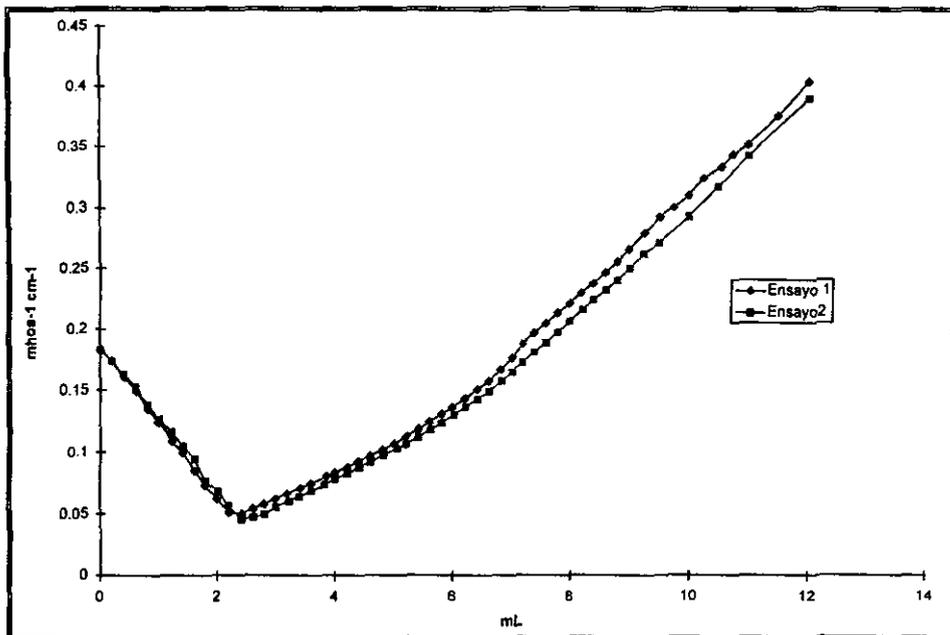


figura 2.19 Conductimétrica del rojo de cresol a una concentración de 5.648×10^{-4} M.

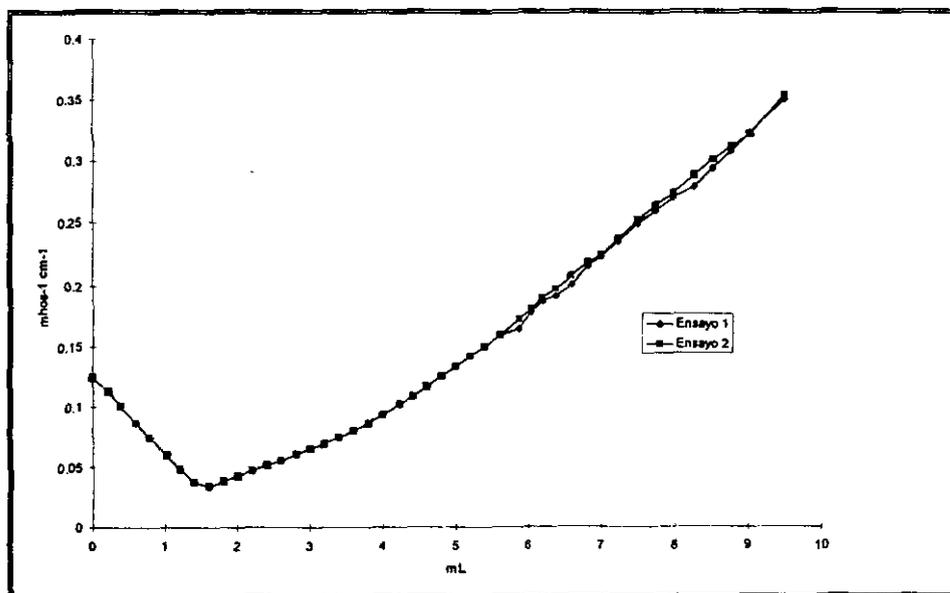


Figura 2.20 Valoración conductimétrica del rojo de cresol a una concentración 4.0338×10^{-4} M.

En las figuras (2.18, 2.19 y 2.20) se observa que la conductividad se relaciona linealmente con el volumen de valorante añadido. Esta respuesta analítica decrece hasta un volumen aproximado de 3.1 mL para la concentración de rojo de cresol de 8.068×10^{-4} M, 2.3 mL para una concentración de rojo de cresol de 5.648×10^{-4} M y 1.6 mL para una concentración de rojo de cresol de 4.0338×10^{-4} M. En este curso de la valoración la concentración de los iones H^+ disminuye aumentando la concentración de los iones Na^+ , con lo cual se explica la disminución de esta propiedad. Después de este punto se presenta el segundo punto de equivalencia aproximadamente al doble de volumen de cada concentración respectiva. Como la tercera reacción que se lleva a cabo no es muy cuantitativa no se observa con claridad el punto de equivalencia, aunque se observa ligeramente una desviación en la trayectoria de la línea. Después de este punto de la solución del valorante añadido se pone en juego a los iones Na^+ y OH^- aumentando la conductividad. Por lo tanto en esta técnica analítica se pone en evidencia tres puntos de equivalencia.

CAPÍTULO 3
SIMULACIÓN DE ESPECTROS DE ABSORCIÓN, CURVAS DE
VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA Y CONDUCTIMÉTRICA DEL
ROJO DE CRESOL.

Capítulo 3. Simulación de espectros de absorción, curvas de valoración potenciométricas y conductimétricas del rojo de cresol.

Sabemos que una buena evaluación de las constantes de acidez por los programas computacionales, no significa necesariamente haber encontrado el modelo químico con el que es posible explicar la información experimental alimentada. Por tal razón es importante verificar si con los resultados obtenidos en el refinamiento de SQUAD y de SUPERQUAD es posible reproducir, en forma teórica, a la información experimental, que en caso de SQUAD involucra a los espectros de absorción y en el caso de SUPERQUAD involucra las curvas de valoración.

3.1 Simulación de los espectros de absorción del rojo de cresol

Esta sección es factible de ser realizada porque en cada refinamiento SQUAD proporciona los coeficientes de absortividad molar para cada una de las especies en estudio (H_2RC , HRC^- , RC^{2-} y $RCOH^{3-}$) a los diferentes valores de pH alimentados y sus longitudes de onda correspondientes.

Así, la obtención de los espectros de absorción simulados se efectuó de la siguiente forma.

Los equilibrios ácido-base involucrados son los que a continuación se expresan con su respectiva constante de acidez.



en donde Ka_1 , Ka_2 y Ka_3 están definidas por:

$$K_{a1} = \frac{[\text{HRC}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{RC}]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{RC}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HRC}^-]}$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{RCOH}^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{RC}^{2-}]}$$

Una vez definidos los equilibrios se procede a construir el diagrama de distribución de especies. Estos diagramas fueron construidos considerando que la concentración total (C_t) es la suma de las concentraciones de las especies ácido-base del indicador presente en el sistema, de tal forma que C_t esta dada por:

$$C_t = [\text{H}_2\text{RC}] + [\text{HRC}^-] + [\text{RC}^{2-}] + [\text{RCOH}^{3-}]$$

Se sabe que la fracción molar de una especie está dada por la ecuación general siguiente:

$$f = \frac{[\text{Especie}]}{[C_i]}$$

La fracción molar para cada una de las especies se muestra a continuación.

$$f_{RC^{1-}} = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a_2} - pH} + 10^{pK_{a_1} + pK_{a_2} - 2pH} + 10^{pH - pK_{a_1}}}$$

$$f_{HRC^-} = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a_1} + pK_{a_2} - 2pH} + 10^{pH - pK_{a_1}}}$$

$$f_{H_2RC} = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a_2} - pH} + 10^{pH - pK_{a_1}}}$$

$$f_{RCOH^{1-}} = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a_2} - pH} + 10^{pK_{a_1} + pK_{a_2} - 2pH}}$$

Una vez definidas las fracciones molares de todas las especies presentes en el sistema en función del pH, se procedió a la construcción de los diagramas de distribución de las especies en el intervalo de pH 0-14 figura 3.1.

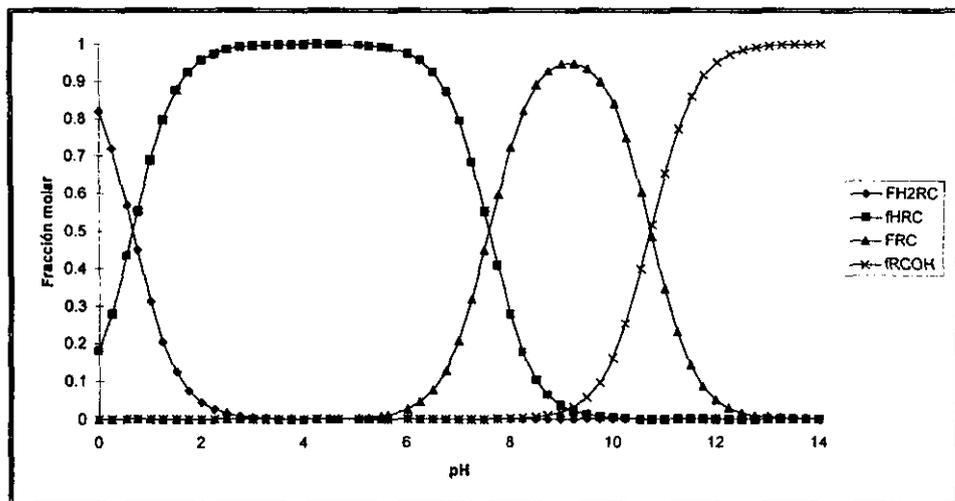


Figura 3.1. Diagrama de Distribución de especies en función del pH para las especies químicas del rojo de cresol.

En la figura 3.1 se puede observar un primer punto de cruce correspondiente al primer pK_{a1} , que se encuentra a 0.8 unidades de pH, el segundo punto de cruce esta en un pH 7.6 que corresponde al segundo pK_{a2} , el tercer y ultimo cruce corresponde al pK_{a3} el cual se encuentra en un pH de 9.6.

Con las fracciones molares de las especies y conociendo sus correspondientes coeficientes de absortividad molar (ϵ) calculados por SQUAD, es posible determinar los valores de absorbancia de acuerdo a la ley de aditividades:

$$A^{\lambda_i} = \epsilon_{H_2RC}^{\lambda_i} [H_2RC] \ell + \epsilon_{HRC^-}^{\lambda_i} [HRC^-] \ell + \epsilon_{RC^{2-}}^{\lambda_i} [RC^{2-}] \ell + \epsilon_{RCOH^{3-}}^{\lambda_i} [RCOH^{3-}] \ell$$

en donde A^{λ_1} es la absorbancia total a una longitud de onda λ_1 , ℓ es la longitud de la celda espectrofotométrica y ϵ^{λ_1} es el coeficiente de absortividad característico para cada especie química a una longitud de onda λ_1 en medio acuoso.

En la figura 3.2 se presentan los espectros de absorción simulados para el rojo de cresol a una concentración de 2.134×10^{-5} M

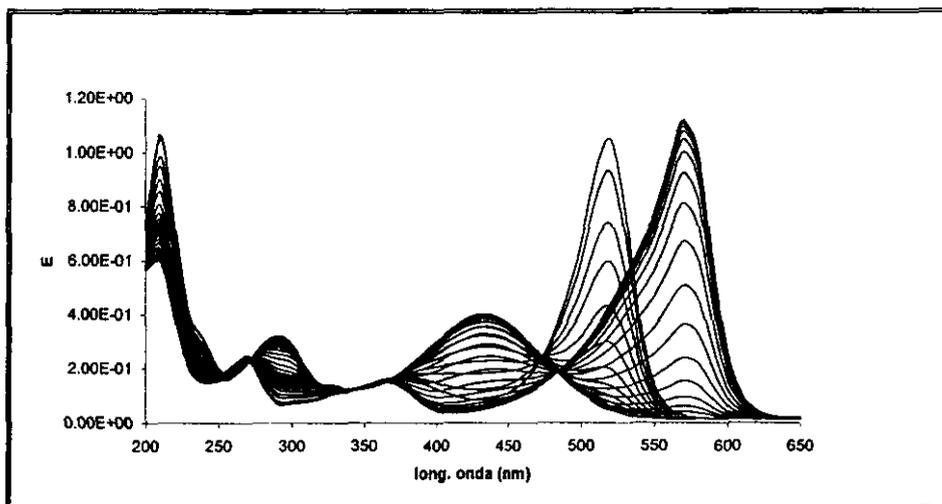


Figura 3.2 Espectro de absorción simulados para las especies químicas del rojo de cresol a una concentración 2.134×10^{-5} M.

En la figura 2.11. se muestra el espectro de absorción experimental el cual presenta tres puntos isobésticos, en la figura 3.2 se muestra el espectro de absorción simulado en el cual se definen mejor los puntos isobésticos. Para poder visualizar mejor esta comparación se presenta la figura 3.3.

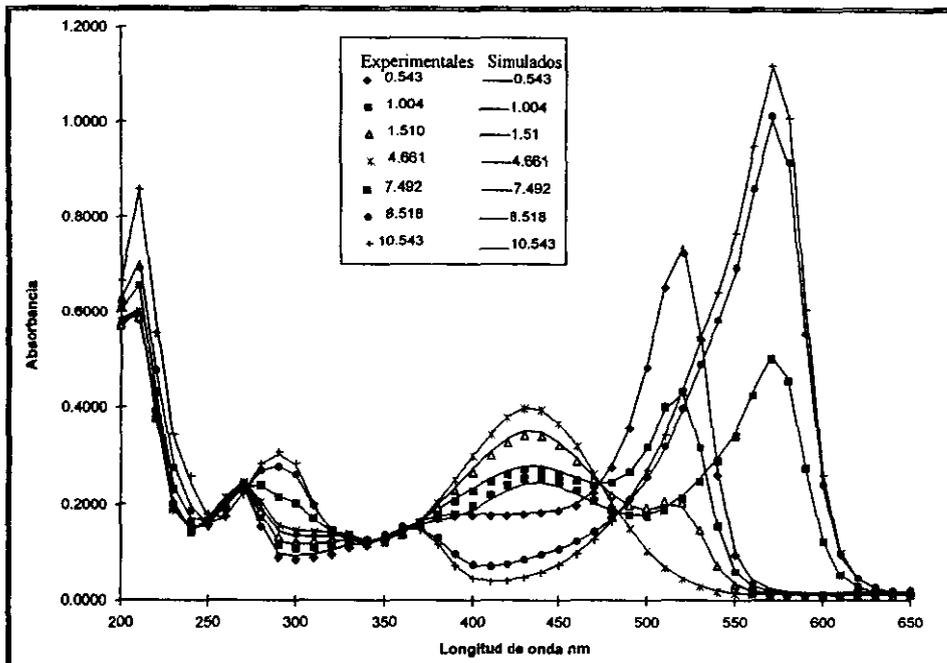


Figura 3.3. Espectros de absorción simulados (—) y experimentales (aquellos que tienen dibujo) para las especies químicas de rojo de cresol 2.134×10^{-5} M a diferentes valores de pH.

En la figura 3.3. se puede observar la semejanza que existe entre los espectros de absorción simulados con los experimentales. Con esta evidencia, se comprueba que la información obtenida de SQUAD es adecuada para explicar la información experimental.

3.2. Simulación de la valoración potenciométrica y conductimétrica del rojo de cresol

Con los datos obtenidos de la constante de acidez a través de los programas computacionales SQUAD y SUPERQUAD se simuló la curva de valoración potenciométrica y conductimétrica en una hoja de cálculo en la

que se consideró la siguiente tabla de variación de cantidades molar, además de los cálculos.

Tabla de variación de cantidades molar para el Rojo de cresol de una valoración potenciométrica con NaOH.

Equilibrio principal.				Equilibrio de interferencia.			
R.V.1 in) $\text{VoCo} + \text{VoCo}\alpha$ ag) P.p) $\text{VoCo} - \text{VzCo} + \text{VoCo}\alpha$	H^+	$+$	$\text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	R.I.1 P.p)	HRC^- $\text{VoCo} - \text{VoCo}\alpha$	\leftrightarrow	$\text{RC}^{2-} + \text{H}^+$ $\text{VoCo}\alpha$ $\text{VoCo} + \text{VoCo}\alpha$
APE ₁) $\text{VoCo} - \text{VzCo} + \epsilon \text{VoCo} + \text{VoCo}\alpha$			ϵVoCo	APE ₁)	$\text{VoCo} - \text{VoCo}\alpha$		$\text{VoCo}\alpha$ $\text{VoCo} - \text{VzCo} + \text{VoCo}\alpha + \epsilon \text{VoCo}$
PE ₁) $\epsilon \text{VoCo} + \text{VoCo}\alpha$			ϵVoCo	PE ₁)	$\text{VoCo} - \text{VoCo}\alpha$		$\text{VoCo}\alpha$ $\text{VoCo}\alpha + \epsilon \text{VoCo}$
R.V.2 DRV1 ag) APE ₂) $\text{VoCo} - \text{V}'\text{zCo} + \epsilon \text{V}'\text{zCo} + \gamma \text{V}'\text{zCo}$	HRC^-	$+$	$\text{OH}^- \leftrightarrow \text{RC}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	E.I.2 APE ₂)	$2\text{RC}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{V}'\text{zCo} - 2\gamma \text{V}'\text{zCo} - \epsilon \text{V}'\text{zCo}$	\leftrightarrow	$\text{HRC}^- + \text{RCOH}^{3-}$ $\gamma \text{V}'\text{zCo} + \text{VoCo} - \text{V}'\text{zCo} + \epsilon \text{V}'\text{zCo}$ $\gamma \text{V}'\text{zCo}$
PE ₂)	$2\gamma \text{VoCo}$		$\text{V}'\text{zCo}$	PE ₂)	$\text{VoCo} - 2\gamma \text{VoCo}$		$2\gamma \text{VoCo}$ $2\gamma \text{VoCo}$
RV3 DRV2 ag) APE ₃) $\text{VoCo} - \text{V}''\text{zCo} + \epsilon \text{VoCo} - 2\gamma \text{VoCo}$	RC^{2-}	$+$	$\text{OH}^- \leftrightarrow \text{RCOH}^{3-}$	E.I.3 APE ₃)	$2\text{RC}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{VoCo} - \text{V}''\text{zCo} + \epsilon \text{VoCo} - 2\gamma \text{VoCo}$	\leftrightarrow	$\text{HRC}^- + \text{RCOH}^{3-}$ γVoCo $\text{V}''\text{zCo} - \epsilon \text{VoCo} + \gamma \text{VoCo}$
PE ₃)	ϵVoCo		ϵVoCo				$\text{V}''\text{zCo} - \epsilon \text{VoCo}$
DPE ₃)	ϵVoCo		$\text{V}''\text{zCo} - \text{VoCo} + \epsilon \text{VoCo}$				$\text{VoCo} - \epsilon \text{VoCo}$

Se describe la tabla de variación de cantidades molares para determinar el valor de pH en cada punto de la valoración donde se hacen las siguientes consideraciones. En el primer equilibrio de la valoración se hace la consideración de que la especie H_2RC actúa como ácido fuerte y tiene una disociación completa por los que se valora H^+ disociado.

En el primer punto de la valoración.

$$K_{a_1} = \frac{\left[\frac{\alpha V_0 C_0}{V_0 + V} \right] \left[\frac{V_0 C_0 (1 + \alpha)}{V_0 + V} \right]}{\left[\frac{V_0 C_0 (1 - \alpha)}{V_0 + v} \right]}$$

de donde se despeja α , de la siguiente manera:

$$\alpha^2 + \alpha \left(1 + \frac{K_{a_1} [V_0 + V]}{V_0 C_0} \right) - \frac{K_{a_1} [V_0 + V]}{V_0 C_0} = 0$$

la cual se resuelve con una ecuación cuadrática y el pH se puede determinar de diversas formas.

$$pH = -\log [H^+], \quad pH = pK_{a_2} + \log \frac{[RC^{2-}]}{[HRC^-]} \quad \text{ó} \quad pH = pK_{a_3} + \log \frac{[RCOH^{3-}]}{[RC^{2-}]}$$

Antes del punto de equivalencia uno APE_1 , tenemos: No se toma en cuenta para el calculo el valor de ϵ ya que es muy pequeño.

$$K_{a_1} = \frac{\left[\frac{\alpha V_0 C_0}{V_0 + V} \right] \left[\frac{V_0 C_0 \alpha + V_0 C_0 - V_2 C_0}{V_0 + V} \right]}{\left[\frac{V_0 C_0 - V_0 C_0 \alpha}{V_0 + V} \right]}$$

de donde se despeja α , de la siguiente manera:

$$\alpha^2 + \alpha \left(\frac{V_0^2 C_0^2 - V_0 C_0 + K_{a_1} [V_0 + V] V_0 C_0}{V_0^2 C_0^2} \right) - \frac{K_{a_1} [V_0 + V] V_0 C_0}{V_0^2 C_0^2} = 0$$

la cual se resuelve con una ecuación cuadrática y el pH se puede determinar de diversas formas.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+], \quad \text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{RC}^{2-}]}{[\text{HRC}^-]} \quad \text{ó} \quad \text{pH} = \text{pK}_{a3} + \log \frac{[\text{RCOH}^{3-}]}{[\text{RC}^{2-}]}.$$

En el punto de equivalencia uno PE₁, tenemos: No se toma en cuenta para el calculo el valor de ϵ ya que es muy pequeño.

$$K_{a1} = \frac{\left[\frac{\alpha \text{VoCo}}{\text{Vo} + \text{V}} \right] \left[\frac{\alpha \text{VoCo}}{\text{Vo} + \text{V}} \right]}{\left[\frac{\text{VoCo} - \text{VoCo}\alpha}{\text{Vo} + \text{V}} \right]}$$

de donde se despeja α , de la siguiente manera:

$$\alpha^2 + \alpha \frac{K_r[\text{Vo} + \text{V}]}{\text{VoCo}} - \frac{K_r[\text{Vo} + \text{V}]}{\text{VoCo}} = 0$$

la cual se resuelve con una ecuación cuadrática y el pH se puede determinar de diversas formas.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+], \quad \text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{RC}^{2-}]}{[\text{HRC}^-]} \quad \text{ó} \quad \text{pH} = \text{pK}_{a3} + \log \frac{[\text{RCOH}^{3-}]}{[\text{RC}^{2-}]}.$$

Antes del segundo punto de equivalencia APE₂.

Esta parte de la curva de valoración se ve afectada por los valores de ϵ y γ por lo cual se determina para cada una de ellas como se muestra a continuación, para hacer más sencillo el calculo para γ no se toma en cuenta ϵ .

Para ϵ es:

$$K_r = \frac{\frac{[V'zCo - \varepsilon V'zCo]}{V_o + V}}{\frac{[\varepsilon V'zCo]}{V_o + V} \frac{[V_oCo - V'zCo + \varepsilon V'zCo]}{V_o + V}}$$

para γ es:

$$K_d = \frac{\frac{[V_oCo - V'zCo + \gamma V'zCo]}{V_o + V} \frac{[\gamma V'zCo]}{V_o + V}}{\frac{[V'zCo - 2\gamma V'zCo]^2}{V_o + V}}$$

de donde se despeja ε y γ de la siguiente manera:

$$\varepsilon^2 \left(\frac{K_r}{[V_o + V]} V'^2 z^2 Co^2 \right) + \varepsilon \left(\frac{K_r}{[V_o + V]} V' z Co^2 V_o - \frac{K_r}{[V_o + V]} V'^2 z^3 Co^2 + V'zCo \right) - V'zCo = 0$$

para γ es:

$$\gamma^2 (V'^2 z^2 Co^2 - 4Kdz^2 V'^2 Co^2) + \gamma (V'zCo^2 V_o - z^2 V'^2 Co^2 + 4Kdz^2 V'^2 Co^2) - 4Kdz^2 V'^2 Co^2 = 0$$

estas dos ecuaciones se resuelven con una ecuación cuadrática. Se calcula la concentración para cada reactivo o producto según sea el caso, con el valor más significativo, para calcular finalmente el pH que se puede determinar como se ha mencionado anteriormente.

En el segundo punto de equivalencia PE_2 tenemos:

$$K_d = \frac{\frac{\gamma^2 V_o^2 Co^2}{V_o + V}}{\frac{[V_oCo(1 - 2\gamma)]^2}{V_o + V}}$$

de donde se despeja γ , de la siguiente manera:

$$\gamma = \frac{\sqrt{K_d}}{1 + 2\sqrt{K_d}}$$

gamma se inserta en la tabla de variación molar que le corresponda para posteriormente determinar el valor del pH como se ha marcado anteriormente.

Antes del punto de equivalencia tres APE₃ tenemos:

En esta parte de la valoración se tiene que hacer una evaluación numerica ya que el equilibrio de la valoración depende tanto de gama como de épsilon por lo que tenemos las dos ecuaciones que involucran a ambas incógnitas.

$$K_d = \frac{\frac{[V''zCo + \gamma V_oCo - \epsilon V_oCo][\gamma V_oCo]}{V_o + V}}{\frac{[V_oCo - V''zCo + \epsilon V_oCo - 2\gamma V_oCo]^2}{V_o + V}}$$

$$\frac{K_e}{[V_o + V]} = \frac{[V''zCo - \epsilon V_oCo + \gamma V_oCo]}{[V_oCo - V''zCo + \epsilon V_oCo - 2\gamma V_oCo][\epsilon V_oCo]}$$

con esto se calcula la concentración de cada una de las especies involucradas en el equilibrio, para posteriormente determinar el valor de pH con las ecuaciones antes propuestas.

En el punto de equivalencia tres PE₃ tenemos:

De aquí depende la valoración de épsilon por lo que:

$$\frac{K_r}{[V_0 + V]} = \frac{[V''zCo - \varepsilon V_0Co]}{[\varepsilon^2 V_0^2 Co^2]}$$

se despeja ε de la siguiente manera:

$$\varepsilon^2 \frac{(V_0^2 Co^2 K_r)}{[V_0 + V]} + \varepsilon(V_0Co) - V''zCo = 0$$

esta ecuación se resuelve con una ecuación cuadrática para posteriormente determinar la concentración de cada una de las especies involucradas en el equilibrio correspondiente. Con esto se determina el valor de pH con cualquiera de las ecuaciones antes mencionadas.

Después del punto de equivalencia tres DPE₃ tenemos:

$$K_r = \frac{[V_0Co - \varepsilon V_0Co]}{[\varepsilon V_0Co][V''zCo - V_0Co + \varepsilon V_0Co]}$$

de donde se despeja ε , cabe señalar que tanto numerador y denominador se dividen entre el volumen en ese punto de la valoración más volumen inicial, para determinar concentraciones. Por lo que se despeja ε de la siguiente manera:

$$\varepsilon^2 \left(\frac{K_r}{[V_0 + V]} V_0^2 Co^2 \right) + \varepsilon \left(\frac{K_r}{[V_0 + V]} V_0 Co^2 V''z - \frac{K_r}{[V_0 + V]} V_0^2 Co^2 + V_0 Co \right) - V_0 Co = 0$$

esta ecuación se resuelve con una ecuación cuadrática para posteriormente determinar la concentración de cada una de las especies involucradas en el equilibrio correspondiente. Con esto se determina el valor de pH con cualquiera de las ecuaciones antes mencionadas.

En las ecuaciones descritas anteriormente se tienen términos comunes como son:

V_0 = volumen inicial

C_0 = concentración inicial del rojo de cresol.

V = volumen de NaOH adicionado

V' = volumen de NaOH adicionado menos el volumen en el primer punto de equivalencia.

V'' = volumen de NaOH adicionado menos el volumen en el segundo punto de equivalencia

z = Concentración del valorante NaOH entre concentración del rojo de cresol.

K_r = K_{a2} entre K_w .

K_d = K_{a3} entre K_{a2} .

Una vez deducidas las fórmulas para calcular el pH en el transcurso de toda la valoración, se construye una curva potenciométrica y con la finalidad de hacer evidente la similitud entre la curva experimental y la curva simulada se presentan ambas en la figura 3.4.

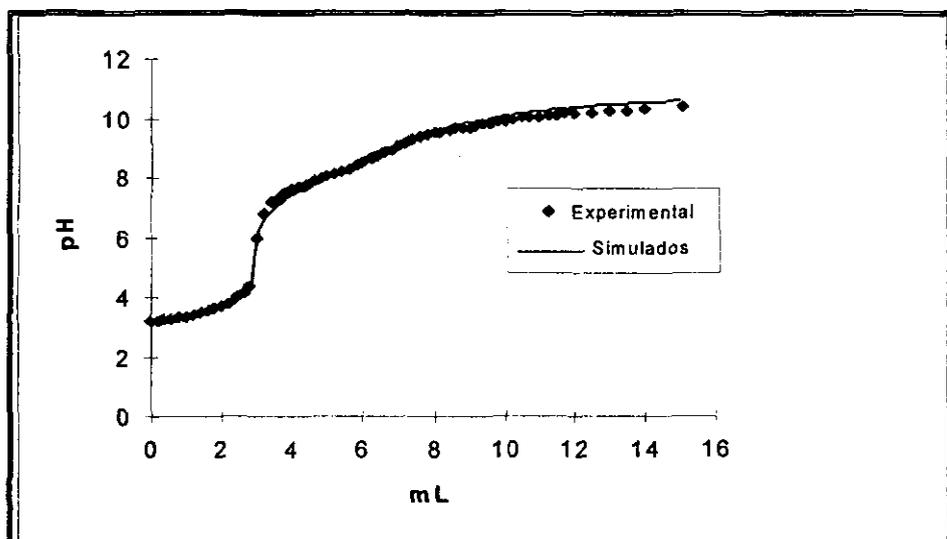


Figura 3.4 Curvas de valoración potenciométrica espectros simulados y experimental del rojo de cresol 8.067×10^{-4} M.

Como se puede observar en la figura 3.4, las curvas son muy similares y de hecho, la variación de una curva a otra, no es muy significativa.

De alguna manera, con estos análisis se está corroborando si con la información obtenida de los programas computacionales, es posible reproducir la curvas pero ahora, en forma calculada.

Con los dos métodos de análisis espectrofotométrico y potenciométrico se han determinado las constantes de acidez del indicador. Sin embargo, es conveniente demostrar, si con los resultados obtenidos de pKa se puede predecir el comportamiento químico en un tercer método que en este caso es la conductimetría

En la simulación de la curva conductimétrica, se elaboró una hoja de cálculo de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\text{Cond} = K \left(\lambda_{H^+}^o [H^+] + \lambda_{OH^-}^o [OH^-] + \lambda_{H_2RC}^o [H_2RC] + \lambda_{HRC^-}^o [HRC^-] + \lambda_{RC^{2-}}^o [RC^{2-}] + \lambda_{Na^+}^o [Na^+] + \lambda_{RCO_3^{3-}}^o [RCO_3^{3-}] \right)$$

en donde K es la constante de celda λ^o es la conductancia iónica equivalente característica para cada ión. Es conveniente comentar que esta ecuación se corrigió por el efecto de dilución.

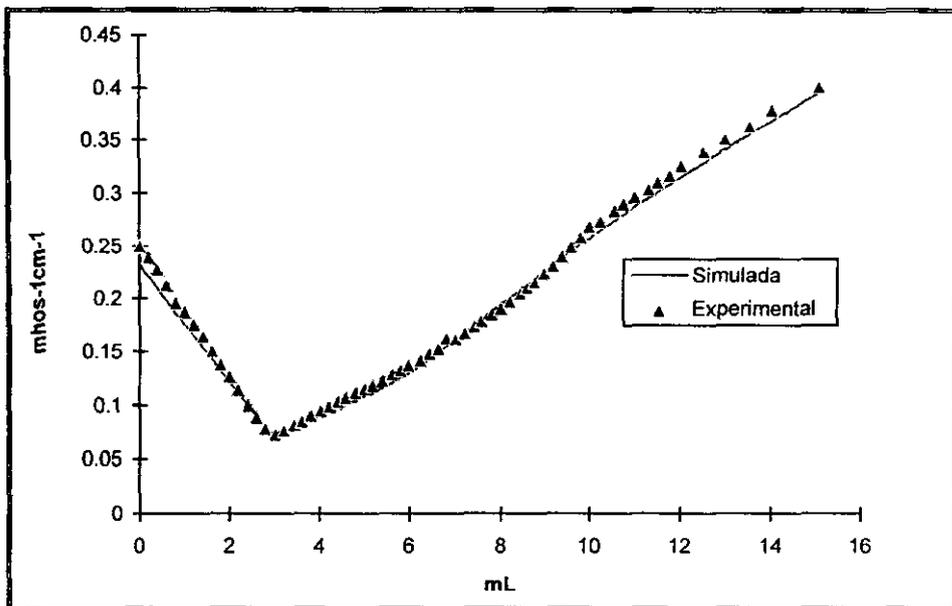


Figura 3.5. Curvas de valoración conductimétricas de una solución de rojo de cresol 8.067×10^{-4} M

Como se puede apreciar en la figura 4.5, la curva de valoración conductimétrica simulada, en la que se consideran los pK_a 's determinados por los programas computacionales, entre otras variables, es muy similar a la experimental.

Con este método, independiente al cálculo de las constantes de acidez, se demuestra que los pK_a 's determinados anteriormente ayudan a explicar el comportamiento conductimétrico y de hecho, podría predecirse.

Con los resultados obtenidos en este trabajo, es la primera vez que se demuestra que el rojo de cresol tiene tres valores de pK_a 's, además de que se utilizan tres métodos para confirmar estas constantes de acidez.

CAPITULO 4
CONCLUSIONES

Conclusiones

En la terminación de este trabajo se concluye.

Con base en los estudios espectrofotométricos, potenciométricos y conductimétricos del rojo de cresol se determinaron tres constantes de acidez. La principal participación de TRIANG fue en determinar el número de especies absorbentes las cuales fueron cuatro que corresponden a tres equilibrios.

Es evidente que en SUPERQUAD no se pueda determinar el primer pK_{a1} ya que en el estudio potenciométrico no se cuenta con datos para efectuar el refinamiento. Las constantes de disociación obtenidas por SQUAD son de 0.8887 ± 0.0026 para el pK_{a1} , de 7.498 ± 0.0016 , para el pK_{a2} y por último -9.6066 ± 0.0281 para el tercer pK_{a3} . A su vez las constantes de acidez obtenidas por SUPERQUAD son 7.873351 ± 0.05702 para el pK_{a2} , y de -9.3553 ± 0.08326 para el tercer pK_{a3} , la comparación de los valores de las constantes de acidez refinadas por ambos programas tienen una diferencia aritmética de 0.37535 para el pK_{a2} ; y para el tercer pK_{a3} 0.2513 por los que se comprueba la existencia de tres pK_{a3} evaluados por métodos espectrofotométrico y potenciométrico.

Es importante concluir que es la primera vez que se confirman los valores de pK_{a} 's para el rojo de cresol perteneciente a la familia de las sulfonftaleínas los cuales son: $pK_{a1}=0.8887 \pm 0.0026$, $pK_{a2}=7.498 \pm 0.0016$ y $pK_{a3}= -9.6066 \pm 0.0281$ que son las constantes evaluadas por SQUAD.

Los valores de pKa determinados son confiables, ya que en este estudio se emplean dos métodos para determinar las constantes, y un tercero con la finalidad de evaluarla.

REFERENCIAS

Referencias

- 1.-Szabadváry Ferens, "HISTORY OF ANALYTICAL CHEMISTRY"
Gordon and breach science publisher 1966 p.p.257-263
- 2.- Kolthoff, I.M.; Guss, L.S. *J. Rev. Trev. Chim.* 1921, **40** 775-784.
- 3.- Cowan, S.T.; Steel K.J. "MANUAL PARA LA IDENTIFICACION DE BACTERIA DE IMPORTANCIA MEDICA" 2^{DA} edic. Continental S.A. Mex. 1979. p.p. 53-55.
- 4.-Muniesa, Perez, M. ; Jofre, J.; Blanch, A. R. *Environmental Microbiology* 1996, **62**(7) 2673-2675.
- 5.- Paull, B.; P. Jones, *Chromatographia* 1996, **42** (9-10) 528-538.
- 6.- Webb J.R. *Sci. Tech. Aerospace Rept.* 1965 3(10)
- 7.- Mullen, Ken L.; Wang, Daoxin; Crane, L.Gayle; Carron, Keith T.; *Anal. Chem.* 1992, **64**(8), 930-936.
- 8.- Ghoneim, M.; Khalil, A.; Hassanein, Amira M.; *Electrochim. Acta* 1979, **24**(6) 623-627.
- 9.- Bhuchar, V.M. *Speculations Sci. Technol.* 1982, **5**(2) 131-139.
- 10.- Kuhn Kevin J. ; Dyke, James T. *Ana. Chem.* 1996, **68**(7) 2890-2896.
- 11.- Guo, Rong.; Zhu, Xiashi. *J.surf. Sci. Technol.* 1997, (1) 41-50.
- 12.- Brian, H. Taylor; Nuccio, Michael L. *Biotechniques* 1993 **14**(4) 560
- 13.- Skalican, Zdenek; Kabliha, eZgynek; Halamek, Emil. *Anal. Lett.* 1995, **28**(7), 1223-1235.
- 14.- Willard Hobart H., Merristt Lynne L. Dean John A. "METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS" 6^{ta} edic. Continental s.a. de c.v. 1984 Mex. p.p.871

- 15.- Dean, J.A. "LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY " 15th edic. ; Mc Graw-Hill; New york, 1992 p.p. 8.115-8.116.
- 16.- King, D. W.; Kester, D. R.; *Applied Spectroscopy* 1990, 44 p.p.722-726.
- 17.- Skoog, D. "QUÍMICA ANALÍTICA"6TH edic. McGraw-Hill, México, 1995 p.p. 234-265.
- 18.- Watty, B.M. "QUÍMICA ANALÍTICA" Alhambra Mexicana s.a .México D.F. 1982, p.p.59-62.
- 19.- Ramett, R.W.; "EQUILIBRIO Y ANALISIS QUÍMICO" Fondo educativo interamericano s.a. México 1983 p.p.89-97.
- 20.- ULLMANN'S, "ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY"5THedic.,Advisory board, Volumen A14 Germany 1989, p.p.127-131.
- 21.- Kordatski, W.; "MEDIDA PRÁCTICA DEL PH" 2^{DA}edic. Manuel Marin España 1956 p.p.354.
- 22.- Casula, R.; Guido C. *Talanta* 1993, 40(12)1781-1788.
- 23.- Kolthoff, I.M.; "THE COLORIMETRIC AND POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF PH" John witey and sons. Inc. New York 1937 p.p 116-135, 217-223.
- 24.- Merck Research Laboratories Division of MERCK & CO. Inc "THE MERCK INDEX" 12thedic. USA 1996 p.p.3603
- 25.- Lide, D.R.; Milne G.W; "HANDBOOK OF DATA ON ORGANIC COMPOUNDS "3^{er} edic. Vol IV CRCPress, USA 1994 p.p 3805
- 26.- E., Martell Arthur; M., Smith R."CRITICAL STABILITY CONSTANTS" Vol. 3 Plenum press USA 1977 p.p. 350
- 27.- Pouchert, C.J.; "THE ALDRICH LIBRARY OF FT-IR SPECTRA" Vol 2 USA 1985 p.p.1016.

28.- Breslow, D.S.; Skolnid, H. "MULTI-SULFUR AND SULFUR AND OXYDEN FIVE- AND SIX-MEMBERED HETEROCYCLES" Interscience publishers USA 1966, p.p.118-120.

29.- Pavia, L.Donald. ; Lampman, Gary. M.; Kriz,G. S.; "INTRODUCTION TO ORGANIC LABORATORY TECHNIQUES " 3TH Edit. Saunders College publishing USA 1988 p.p 533-539.

30.- Silverstein, R: M.; "SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS" 5TH edit. John Wiley and sons, inc. USA 1991 p.p.109-131,169-175, 267-273.

31.- Meloun, M. et al "COMPUTATION OF SOLUTION EQUILIBRIA; A GUIDE TO METHODS IN POTENTIOMETRY, EXTRATION, AND SPECTROPHOTOMETRY" Ellis Horwood Limited, Great Britain, 1988 p.p 203,297.

32.-Morales, Pérez. A.; "ESTUDIO DE SISTEMAS QUÍMICOS MULTIRREACIONANTES EN SOLUCIONES ACUOSAS POR MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS CON EL PROGRAMA SQUAD Y OTROS MÉTODOS COMPUTACIONALES" Tesis de maestría en fisicoquímica. FES-Cuautitlán. UNAM (1993), p.p 11-12.

33.-Gans, P. Sabatini; Vacca, A. *J. Chem. Soc.* 1985 1195.

34.-Botello Pozos J.;"DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE FORMACIÓN DE ALGUNAS ESPECIES DEL SISTEMA $Al(NO_3)_3$ - $Ga(NO_3)_3$ - $NaOH$ - H_2O POR POTENCIOMETRÍA Y RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR. Tesis de maestría en química. UAM-Iztapalapa. (1996) p.p. 32-33, 80-85.

35.-Alcock R.; Burgess, C. and Hartley F. "SOLUTION EQUILIBRIA". Ellis Horwood. Inglaterra. 1980 p.p. 313-314.

ANEXO I
PROGRAMAS COMPUTACIONALES.

PROGRAMAS COMPUTACIONALES.

Los programas computacionales, están íntimamente ligados al desarrollo de la investigación científica en la actualidad, el no aprovecharlos como herramienta sería un error, ya que nos presentan ventajas importantes.

A continuación se describen brevemente algunos programas computacionales utilizados en este trabajo.

Determinación de constantes de equilibrio.

En relación a la determinación de las constantes de equilibrio, se han utilizado varios métodos, como son: variaciones continuas, métodos de Bjerrum, Lenden y Froneaus, etc. Pero actualmente se cuenta con métodos computacionales, que ofrecen varias ventajas sobre los métodos anteriores, como es el ágil y rápido manejo de la información experimental, que permite trabajar con sistemas más complicados, así como una alta confiabilidad por el tratamiento estadístico de la información.

De los métodos usados en la determinación de constantes de formación, las determinaciones espectrofotométricas utilizando programas computacionales, han tenido en los últimos años gran aceptación dentro de este campo.

De acuerdo con la naturaleza de los datos espectrofotométricos los programas están divididos dentro de tres grupos:

1.- Programas para el tratamiento de curvas individuales, por ejemplo: $A=f(\text{pH})$, curvas de relación molar, etc. (MRLET, MRFIT.)

2.- Programas para el tratamiento de un juego de espectros de absorbancia, por un análisis de matrices de absorbancia. Estos programas permiten la identificación de un modelo químico que describe los datos experimentales adecuados aun para sistemas muy complicados. (SQUAD, FA608+EY608).

3.- Programas para el tratamiento de datos espectrofotométricos y potenciométricos simultáneamente, (PSEQUA, DALSF EK)³¹.

1.1 SQUAD.

Es un programa utilizado para la obtención de constantes de estabilidad a partir de espectros de absorbancia.

El programa esta diseñado para calcular los mejores valores de constantes de estabilidad, de los modelos de equilibrio propuestos, mediante la utilización de una aproximación de la suma de los cuadrados no lineales. El programa es completamente general, tiene la capacidad de refinar constantes de estabilidad para complejos como $M_p M'_q L_r L'_s H_j$, donde p, q, r y s ≥ 0 , y j es positiva (para protones), negativa (para iones hidróxilo) o cero. Por esta razón este mismo programa, es muy usado para el estudio de equilibrios ácido-base para ligandos que pueden ser ácidos o bases débiles; $M_m L_n$; mixtos de ligandos de metales; complejos protonados, ó hidroxocomplejos.

En el análisis de multicomponentes espectrales la ley de Lambert-Beer y la ley de aditividad de absorbancias debe cumplirse. Los programas

computacionales pueden manejar varios números de componentes, SQUAD, en particular maneja cinco (dos metales, dos ligandos, el protón y el hidroxilo). Si se tiene una especie con fórmula general $M_pL_qH_r$ y un modelo químico particular representado por n_c especies, la constante de estabilidad global puede ser expresada por la forma general:

$$\beta_{\text{gr}} = \frac{[M_pL_qH_r]}{([M]^p[L]^q[H]^r)} \quad (\text{I.I})$$

Para un número i de soluciones medidas y un número k de longitudes de onda la absorbancia A_{ik} se define por:

$$A_{ik} = \ell \sum_{j=1}^{n_c} \epsilon_{ij} c_j \quad (\text{I.II})$$

donde ϵ_{kj} es la absorptividad molar de cada una de las especies $M_pL_qH_r$ a cada longitud de onda k , ℓ que es la longitud del paso óptico, y c_j es la concentración de cada especie. SQUAD computa los valores de las constantes de formación global minimizando la suma de cuadrados que existe entre los valores de absorbancia observados y los valores de absorbancia calculados:

$$U = \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^K (A_{i,k}^{\text{exp.}} - A_{i,k}^{\text{calc.}})^2 \quad (\text{I.III})$$

donde $A_{i,k}^{\text{exp}}$ y $A_{i,k}^{\text{calc.}}$ es la absorbancia experimental y la absorbancia calculada para cada especie a cada uno de los valores de longitud de onda.

SQUAD fue creado inicialmente, para procesamiento de datos de absorbancia en soluciones acuosas, pero se le han adicionado algunas

modificaciones, que permiten el análisis de datos en cualquier otro tipo de solución.

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

- 1.- Parámetros de correlación (matriz).
- 2.- La desviación estándar sobre los datos de absorbancia (σ datos) y de las constantes.
- 3.- La desviación estándar por espectro (σ espectro).
- 4.- La desviación estándar sobre los coeficientes de absortividad molar (σ coeficientes)³².

II.I SUPERQUAD

SUPERQUAD es un programa computacional desarrollado en 1985 por A. Vacca, A. Sabatini y P. Gans³³, fue creado para cálculo de constantes de formación de especies químicas en disolución a partir de datos obtenidos en curvas de valoración potenciométricas o pH-métricas, y es aplicable a sistemas multicomponentes y multirreaccionantes.

Este programa emplea para el refinamiento de constantes de equilibrio el algoritmo de Marquardt, en el que se minimiza la suma de los residuales cuadráticos de pH ó de potencial de electrodo (U), que se obtienen de la

diferencia de los valores calculados a partir de un modelo químico para la valoración y los valores obtenidos experimentalmente, según la ecuación

$$U = \sum (E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})^2 \quad (\text{II.I})$$

Así, para el tratamiento de datos a través de este programa, debe considerarse lo siguiente:

1.- Para cada especie química $A_a B_b$, etc. en la disolución en equilibrio hay una constante de formación, la cual es un cociente de actividades, de acuerdo a la *definición termodinámica* de la constante de equilibrio ecuación (1-3). En el tratamiento mediante este programa se asume que el cociente de los coeficientes de actividad es constante.

2.- Cada electrodo presente exhibe un comportamiento pseudo-Nernstiano de acuerdo a la ecuación II.II en la cual, $[A]$ es la concentración del ion electroactivo, E es la medida de potencial y E° es el valor del potencial estándar. El valor ideal de la pendiente S_L es RT/nF , pero en el tratamiento se asume que es una constante para un electrodo en particular.

$$E = E^\circ - S_L \log[A] \quad (\text{II.II})$$

3.- La variable independiente no está sujeta a error. Los errores en la variable dependiente se asume que presenta una distribución normal.

4.- Se considera que existe un modelo para el sistema en equilibrio, el cual corresponde con las observaciones experimentales. El modelo está especificado por un conjunto de coeficientes, a, b, c, etc. uno para cada una de las especies formadas. Debido a que es un método por mínimos cuadrados, el refinamiento es desarrollado en términos de un modelo considerado. El análisis de una secuencia de modelos puede llevar al “mejor” modelo, el cual no es significativamente diferente del modelo “verdadero”

Una estrategia general para elegir el mejor modelo es:

a.- Asociar a los datos de las curvas de titulación un conjunto de constantes de formación; considerándose que están asociados a cada constante de formación los coeficientes estequiométricos a, b, etc. y una clave para el refinamiento la cual puede ser 1, 0 ó -1. Si el valor de la clave de refinamiento es 1, el valor de β será refinado; si es cero, el valor de β se mantendrá constante pero se tomara en cuenta su valor para el refinamiento; si es -1 el valor de β se ignora.

b.- Se prueban nuevos modelos en los que, las claves de refinamiento se cambian.

c.- Se elige el mejor modelo considerando los datos obtenidos de los refinamientos realizados.

d.- El mejor modelo se toma como aquel en el que:

La desviación estándar (que está relacionada con el error experimental de las mediciones) sea mínima. Que no haya constantes de formación indefinidas; es decir, aquellas constantes cuya desviación estándar sea mayor del 33% de su valor, o constantes cuyo valor sea negativo, ya que esto implicaría que las concentraciones de uno o más iones libres fueran negativas, lo cual carece de significado físico³⁴.

Determinación del número de especies presentes en solución.

Con la finalidad de encontrar el número total de especies presentes en una solución al equilibrio, la técnica empleada debe medir algún parámetro físico que este en función del número de moléculas de un tipo en particular. Para esto, cada especie debe tener una contribución única al parámetro observable.

La técnica más empleada en esta área es la espectrofotometría.

III.I TRIANG

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

TRIANG establece la existencia de una especie química que absorbe radiación electromagnética comparando entre valores de absorbancia y los

errores asociados a las mismas; esto lo hace suponiendo el cumplimiento de la ley de Beer y la ley de aditividad.

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

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

$$\Delta T = [\text{Error}^2 \text{ instrumental} + \text{Error}^2 \text{ volumetrico}]^{1/2}$$

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 experimentos para la manipulación y medición de líquidos. Se debe tener cuidado en este valor de ΔT y considerar que la información obtenida a través de TRIANG no es concluyente³⁵.