



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MEXICO**

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

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

**DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA  
CONSTANTE DE ACIDEZ DE UN AZOCOMPUESTO EL  
2-(4-CLOROFENILAZO)-4-FENILFENOL EN MEZCLAS  
ETANOL-AGUA MEDIANTE METODOS COMPUTACIONALES.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERA QUIMICA**

P R E S E N T A :

**MARIA DEL CARMEN FUENTES MARTINEZ**

ASESORA DE TESIS:  
M. en C. GUADALUPE PEREZ CABALLERO



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

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 espectrofotométrica de la constante de acidez de un  
azocompuesto el 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol en mezclas etanol-agua  
mediante métodos computacionales.

que presenta 1a pasante: María del Carmen Fuentes Martínez  
con número de cuenta: 9757037-8 para obtener el título de :  
Ingeniera Química

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

**A T E N T A M E N T E**  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 2 de Septiembre de 2003

PRESIDENTE MC. Guadalupe Pérez Caballero

VOCAL IQ. Gilberto Atilano Amaya Ventura

SECRETARIO QFB. Héctor José Garduño

PRIMER SUPLENTE MC. Ruth Mercedes Resendiz

SEGUNDO SUPLENTE Q. Pablo Hernández Matamoros

## AGRADECIMIENTOS

### AGRADECIMIENTOS

#### A DIOS

Por darme la vida y la bella oportunidad de vivirla.

#### A MIS PADRES, *VIKY* y *MAX*

Por la oportunidad que me dieron de existir, crecer y de continuar mi educación; por su confianza, apoyo y comprensión. *Los quiero.*

#### A MIS HERMANOS, Alberto, Julio, J. Luis, Lulu, Lupita y Lety.

Por apoyarme y darme ánimos, al comenzar y terminar esta etapa de mi vida. *Los quiero.*

#### ARMANDO

Por creer en mí y apoyarme en todo momento.  
Te quiero.

#### A TODOS MIS AMIGOS

Por haberme brindado su amistad, y darme ánimos. Deseo que cumplan todos sus sueños.

#### F.J. SANJUAN.

Por confiar en mí. *Gracias.*



## AGRADECIMIENTOS

M. en C. GUADALUPE PÉREZ CABALLERO.

Por su tiempo, paciencia y sabios consejos en la realización de este trabajo.  
Sinceramente GRACIAS.

### A MIS SINODALES

I.Q. GILBERTO AMAYA VENTURA.

Q.F.B. HECTOR COSS GARDUÑO.

M. en C. RUTH MARTÍNEZ RESÉNDIZ.

Q. PABLO HERNÁNDEZ MATAMOROS.

Por su tiempo, valiosos comentarios y observaciones, porque en conjunto me permitieron lograr un mejor trabajo.

SR. DRAUCIN JIMENEZ CELI.

Por el apoyo técnico proporcionado para la realización de esta tesis.

MA. DEL CARMEN CAMPO GARRIDO MORENO.

GABRIELA MAGAÑA MARTÍNEZ.

ARMANDO NOYOLA RIVERA.

Por la síntesis y purificación del compuesto estudiado.

LA SECCIÓN DE QUÍMICA ANALÍTICA.

Por el apoyo proporcionado en la realización de este trabajo.

A LA UNAM.

Por darme la oportunidad de desarrollarme de manera profesional y personal.

## SÍNTESIS

La aplicación de los azocompuestos es relacionada de manera significativa por sus propiedades fisicoquímicas, particularmente por el grado de ionización expresado por el valor de las constantes de acidez.

Las constantes de acidez,  $pK_a$ , son mediciones fisicoquímicas que describen la capacidad donadora de un protón. Estos parámetros son importantes en áreas como la farmacéutica en donde el estado de ionización de un grupo funcional es esencial para comprender las propiedades farmacocinéticas y farmacodinámicas, como las velocidades de disolución, o para conocer el impacto ambiental de estos [1,2]. En Química Analítica, el conocer el valor de  $pK_a$  de azocompuestos es muy importante, ya que son utilizados como indicadores en titulaciones ácido-base, como reactivos cromogénicos, para la determinación de trazas metálicas (tierras raras, zinc II, níquel II, etc.) [3].

La presente investigación se divide en dos etapas:

- 1) Determinación de los valores de las constantes de las constantes de acidez,  $K_a$  en mezclas etanol-agua.
- 2) Determinación de la constante de acidez en medio acuoso por extrapolación.

La obtención, purificación y caracterización química del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol, fueron actividades previas al presente estudio.

Se obtuvieron experimentalmente los espectros de absorción en diferentes porcentajes de etanol-agua a diferentes valores de pH. Los valores de absorbancia fueron alimentados a los programas computacionales TRIANG para determinar el número de especies absorbentes y SQUAD para el refinamiento de las constantes de acidez. La constante de acidez en medio acuoso, se obtuvo por extrapolación utilizando el método de Yasuda-Shedlovsky y una variación multiparamétrica que involucra parámetros de polaridad.

## *íNDICE*

<b>SÍNTESIS.</b>	i
<b>GLOSARIO.</b>	ii
<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	1
<b>2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.</b>	3
<b>3. GENERALIDADES.</b>	
3.1 Estructura de azocompuestos.	4
3.2 Síntesis de azocompuestos.	5
3.3 Análisis espectroscópicos.	6
3.3.1 Espectroscopia de absorción infrarroja.	6
3.3.2 Espectrometría de masas.	7
3.3.3 Espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear.	7
3.4 Puente de hidrógeno.	8
3.5 Solvatación.	8
3.6 Parámetros empíricos de polaridad	9
3.6.1 Parámetro $E_T^N$ .	10
3.6.2 Parámetro $B_{KT}$ .	12
3.6.3 Relación entre $E_T^N$ y $B_{KT}$ .	13
3.7 Aplicaciones de azocompuestos.	14
3.7.1 Fotocromismo.	15
3.7.2 Termocromismo.	16
<b>4. PROPIEDADES QUÍMICAS DE AZOCOMPUESTOS.</b>	
4.1 Toxicidad.	17
4.2 Equilibrio Químico.	18
4.2.1 Equilibrio ácido-base.	19
4.2.2 Otros equilibrios	21

## *INDICE*

<b>5. DETERMINACIÓN DE pH.</b>	
5.1 Determinación de pH en medio acuoso.	23
5.2 Determinación de pH en medio semiacuoso.	26
<b>6. DETERMINACIÓN DE <math>pK_a</math>.</b>	
6.1 Fundamentos de espectrofotometría.	30
6.2 Equilibrio químico y punto isobéptico.	32
6.3 Determinación espectrofotométrica de las constantes de acidez.	32
6.4 Limitaciones del método espectrofotométrico.	34
6.5 Programas computacionales para determinación de $pK_a$ .	35
6.5.1 SQUAD.	36
6.5.2 TRIANG.	37
6.6 Extrapolación de $pK_a$ en medio acuoso.	39
6.6.1 Extrapolación de Yasuda – Shedlovsky.	39
6.6.2 Extrapolación de $pK_a$ mediante regresión multiparamétrica.	40
<b>7. DISEÑO EXPERIMENTAL.</b>	
7.1 Equipo y reactivos.	41
7.2 Caracterización del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol.	42
<b>8. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	
8.1 Caracterización del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol.	43
8.2 Discusión química espectroscópica. Características.	43
8.2.1 Espectrofotometría de absorción infrarroja (IR).	44
8.2.2 Espectrometría de masas (EM).	44
8.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN).	46
8.3 Características espectrales.	47
8.4 Espectros en función del porcentaje de etanol.	47
8.5 Determinación del número de especies absorbentes mediante TRIANG.	53

## ***INDICE***

8.6	Determinación de $p_sK_a$ mediante SQUAD en mezclas etanol-agua.	54
8.6.1	Corrección del $pH_{operacional}$ por $\delta$ .	55
8.6.2	Resultados de los $p_sK_a$ determinados por SQUAD.	55
8.7	Simulación de los espectros experimentales del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol.	56
8.8	Diagrama de Distribución de Especies.	58
8.9	Estimación de la constante de acidez en medio acuoso.	60
8.9.1	Extrapolación de Yasuda-Sedlovsky.	60
8.9.2	Variación Multiparamétrica.	61
9.	<b>CONCLUSIONES.</b>	63
10.	<b>REFERENCIAS.</b>	64
<b>APÉNDICE.</b>		
AI.	Síntesis y purificación del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol.	66
AII.	Purificación del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol.	67
BI.	Espectros de absorción.	68
CI.	Obtención de los valores de $\delta$ .	75
CII.	Datos para terminar el $pK_a$ mediante el método Yasuda-Shedlovsky.	78
CIII.	Cálculo de la fuerza iónica.	81

## GLOSARIO

$A$	Absorbancia.
$A$	Constante de la ecuación de Debye-Hückel.
$a_o B$	Constantes de la ecuación de Debye-Hückel.
$Ar-NH_2$	Amina aromática primaria.
$A^Z$	Base de Brønsted y Löwry.
$b$	Longitud del paso óptico.
$B_{KT}$	Parámetro empírico de polaridad, mide la basicidad de Lewis.
$C_i$	Concentración del compuesto $i$ en la disolución.
$C_0$	Concentración de 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol.
$COSY$	Correlación espectroscópica homonuclear ( $^1H-^1H$ )
$D$	Dímero.
$d$	Señal doble.
$dd$	Señal doble de doble.
$e$	Carga del electrón.
$E$	Potencial de la celda.
$E^0$	Potencial estándar de la celda.
$E_T^N$	Parámetro empírico de polaridad, mide la acidez de Lewis.
$eV$	Electrón Volts.
$E_j$	Potencial de unión líquida.
$HA^{Z+1}$	Ácido de Brønsted y Löwry.
$HBA$	Disolvente capaz de aceptar un enlace de hidrógeno (Hydrogen Bond Aceptor).
$HBD$	Disolvente capaz de donar un enlace de hidrógeno (Hydrogen Bond Donor).
$HS^+A^{Z-1}$	Par iónico entre el disolvente y el ácido $HA^{Z+1}$ .
$HETCOR$	Correlación espectroscópica heteronuclear ( $^{13}C-^{13}C$ ).
$Hz$	Hertz.
$I$	Fuerza iónica.
$KT$	Energía de agitación térmica.
$:L$	Ligando.
$m$	Señal múltiple.
$M^+$	Ión molecular.

## GLOSARIO

$M^{z+}$	Ión metálico M con carga $Z^+$ .
$(M:L)^{z+}$	Complejo.
$m_H$	Molalidad del ión hidronio.
$m/z$	Relación masa-carga.
NOESY	Espectroscopia de efecto nuclear de Overhause.
pH	Logaritmo negativo de la concentración del lo ion hidronio.
$pa_H$	Logaritmo negativo de la actividad del ión hidronio.
$pa_H^*$	Logaritmo negativo de la actividad de los iones hidronio en el sistema semiacuoso.
pH*	Logaritmo negativo de la concentración de los iones hidronio en el sistema semiacuoso.
pH <sub>d</sub>	Logaritmo negativo de la concentración de los iones hidrónico en una disolución d.
pH <sub>e</sub>	Logaritmo negativo de la concentración de los iones hidrónico en una disolución e.
C	Logaritmo negativo de la constante de acidez del ácido HA en una disolución no acuosa.
R	Radio de los iones solvatados.
IR	Infrarrojo.
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia magnética nuclear carbono 13.
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno.
s	Señal simple.
$\Delta T$	Error en lecturas de absorbancia propuesto por TRIANG.
T	Transmitancia.
U	Cuadrado de las diferencias de absorbancia entre la experimental y la propuesta por SQUAD.
UV	Ultravioleta.
$X_i$	Fracción molar del componente i.
Z	Carga de la especie ácida $HA^z$ .
$\gamma_H$	Coefficiente molal de actividad del ión hidronio.
$\delta$	Valor de corrección entre pH en medio acuoso y no acuoso.
$\epsilon$	Constante dieléctrica del disolvente.

## *1. INTRODUCCIÓN*

### **1. INTRODUCCIÓN.**

Durante miles de años los colorantes han sido utilizados por el ser humano. En un principio, los colorantes eran naturales, pero actualmente la mayoría se sintetiza. Por su estructura química, la clase más importante comercialmente, la conforman los azocolorantes y por esto, son los más estudiados. Los azocolorantes contienen en su estructura al menos un grupo azo ( $-N=N-$ ) aunque pueden contener dos o más grupos [4].

Los azocolorantes son ampliamente utilizados en la elaboración de pinturas, aditivos en la industria alimenticia, farmacéutica y el teñido de fibras. En la producción de discos compactos se usan pigmentos orgánicos como medios para almacenar memoria. En la elaboración de cosméticos, sistemas de autenticación, materiales de transmisión óptica, etc. La desventaja de estos compuestos es algunos pueden ser cancerígenos. Recientemente, cierto tipo de azocompuestos se han aplicado en alta tecnología relacionada con sus propiedades de termocromismo y fotocromismo [5,6]. La aplicación más conocida del fotocromismo es en la fabricación de lentes para sol.

Actualmente, es importante el estudio de nuevos ligandos orgánicos tales como los azocompuestos, para mejorar la selectividad y sensibilidad de los diferentes métodos y técnicas de análisis químicos.

Este tipo de colorantes pueden presentar diversas propiedades químicas tales como tautoméricas, ácido-base, complejantes, etc. Tomando en cuenta que dichos colorantes presentan grupos cromóforos, es posible determinar espectrofotométricamente sus constantes de acidez. Además, si la protonación y desprotonación se conjugada con un grupo cromóforo de un componente, el espectro de absorción del componente cambiará en función del pH [2].



## ***1. INTRODUCCIÓN***

En el presente estudio se partió de un nuevo azocompuesto, llamado 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol (CFF), el cual presenta propiedades ácido-base, entre otras. Dada su baja solubilidad en medios acuosos, sus constantes de acidez se determinaron espectrofotométricamente en mezclas etanol-agua.

Los espectros de absorbancia obtenidos en diferentes mezclas etanol-agua en función del pH\*, fueron procesados utilizando los programas computacionales TRIANG y SQUAD para la determinación del número de especies absorbentes y el refinamiento de los valores de las constantes de acidez respectivamente.

Posteriormente se determinó en el valor de  $pK_a$  en medio acuoso mediante el método de extrapolación de Yasuda-Shedlovsky y el de regresión multiparamétrica[7,8].

## 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### HIPÓTESIS

Podrá ser viable la determinación espectrofotométrica de las constantes de acidez del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol en mezclas etanol-agua mediante métodos computacionales y en medio acuoso por un método de extrapolación y de regresión multiparamétrica.

### OBJETIVOS

#### Objetivo general:

Determinar espectrofotométricamente las constantes de acidez de un azocompuesto nuevo, el 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol, en mezclas etanol-agua mediante métodos computacionales y en medio acuoso por un método de extrapolación y de regresión multiparamétrica.

#### Objetivos Particulares:

1. Establecer las condiciones experimentales adecuadas para la determinación de las constantes de acidez del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol en mezclas etanol-agua
2. Determinar el número de especies absorbentes y las constantes de acidez mediante los programas computacionales TRIANG y SQUAD respectivamente, a partir de datos espectrofotométricos en mezclas etanol-agua.
3. Obtener del valor de la constante de acidez del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol en agua, a partir de los valores de sus constantes de acidez en mezclas etanol agua mediante extrapolación y de regresión multiparamétrica.

### 3. GENERALIDADES

#### 3 GENERALIDADES.

##### 3.1 Estructura de azocompuestos.

Un compuesto aparece colorido cuando absorbe energía radiante de longitud de onda que pertenece a la parte visible del espectro; la luz reflejada o transmitida por el compuesto aparece como color.

La absorción de radiación visible y ultravioleta de longitud de onda está restringida a un cierto grupo de átomos llamados cromóforos (del griego portador de color) que son centros absorbentes no saturados y contienen electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas. Los espectros electrónicos de moléculas orgánicas que contienen cromóforos, son en general complejos porque la superposición de transiciones vibracionales sobre las transiciones electrónicas conduce a una compleja combinación de líneas traslapadas [9].

Un compuesto colorido además de poseer un grupo cromóforo, también debe de poseer un sustituyente llamado grupo auxócromo (del griego que aumenta color) que no absorbe en la región ultravioleta, pero que tiene el efecto de desplazar los picos de absorción del cromóforo hacia longitudes de onda más largas, así como de incrementar sus intensidades.

Entre los cromóforos más comunes se encuentra el grupo azo ( $-N=N-$ ). Los compuestos que poseen este grupo se les llama azocompuestos y poseen una coloración intensa ya que este enlace hace que los anillos aromáticos estén en conjugación, lo cual genera un sistema extendido de electrones  $\pi$  deslocalizados y permite la absorción de luz en la región visible [9].



### **3. GENERALIDADES**

Debido a que la síntesis de azocompuestos presentan reacciones laterales, se debe de llevar acabo la purificación de los compuestos. Los métodos de purificación que han sido empleados son cromatografía en columna y/o en capa fina con recristalizaciones sucesivas, evaporación y secado a vacío. La elección del método adecuado será una consecuencia de las propiedades físicas y químicas del compuesto.

#### **3.3 Análisis espectroscópicos**

Para establecer y confirmar la estructura del CFF se utilizaron las técnicas espectroscópicas de Absorción Infrarroja, de Masas y de Resonancia Magnética Nuclear.

##### **3.3.1 Espectroscopia de absorción infrarroja**

La espectroscopia de absorción infrarroja es una de las técnicas más poderosas e importantes en química para identificar y establecer la estructura de las especies orgánicas, inorgánicas y bioquímicas. Mediante esta técnica se miden los cambios en las vibraciones de estiramiento y flexión que ocurren cuando una molécula absorbe energía electromagnética por resonancia; y es a través de los espectros que se logra obtener una gran información sobre los detalles estructurales de los compuestos.

La espectrofotometría de absorción infrarroja permite la localización e identificación de los grupos funcionales, debido a que se observan absorciones específicas y características en la región de IR, particularmente en longitudes de 2.5 a 20  $\mu\text{m}$ , y es como una "huella dactilar" que puede distinguir de los espectros de absorción de otros compuestos; solo los isómeros ópticos tienen espectros idénticos[9].

### **3. GENERALIDADES**

#### **3.3.2 Espectrometría de masas.**

La espectrometría de masas es un método utilizado para identificar los fragmentos presentes en la materia y determinar su población relativa. Con este fin, los elementos presentes se convierten en iones elementales en estado gaseoso por medio de un proceso denominado atomización; así los átomos en estado gaseoso se convierten en iones positivos (generalmente con una carga) y se separan en función de su relación masa carga ( $m/z$ ). Los datos cuantitativos se obtienen por el recuento de los iones separados [9].

#### **3.3.3 Espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear**

Esta técnica se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias (RF) aproximadamente de 4 a 900MHz. En contraste con la absorción UV, visible e infrarroja, en el proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos en vez de los electrones exteriores.

La muestra se irradia con impulsos periódicos de energía de RF que atraviesan la muestra perpendicularmente al campo magnético con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción. Esta excitación con impulsos provoca una señal en el dominio del tiempo que decae en el intervalo entre impulsos. Esta señal se convierte entonces en una señal en el dominio de la frecuencia mediante una transformación de Fourier obteniéndose así el espectro.

Es una técnica potente, para la elucidación de estructuras de las especies químicas. También es útil para la determinación cuantitativa de las especies absorbentes y la determinación estructural de especies orgánicas y bioquímicas [9].

### 3. GENERALIDADES

#### 3.4 Puente de hidrógeno

Como se sabe un puente de hidrógeno se forma cuando un enlace covalente de un átomo de hidrógeno forma una segunda enlace con otro átomo, y se puede representar como:



Donde R-X-H tiene un protón donador, Y y X son átomos más electronegativos que el hidrógeno (como C, N, P, O, S, F, Cl, Br, I), entonces: Y-R' aprovechan el par de electrones para formar dicho puente.

El puente de hidrógeno puede ser considerado como una etapa preliminar en una reacción ácido-base. Cuando dos o más moléculas del mismo tipo se asocian, se llama puente de hidrógeno homo-intermolecular. La asociación de moléculas diferentes da como resultado puente de hidrógeno hetero-intermolecular.

#### 3.5 Solvatación.

La solvatación se define como la habilidad del disolvente para disolver un compuesto. De la completa disolución del ácido resulta una total solvatación de estas moléculas y la ionización de algunas de ellas por la transferencia del protón ácido al disolvente. Dependiendo de la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) y de las propiedades ácido base del disolvente, será la cantidad de moléculas que se separarán para dar la forma ionizada del ácido y del disolvente protonado [12].

La solvatación de un soluto en una mezcla de disolventes es mucho más compleja que para un disolvente puro. Cuando un soluto se disuelve en una mezcla de disolventes, el efecto de la solvatación preferencial determina la proporción de los disolventes que están presentes en la esfera de solvatación del soluto y es diferente a la del resto de la disolución. El soluto interactúa con una mayor fuerza con uno o más de los disolventes y es solvatado preferencialmente

### 3. GENERALIDADES

por estos disolventes, la solvatación preferencial es atribuida al exceso o la deficiencia de uno de los disolventes. Los valores de  $pK_a$ , dependen de la composición y de las propiedades de los disolventes en la esfera de solvatación, por lo que éstos son muy sensibles a la solvatación preferencial.

Las interacciones que influyen en la capacidad de solvatación o poder de solvatación de un disolvente han sido divididas en interacciones soluto-disolvente específicas y no específicas; y son el resultado de varios tipos de mecanismos de interacción entre las moléculas del soluto y del disolvente. Las interacciones específicas son las relacionadas con interacciones del tipo dipolo-dipolo, dipolo inducido como las ocasionadas por puentes de hidrógeno que dependen de la estructura del disolvente y del colorante. Las no específicas relacionadas con parámetros físicos del disolvente tales como polaridad, constante dieléctrica o índice de refracción [11].

#### 3.6 Parámetros empíricos de polaridad

Para explicar las interacciones de los disolventes y solutos se considera que los disolventes no son sistemas macroscópicos continuos, sino más bien son estructuras dinámicas compuestas de moléculas que interactúan de manera diferente entre ellas y con los diferentes solutos. Los parámetros macroscópicos, como la constante dieléctrica,  $\epsilon$ , se utilizan para describir al disolvente en forma global, pero no proporcionan una adecuada descripción de la esfera de solvatación en el soluto. Todo esto ha generado la necesidad de establecer nuevos parámetros para describir cuantitativamente las interacciones soluto-disolvente tanto las específicas como las no específicas que involucran a las escalas empíricas de polaridad [11].

Existe una gran diversidad de parámetros empíricos de polaridad que han sido aplicados acertadamente para describir la influencia de los disolventes en las propiedades fisicoquímicas de los solutos [10] y han sido establecidos a partir de mediciones de equilibrio, cinéticas, espectroscópicas, etc.



### 3. GENERALIDADES

En general, los parámetros empíricos, constituyen medidas más completas de la polaridad del disolvente, reflejan una descripción más confiable de todas las fuerzas intermoleculares actuando entre el soluto y las moléculas del disolvente. La aplicación de estos parámetros para predecir efectos sobre equilibrios, velocidades de reacción y espectros de absorción, debe ser restringido. No se puede esperar que un parámetro sea universalmente útil para toda clase de procesos sensibles al disolvente.

Si se comparan varias escalas empíricas basadas en varios procesos de referencia sensibles a los procesos del disolvente, se observa que las energías involucradas varían; sin embargo, se encuentra sorprendentemente, que la mayoría de dichas escalas concuerdan cualitativamente muy bien y algunas veces aún cuantitativamente.

A continuación se describen dos de los parámetros empíricos de polaridad, ácido-base  $E_T(30)$  y  $B_{KT}$  (o  $\beta$ ) ampliamente aplicados, cuyos valores han sido determinados para la mayoría de los disolventes orgánicos más comunes, como etanol-agua y dioxano-agua.

#### 3.6.1 Parámetro $E_T^N$ o $E_T(30)$ .

Dimoth y Reichardt [11] propusieron un parámetro de polaridad del disolvente que denominaron  $E_T^N$ . Este parámetro mide la acidez de Lewis y está basado en la energía de transición para la banda de absorción solvatocrómica de longitud de onda más larga del colorante betaina fenóxido N piridonio.

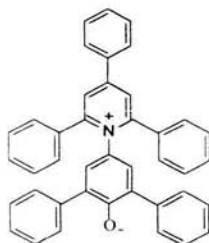


Figura 3.1. Estructura del colorante betaina fenóxido N piridonio

### 3. GENERALIDADES

El valor  $E_T(30)$  para un disolvente se define como la energía de transición del colorante betaina disuelto en este disolvente, medido en kcal/mol. Este colorante tiene un intervalo extraordinariamente grande para el comportamiento solvatocrómico: de  $\lambda = 810$  nm,  $E_T^N = 35.3$  kcal/mol, para el difenil éter, a  $\lambda = 453$  nm,  $E_T^N = 63.1$  kcal/mol para agua. Ya que la mayor parte de este intervalo solvatocrómico se encuentra de la región visible del espectro, es incluso posible hacer una estimación visual de la polaridad del disolvente. Debido a este gran desplazamiento de la banda de absorción solvatocrómica, los valores de  $E_T(30)$  proveen una excelente y muy sensible caracterización de la polaridad del disolvente. A mayor valor de  $E_T(30)$ , corresponde una mayor polaridad del disolvente. Con el fin de manejar un parámetro adimensional equivalente a  $E_T(30)$ , se ha definido un parámetro normalizado:

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{disolvente}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{W}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{disolvente}) - 30.7}{32.4} \quad (3.1)$$

Donde TMS = tetrametilsilano.

Se ha encontrado que cuando en el sistema no existen interacciones específicas, en el parámetro  $E_T^N$  predomina la influencia de la constante dieléctrica del medio. Esto significa que la determinación de este parámetro comprende una gran gama de interacciones soluto-disolvente. Los valores de  $E_T(30)$  representan una medida combinada de dipolaridad/polarizabilidad<sup>\*</sup> y de la acidez o capacidad donadora del puente de hidrógeno del disolvente (HBD) o acidez de Lewis. Por lo que este parámetro es especialmente útil cuando ocurren interacciones de puente de hidrógeno.

- 
- El término polarizabilidad se refiere a la capacidad de la nube electrónica de un ion o molécula a deformarse bajo la influencia de cargas cercanas o dipolos cercanos. La deformación de la nube electrónica crea un dipolo en el ion o molécula.

### 3. GENERALIDADES

Debido a que en la betaína, la carga negativa del átomo de oxígeno fenólico está localizada, este colorante, además de medir las interacciones no específicas, preferentemente mide la acidez específica de los disolventes orgánicos, pero la basicidad de Lewis no puede ser medida por esta molécula. Es por eso que si la basicidad del sistema bajo estudio es relevante, tendrán que ser tomados en cuenta parámetros que sean sensibles a esta propiedad como el parámetro  $B_{KT}$ .

#### 3.6.2 Parámetro $B_{KT}$

Kamlet y Taft propusieron el parámetro  $B_{KT}$  (o parámetro  $\beta$ ) como una medida de la basicidad de Lewis de un medio dado. Este parámetro es complementario del parámetro  $E_T(30)$  que representa la acidez de Lewis. En otras palabras,  $B_{KT}$  es una medida combinada de dipolaridad/polarizabilidad y de la capacidad aceptora del puente de hidrógeno del disolvente (HBA).

Existen varios parámetros empíricos de polaridad que son utilizados para describir la influencia del disolvente en el soluto. Entre ellos, los más utilizados son los propuestos por Kamlet y Taft [34],  $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ . La escala  $\pi^*$  es un índice de polaridad/polarizabilidad del disolvente y mide la habilidad del disolvente para estabilizar una carga o un dipolo en virtud de los efectos de la constante dieléctrica  $\epsilon$ ,  $\alpha$  es una escala de acidez del disolvente HBD (Hydrogen Bond Donor) y representa la habilidad del disolvente para donar un protón. La escala  $\beta$  de basicidad HBA (Hydrogen Bond Acceptor) proporciona una medida de la capacidad del disolvente para aceptar un protón (donar un par de electrones) del soluto. Esta escala se utiliza también para evaluar fuerzas HBA de bases disueltas en solventes que no son HBA.

El parámetro  $\beta$  representa la basicidad de Lewis y se complementa con el parámetro  $E_T(30)$  que representa la acidez de Lewis. En otras palabras,  $\beta$  es una medida combinada de dipolaridad/polarizabilidad y de la capacidad aceptora del puente de hidrógeno del disolvente (HBA).

### 3. GENERALIDADES

En años recientes se han determinado estos parámetros en mezclas de disolventes como metanol, etanol y otros solventes orgánicos y son utilizados en correlaciones de energía de solvatación lineal (LSER) [33].

#### 3.6.3 Relación entre $E_T^N$ y $B_{KT}$ .

En 1985 Krygowski y colaboradores [11] pusieron de manifiesto que algunas mezclas binarias de disolventes orgánicos-agua presentaban una dependencia lineal de acuerdo a la siguiente función:

$$E_T^N = a B_{KT} + b \quad 3.1$$

Con coeficiente de correlación  $|R| \geq 0.981$ .

Tabla 3.1. Coeficientes de correlación.

Disolvente	<i>a</i>	<i>b</i>	R
MeOH	-0.506	1.070	-0.982
EtOH	-0.502	1.073	-0.987
1-PrOH	-0.602	1.084	-0.981
2PrOH	-0.632	1.090	-0.994
DMSO	-0.922	1.164	-0.996

Los valores negativos de la pendiente *a*, indican una gran similitud con el equilibrio ácido base de Brønsted: *un incremento del parámetro de basicidad  $B_{KT}$  está asociado a una disminución del parámetro de acidez de Lewis,  $E_T^N$* . Sin embargo, este comportamiento solo es seguido por las mezclas agua con disolventes orgánicos con alta permitividad relativa ( $\epsilon_r > 30$ ). Para otras mezclas binarias es sólo aplicable en un reducido intervalo de fracciones mol.

### 3. GENERALIDADES

#### 3.7 Aplicaciones de Azocompuestos

Los azocompuestos, como ya se ha mencionado anteriormente, son extensamente utilizados en la industria textil en el teñido de fibras naturales como la lana, la seda natural, el cuero, el algodón, el papel; fibras sintéticas como el rayón y el nylon; también en plásticos, en caucho, en cosméticos, en tintas de impresión, en las industrias alimenticia y farmacéutica; en las pinturas y en algunos otros recubrimientos, etc.

En medicina estos compuestos se emplean para simular las interacciones del tipo enzima metal, así como para entender el mecanismo de transportación de los iones metálicos en medios biológicos [13].

En química analítica los azocompuestos son de interés en el análisis químico debido a su naturaleza cromogénica y también al poder de enlace de los grupos *p*-hidroxifenólicos, los cuales les confieren propiedades que los han hecho muy utilizados como indicadores ácido-base; como reactivos cromogénicos en reacciones de complejación, para la determinación de trazas metálicas (tierras raras, zinc II, níquel II, etc.) mediante técnicas espectrofotométricas o como agentes extractantes [3].

Actualmente, los azocompuestos también están siendo utilizados en la alta tecnología, en aplicaciones de fotocromismo, y no solo desde el punto de vista químico, sino que también desde el punto de vista de los ingenieros electrónicos y de los físicos, lo que nos brinda una clara visión del gran desarrollo que puede tener este tipo de compuestos. [5,6].

### 3. GENERALIDADES

#### 3.7.1 Fotocromismo

El Fotocromismo es el proceso de inducir el cambio de color en un medio por la luz incidente de una radiación electromagnética [14]. Es una fototransformación reversible de especies químicas entre dos estados teniendo diferentes espectros de absorción.

Sus aplicaciones generales se dividen en dos grupos:

- a) Las relacionadas directamente con los cambios en los espectros de absorción y emisión; como almacenamiento de información óptica, cosméticos, sistemas de autenticación, materiales de transmisión óptica.
- b) Los relacionados con otras propiedades físicas o químicas, como el índice de refracción, la constante dieléctrica, la conductividad, solubilidad, fases de transición, viscosidad, etc.

En el almacenamiento óptico de información mediante láser se forma un complejo entre un metal y un azocompuesto. Este complejo al absorber energía directamente del láser se deforma haciendo así posible el almacenamiento de información en discos compactos y flexibles.

Otras aplicaciones son:

- Los dispositivos interruptores de fibra óptica usan generalmente polímeros orgánicos que pueden ser sustituidos por materiales fotocromicos.
- Sensores y sustancias ópticas utilizadas para proteger el ojo humano o para evitar el daño de los "flashes" intensos o de la luz. Una de las aplicaciones más famosas es en la fabricación de lentes para sol.
- Los componentes fotocromicos en combinación con biomateriales son la base para el diseño de mecanismos optobioelectrónicos, por ejemplo, el electrodo inmunosensor fotorreversible [5].

### 3. GENERALIDADES

La amplia utilidad de los azocompuestos se encuentra en ocasiones limitada por que son cancerígenos y también por la falta de métodos suficientes para su síntesis. De cualquier manera la situación está cambiando debido a la aceptación mundial de discos compactos que utilizan pigmentos orgánicos como medios para el almacenamiento de información. De esta forma los materiales fotocromicos se están considerando como candidatos prometedores para elaborar los medios de memoria de la siguiente generación.

#### 3.7.2 Termocromismo.

El termocromismo se define como un cambio reversible de color en un sistema inducido térmicamente. Una gran variedad de especies orgánicas, inorgánicas, organometálicas y sistemas macromoleculares como politiofenos pueden exhibir este fenómeno. Las bases de Schiff son compuestos termocrómicos conocidos.

El 9,9'-Bixantenilideno, es el ejemplo típico de una molécula que exhibe propiedades termocrómicas. Esta molécula es incolora a temperatura de nitrógeno líquido, amarilla-verde a temperatura ambiente y azul oscura a altas temperaturas [5].

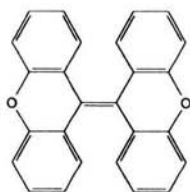


Figura 3.2 Estructura de la molécula 9,9'-Bixantenilideno.

#### 4. PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS AZOCOMPUESTOS

#### 4. PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS AZOCOMPUESTOS.

Los azocompuestos son la clase más importante de los colorantes; por lo menos el 50% de éstos son comerciales, y por esto han sido estudiado más que ninguna otra clase de colorantes.

Los azocompuestos poseen grupos funcionales ácidos y básicos. Los grupos hidroxilo y amino, especialmente en la posición *orto* o *para* respecto al enlace azo, los que intensifican su color. En el presente estudio tenemos la presencia de un átomo de cloro en posición *para*.

##### 4.1 Toxicidad

Debido a que los azocompuestos se sintetizan a través de la formación de una sal de diazonio a partir de una amina aromática primaria con ácido nitroso. Su degradación produce nuevamente aminas aromáticas y éstas pueden ser la causa de tumores malignos registrados en personas que han estado en contacto con dichos colorantes, aunque los efectos pueden aparecer en años posteriores. Por otra parte, las empresas tienen problemas con el tratamiento de los efluentes residuales. A veces estos efluentes son tan coloridos que algunos tratamientos biológicos no son efectivos, por lo que se tiene que utilizar carbón activado o algún polímero, haciendo así más complicado este tratamiento [4].

Durante muchos años los colorantes han sido utilizados en la elaboración de alimentos para hacerlos más atractivos y apetecibles. La naturaleza tóxica de los colorantes sintéticos y de sus intermediarios, sobre todo si son excesivamente consumidos, ha sido la razón por la que los azocolorantes tengan restricciones para ser utilizados en fármacos, aditivos de alimentos o cosméticos, y solo algunos han sido certificados para ser utilizados con este fin. Por ejemplo el FD&C Yellow No.5 (tartrazina) es un polvo naranja que podemos encontrar presente en gelatinas, bebidas rehidratantes, polvo para preparar agua con diferentes sabores (TANG), pan (Bimbo), galletas, caramelos, botanas fritas; al igual que en shampoo, lápices labiales, esmaltes para uñas, etc.



#### 4. PROPIEDADES QUÍMICAS DE AZOCOMPUESTOS

El FD&C Yellow No.5 (tartrazina) al igual que el FD&C Red No.3 (eritrosina), a pesar de que están certificados, estudios recientes han demostrado que causan daños en ADN, en colon, riñón, pulmón y vesícula en ratones, por lo que se recomienda por la Joint FAO/ WHO Expert Committee, no exceder una ingesta diaria para el caso de Tartrazina de 0.5mg/Kg [15].

#### 4.2 Equilibrio Químico

Teóricamente cuando una reacción química ha alcanzado la reversibilidad termodinámica,  $\Delta G^\circ=0$ , se dice que tiene un estado de equilibrio respecto a esta transformación. El estado de un sistema en equilibrio puede especificarse completamente con los valores de temperatura, presión y composición química o de temperatura, volumen y composición.

La constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) está directamente relacionada con la termodinámica de una reacción química, independientemente al grado de que una reacción está favorecida ( $\Delta G^\circ$  es negativa) o desfavorecida ( $\Delta G^\circ$  es positiva).

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \quad (4.1)$$

R es la constante de los gases y T la temperatura en grados Kelvin.

En general el concepto de constante de equilibrio para una reacción es el producto de las actividades de los productos resultantes de la reacción dividido por el producto de las actividades de los reactivos, elevada a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico que le corresponde en la ecuación química balanceada.

Los azocompuestos pueden presentar diversos equilibrios químicos, como son: equilibrio ácido-base, tautomérico, de complejación y de agregación. Estos equilibrios son de primordial importancia no solo en Química, sino para las ciencias en general, ya que es a partir de éstos se puede comprender el comportamiento de los compuestos.

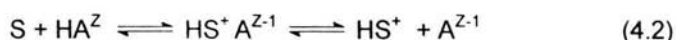
#### 4. PROPIEDADES QUÍMICAS DE AZOCOMPUESTOS

##### 4.2.1 Equilibrio Ácido-Base[16,17]

Brönsted y Löwry propusieron de forma independiente una teoría del comportamiento ácido-base particularmente útil en Química Analítica. De acuerdo con esta teoría un ácido es toda sustancia capaz de donar un ión de hidrógeno. Para que una especie se comporte como ácido debe estar presente un aceptor de protones, es decir, una base [18].

Las propiedades ácido-base dependen de la capacidad del disolvente para solvatar a las especies, es decir, de la constante dieléctrica [12,19].

La definición de ácido y base de Brönsted y Lowry se puede aplicar al equilibrio de disociación de un ácido  $HA^z$  con carga  $z$  en el disolvente  $S$ , y puede describirse como:



Donde  $HS^+$  denota al protón solvatado,  $A^{z-1}$  y  $HA^z$  se refieren a la forma básica y ácida del colorante respectivamente.

La constante de disociación en términos de concentraciones es:

$$K_a = \frac{[A^{z-1}][HS^+]}{[HA^z]} \quad (4.3)$$

Volviendo a escribir la ecuación se obtiene:

$$pK_a = pHS + \log \frac{[A^{z-1}]}{[HA^z]} \quad (4.4)$$

La dilución de un ácido  $HA^z$  en un disolvente  $S$ , consiste en una primera etapa de una solvatación parcial del ácido por el disolvente  $S$ . Dando lugar a la formación transitoria del par iónico  $HS^+ A^{z-1}$  como se muestra en la ecuación (4.2). Ya de la completa dilución del ácido, resulta una total solvatación de estas moléculas y la ionización de algunas de ellas por la transferencia del protón del ácido al disolvente. Dependiendo de la constante dieléctrica del disolvente ( $\epsilon$ ) será la cantidad de moléculas disociadas.

#### 4. PROPIEDADES QUÍMICAS DE AZOCOMPUESTOS

Al asumir un ciclo de Born entre el disolvente y el vacío, en donde no existe solvatación de las moléculas por el disolvente, son cuatro los factores principales que contribuyen a la acidez de un ácido  $HA^z$  en el solvente S y se muestran en la siguiente ecuación:

$${}^S pK_a = \frac{{}^{vac} pK_{HA}^0}{{}^{vac} pK_{HS^+}^0} - \frac{e(z-1)}{2.303({}^S \epsilon)rkT} - \frac{\sum_S G_{sol}^0}{2.303RT} \quad (4.5)$$

Donde  ${}^{vac} pK_{HA}^0$  es la constante de acidez intrínseca del ácido en el vacío en donde no existen efectos de solvatación. Un aumento en la acidez del ácido en el vacío es un aumento de acidez en el disolvente.

El término  ${}^{vac} pK_{HS^+}^0$  es el valor de la constante de basicidad intrínseca de del disolvente en el vacío. Entre más grande sea este valor disminuirá la basicidad del disolvente, entonces disminuirá la acidez del ácido  $HA^z$  en el disolvente.

El término  $\frac{e(z-1)}{2.303({}^S \epsilon)rkT}$  representa las interacciones electrostáticas entre los iones presentes en la disolución, los cuales dependen de: la carga z de la especie ácida  $HA^z$ , de la constante dieléctrica  ${}^S \epsilon$  del medio y del radio de los iones r; e representa la carga del electrón y kT la energía de agitación térmica. Las contribuciones de cada término dependen del valor de z. Si se tratara de una base protonada este término es nulo debido a que el número de cargas permanece constante. Si  $z < 1$ , un incremento en la constante dieléctrica del medio incrementa la acidez del ácido.

El último término de la ecuación (6.4)  $\frac{\sum_S G_{sol}^0}{2.303RT}$ , cuantifica las energías específicas de solvatación de las diferentes especies que están presentes en el medio como enlaces de hidrógeno.

#### 4. PROPIEDADES QUÍMICAS DE AZOCOMPUESTOS

##### 4.2.2 Otros equilibrios

Como ya ha mencionado los azocompuestos pueden presentar equilibrios tautoméricos, de complejación y de agregación.

La tautomería se refiere a una interconversión de 2 estructuras que se difieren en la posición de un átomo o grupo. Los hidroxiazocompuestos pueden presentar tautomerismo azo/hidrazo; por ejemplo para el 2-fenilazo-1-naftol y el 1-fenilazo-2-naftol; o azo/imino para compuestos aminoazo [4,20],



Figura 4.1 Estructura del 2-fenilazo-1-naftol y el 1-fenilazo-2-naftol.

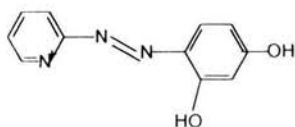
El tautomerismo ha sido puesto en evidencia en diversos disolventes y ha sido estudiado por diversas técnicas como espectroscopia UV-visible y RMN, las cuales proporcionan una información cuantitativa de la concentración relativa de las formas azo-hidrazo. El tautomerismo es muy importante, ya que cada forma tautomérica puede presentar diferentes propiedades toxicológicas[4].

El equilibrio de complejación se presenta al formarse un enlace covalente entre un ion metálico y una molécula o ion denominada ligando. En el complejo formado (denominado quelato) el ligando sustituye a una o más moléculas de agua (o disolvente) que rodea al catión metálico:



Un azocompuesto que es muy utilizado con estos fines es el 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR).

#### 4. PROPIEDADES QUÍMICAS DE AZOCOMPUESTOS



**Figura 4.2 Estructura 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR)**

Los quelatos son a menudo coloridos, por lo que son muy utilizados en Química Analítica como reactivos cromogénicos en la determinación de la concentración de metales mediante espectrofotometría. Actualmente los quelatos están siendo utilizados como materiales para aplicaciones fotoeléctricas[5].

Por otra parte algunos colorantes orgánicos pueden presentar la formación de dímeros o de agregados de mayor orden en disoluciones acuosas.



Donde D representa al dímero y M al monómero.

El fenómeno de agregación ha sido atribuido a fuerzas del tipo de van der Waals, interacciones ión-dipolo, dipolo-dipolo y fuerzas dispersantes debidas a la deslocalización de electrones de tipo  $\pi$ . El grado en el cual estas fuerzas existen, determina la posición del equilibrio de agregación, y depende de la concentración, temperatura, del disolvente, efecto estérico y del tiempo [23,24].

## 5.DETERMINACIÓN DEL pH

### 5. DETERMINACIÓN DE pH.

#### 5.1 Determinación de pH en medio acuoso.

El valor de pH que proporciona el equipo de laboratorio es distinto al  $pa_H$  que es el logaritmo negativo de la actividad del ión hidronio, y está dado por la siguiente ecuación.

$$pa_H = -\log(m_H \gamma_H) \quad (5.1)$$

En donde  $m_H$  y  $\gamma_H$  son la molalidad y el coeficiente molal de actividad del ión hidronio. A 25°C las diferencias existentes entre molalidad y molaridad son prácticamente despreciables, es por eso que en disoluciones acuosas, es común utilizar concentraciones molares en la ecuación anterior. El coeficiente de actividad está formulado de tal manera que se toma el valor igual a la unidad a dilución infinita, de tal manera que se cumpla que  $\gamma_H$  tiende a uno como  $m$  tiende a cero. De esta forma  $pa_H$  puede ser calculado a partir del valor de concentración del ión hidronio y del coeficiente de actividad para el mismo.

En solución diluida el coeficiente de actividad puede ser calculado con la ayuda de alguna expresión de la ecuación clásica de Debye-Hückel.

$$\log \gamma = \frac{A I^{1/2}}{(1 + a_o B I^{1/2})} \quad (5.2)$$

Donde A y B son las constantes de Debye-Hückel y son función de la constante dieléctrica  $\epsilon$ , (para soluciones acuosas  $A = 0.509$  y  $B = 0.329$ ),  $a_o$  es el tamaño del ion en Ångstrom, I es la fuerza iónica en la solución.

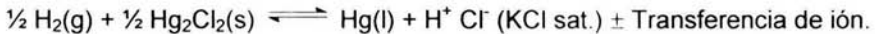
La estimación del coeficiente de actividad para el ión hidrógeno es generalmente eludida y el pH es medido en soluciones en las que normalmente no se conoce la concentración de iones hidrógeno, esta ecuación no resulta práctica.

### 5.DETERMINACIÓN DEL pH

Para propósitos prácticos, el pH se define y mide para una solución acuosa de forma operacional en términos de una celda electromotriz completa (fem) compuesta de un electrodo indicador y un electrodo de referencia; el electrodo más empleado para la determinación del pH es el electrodo de hidrógeno (para propósitos prácticos se utiliza el electrodo de vidrio) y como referencia se utiliza el electrodo de calomel o el de  $\text{Ag}^0/\text{AgCl}$ ,



La reacción global puede ser escrita como:



El potencial de la celda se representa mediante la correspondiente ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ + 0.05916 (\text{p}a_{\text{H}} - \log a_{\text{Cl}^{\text{ref}}}) + E_j \quad (5.3)$$

Donde  $E_j$  es el potencial de unión líquida originado entre el puente salino de KCl y la solución de pH a determinar. El subíndice "ref" hace hincapié de que el cloruro se encuentra en el electrodo de referencia y no en el compartimiento de pH.

Reuniendo los términos que se esperan sean constantes para un par dado de electrodos en  $E^\circ = E^\circ - 2RT/F \log a_{\text{Cl}^{\text{ref}}}$ , se puede resolver para  $\text{p}a_{\text{H}}$ :

$$\text{p}a_{\text{H}} = \frac{E - (E^\circ + E_j)}{0.05916} \quad (5.4)$$

cuando la fuerza electromotriz (fem) se encuentra en volts.

### 5.DETERMINACIÓN DEL pH

A partir de la ecuación 5.4 se puede definir de manera más formal el valor de pH operacional para una muestra desconocida ( $pH_d$ ) a partir de un pH de una disolución estándar ( $pH_e$ ) [14].

La cantidad ( $E_d - E_e$ ) puede ser evaluada, mediante la ecuación 5.4 determinando la fem,  $E$ , para un buffer estándar de  $pH_e$  conocido, midiendo el pH con el equipo de laboratorio, el cual se asume igual a  $pa_H$ . Si se asume que para un par dado de electrodos el valor ( $E^o + E_j$ ) permanece constante cuando un estándar es reemplazado por una disolución de ( $pH_d$ ) desconocido, entonces se puede obtener la definición de pH operacional.

$$pH_d = pH_e + \frac{E_d - E_e}{0.05916} \quad (5.5)$$

La mayor aproximación cuando se emplea la definición de pH operacional, es que el potencial de unión líquida entre el puente salino y la disolución es el mismo para la disolución desconocida y la estándar, es decir  $E_d = E_e$  lo cual implica que los potenciales de unión líquida se cancelen entre ellos, lo que no sucede estrictamente, a menos que la composición de ambas disoluciones sea exactamente igual. Entonces, el valor que no se cancela es el motivo por el que los valores de pH obtenidos en el laboratorio no sean del todo correctos, solo en un rango de pH operacional de aproximadamente 2 a 12 en disolución acuosa, por esto la composición de la disolución desconocida debe ser lo más parecida a la disolución patrón para evitar así errores apreciables.

Las medidas de pH se desviarán apreciablemente de la escala de pH de la disolución estándar, cuando la composición de la disolución desconocida posea una alta concentración de soluto, una elevada acidez o basicidad, la presencia de coloides, suspensiones o por la presencia de disolventes no acuosos.



## 5.DETERMINACIÓN DEL pH

### 5.2 Determinación del pH en medio semiacuoso [26].

Para definir  $pa_H$  dos parámetros cambian en la ecuación de Nernst cuando se ve modificada la composición del disolvente:

- El valor del potencial estándar de los electrodos utilizados en la determinación del pH se altera por la composición del disolvente.
- El coeficiente de actividad cambia al modificarse el valor de la constante dieléctrica del medio lo que modifica los valores de A y B presentes en la ecuación de Debye-Hückel (5.2).

De acuerdo a las reglas de la IUPAC [27], el valor del producto  $a_o B$  es asignado a la temperatura adecuada según la convención de Bates-Guggenheim [25] en términos de:

$$(a_o B)_r = 1.5 * \left[ \frac{\epsilon^w \rho^s}{\epsilon^s \rho^w} \right]^{1/2} \quad (5.6)$$

En donde los superíndices W y S se refieren al agua pura y al disolvente,  $\epsilon$  es el valor de la constante dieléctrica, y  $\rho$  es la densidad.

Considerando estos cambios, se puede volver a escribir la expresión formal para  $pa_H$  de una disolución no acuosa, pero ahora se expresa como  $pa_H^*$  con asterisco y el subíndice s en los símbolos de potencial y coeficiente de actividad.

$$pa_H^* = \frac{E - E^o}{0.05916} + \log m_{Cl} + \log_S \gamma_{Cl} \quad (5.7)$$

donde  $a_H^* = m_{HS} \gamma_H$

## 5.DETERMINACIÓN DEL pH

El nuevo coeficiente de actividad también se acerca a la unidad a dilución infinita como es el caso de soluciones acuosas. De esta forma se podría determinar el  $pH^*$  en diversos disolventes o mezclas de disolventes, lo que conduce a tantas escalas de  $pH$  como disolventes existen, el problema es que estas escalas no están relacionadas entre sí, porque el coeficiente de actividad tiene estados de referencia diferentes.

Una aproximación para hacer que todas las escalas de  $pH$  tengan un denominador común es estimar en tales medios el coeficiente de actividad de los iones hidronio  ${}_m\gamma_H$ , en los disolventes. Definiendo que:

$$pa_H = pa_H^* - \log {}_m\gamma_H \quad (5.8)$$

La ecuación 5.8 indica que cuando los valores de  $\log {}_m\gamma_H$  se conocen para un medio dado los valores numéricos de  $pa_H^*$  puede ser expresados en una escala acuosa de  $pa_H$ .

Otra aproximación es usar el valor de  $E^0$  del electrodo de Ag/AgCl en medio acuoso, cuando se determinan los potenciales del electrodo de Ag/AgCl en un medio no acuoso.

La ecuación (5.7) asume la forma de la siguiente ecuación:

$$pa_H = \frac{E - {}_wE^0}{0.05916} + \log m_{Cl} + \log {}_s\gamma_{Cl} + \log {}_m\gamma_{Cl} \quad (5.9)$$

Donde  $pa_H$  hace referencia al medio acuoso estándar, en el cual se considera que todos los coeficientes de actividad son igual a la unidad a dilución infinita en agua, de manera tal que si en el medio no acuoso se tiende a dilución infinita, el valor de  ${}_s\gamma_{Cl}$  tiende a la unidad, pero el efecto del medio  ${}_m\gamma_{Cl}$  persiste; es decir que si el valor numérico de éste se conociera, sería posible expresar el valor de  $pa_H$  medido en un medio no acuoso en una escala de medio acuoso.

## 5.DETERMINACIÓN DEL pH

Sin embargo, Bates, Pavo y Robinson [25] han demostrado que se puede hacer una interpretación de los datos de pH en medio no acuoso sin el conocimiento del efecto del medio para el intervalo completo de mezclas agua-etanol.

En el estudio mencionado, las mediciones del pH operacional con electrodos de vidrio y de calomel previamente estandarizados con soluciones amortiguadoras acuosas y el potencial de la celda de  $H_{2(g)} / Ag / AgCl$  fueron medidas en las mismas soluciones.

A partir de la fem se obtiene los valores de  $p a_H \gamma_{Cl}$  ya que ellos son iguales a la suma de los dos términos de la parte derecha de la ecuación (5.9). La diferencia entre las dos cantidades medidas proporciona la siguiente ecuación:

$$pH - p(a_H \gamma_{Cl}) = \frac{\Delta E_j}{0.05916} + \log_s \gamma_{Cl} + \log_m \gamma_{Cl} \quad (5.10)$$

Después de estimar el efecto salino para el coeficiente de actividad del ión cloruro, ( $\gamma_{Cl}$ ), a partir de la ecuación de Debye-Hückel (5.2), Bates, Pavo y Robinson [25] separaron los términos desconocidos:

$$\frac{\Delta E_j}{0.05916} \text{ y } \log_m \gamma_{Cl} \quad (5.11)$$

a partir de los cuales ellos calcularon la cantidad relacionada:

$$\frac{\Delta E_j}{0.05916} - \log_m \gamma_{Cl} \equiv \delta^* \quad (5.12)$$

Restando la ecuación 5.8 y combinándola con la ecuación 5.5 se tiene que:

$$pH_H^* = pH_{oper} - \delta \quad (5.13)$$

---

\* El cálculo hace uso del hecho de que  $\log_m \gamma_H = \log_m \gamma_{HCl} - \log_m \gamma_{Cl}$ . Los valores de  $\log_m \gamma_{HCl}$  para sistemas  $H_2O$ -Alcohol son conocidos [25]

### **5.DETERMINACIÓN DEL pH**

Para cada medio etanol-agua se han estudiado los valores de  $\delta$ , los cuales como se puede ver en la ecuación, son constantes e independientes del pH; por lo que la interpretación de los valores operacionales de pH a partir de la ecuación (5.13) es posible.

En el presente estudio la determinación de  $pK_a$  se realizó en mezclas etanol-agua empleando un electrodo de vidrio comúnmente utilizado en medio acuoso, por lo que los valores de  $\delta$  utilizados para hacer la corrección del pH se encuentran reportados en el apéndice C.

## 6 DETERMINACIÓN DE $pK_a$

Para determinar las constantes de disociación se han utilizado varias técnicas como lo son la potenciometría y la espectrofotometría. Cuando en un compuesto se presentan grupos cromóforos se puede utilizar la espectrofotometría. Esta técnica es rápida, relativamente económica y sencilla; además tiene la ventaja de proporcionar valores de  $pK_a$  más precisos aún a valores extremos de pH.

Otra de las ventajas de este método es que tiene una gran aplicación para una gran variedad de especies inorgánicas y orgánicas que absorben en las longitudes de onda de la región ultravioleta y visible, y por ello, son susceptibles de cuantificación. Además, muchas especies no absorbentes pueden analizarse después de ser convertidas en especies absorbentes mediante una reacción de complejación con un reactivo cromogénico como es el caso de algunos metales como las tierras raras [3].

El método espectrofotométrico se basa en la determinación de los espectros de absorción debidos a la protonación y desprotonación de las formas ácida y básica de los compuestos en estudio. Las aplicaciones de los métodos de absorción cuantitativos son numerosas, y favorecen a cualquier área en la que se necesite información química cuantitativa.

### 6.1 Fundamentos de Espectrofotometría [9,18].

El término espectrofotometría se refiere a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación, así como las mediciones por separado a una longitud de onda determinada.

## 6. DETERMINACIÓN DE $pK_a$

La luz se hace pasar a través de un monocromador (prisma, red de difracción o incluso un filtro) para seleccionar una longitud de onda. La luz de una sola longitud se llama monocromática y tiene una potencia radiante  $P_0$  que incide en una muestra de longitud  $b$ . La potencia radiante que emerge al lado opuesto de la muestra es  $P$ . Como la muestra puede haber absorbido algo de luz  $0 < P < P_0$ .

La transmitancia  $T$ , se define como la fracción de luz incidente que pasa a través de la muestra.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (6.1)$$

La absorbancia se define como

$$A = -\log T \quad (6.2)$$

La absorbancia es importante porque es directamente proporcional a la concentración,  $C$ , de la especie que absorbe la luz en la muestra.

$$A = \epsilon b C \quad (6.3)$$

La ecuación anterior es el fundamento de la espectrofotometría, llamada ley de Lambert-Beer, conocida también como Ley de Beer. La absorbancia es adimensional, en ocasiones se utilizan "unidades de absorbancia". La concentración de la muestra  $C$  está dada en unidades de mol / l (M). El camino óptico  $b$  se expresa en centímetros. La cantidad  $\epsilon$  se llama absorptividad molar y tiene unidades de  $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y es la característica de una sustancia que nos dice cuánta luz se absorbe a una longitud de onda determinada.

La absorbancia de una solución a una longitud de onda dada es la suma de las absorbancias de cada una de las especies en la solución a esta longitud de onda, es decir la absorbancia es aditiva.

$$A_T = A_1 + A_2 \quad (6.4)$$

## 6. DETERMINACIÓN DE $pK_a$

Un espectro de absorción es un gráfico que muestra la variación de la  $A$  al variar la longitud de onda. Algunas variables comunes que influyen en el espectro de absorción en una sustancia son: la naturaleza del disolvente, el  $pH$  de la solución, la temperatura, la concentración elevada de electrolitos y la presencia de sustancias que interfieren.

### 6.2 Equilibrio químico y punto isobéptico

Con frecuencia una especie absorbente  $HL$  se transforma en otra especie absorbente  $L^-$  en el transcurso de una reacción química. Si los espectros de los componentes puros  $HL$  y  $L^-$  se cruzan en cierta longitud de onda, cualquier espectro registrado durante esa reacción química pasará por ese punto llamado punto isobéptico; es decir, el coeficiente molar de las especies involucradas tiene el mismo valor [18]. En el capítulo 8 se muestran los espectros del CFF en donde se observa la formación de un punto isobéptico.

El punto isobéptico aparece cuando un equilibrio simple y definido entre dos especies tiene lugar en solución, y puede ser dependiente del  $pH$ , de la concentración del componente en la reacción, de la composición del disolvente, etc. Los equilibrios ácido-base, tautoméricos, de complejación y de agregación, pueden ponerse en evidencia al aparecer un punto isobéptico.

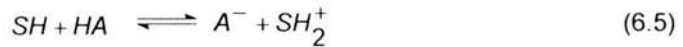
Por tanto, la observación de al menos un punto isobéptico, es una evidencia experimental de la existencia de un equilibrio químico.

### 6.3 Determinación espectrofotométrica de las constantes de acidez

Las constantes de disociación  $K_a$ , son una medición fisicoquímica que describe el grado de ionización de grupos funcionales con respecto al  $pH$ .

La constante de disociación de un compuesto orgánico puede determinarse en disolventes y puede ser descrito como sigue.

## 6.DETERMINACIÓN DE $pK_a$



En donde  $SH_2^+$  denota al protón solvatado,  $HA$  y  $A^-$  se refieren a la forma ácida y básica del compuesto, respectivamente.

Los valores de  $pK_a$  dependen de la composición y de las propiedades de los disolventes en la esfera de solvatación por lo que son muy sensibles a la solvatación preferencial, que es atribuida al exceso o la deficiencia de uno de los disolventes [10].

Recientemente en química analítica se han utilizado mezclas de disolventes para la determinación del valor de  $pK_a$  de compuestos débilmente o insolubles en agua.

Las mezclas etanol agua han sido las más utilizadas con este fin, por tener mayor habilidad para disolver compuestos covalentes que el agua pura, además de poseer una alta constante dieléctrica o permitividad relativa y una mayor solvatación.

Los equilibrios iónicos en mezclas de disolventes son mucho más complejos que en disolventes puros. En un simple caso de equilibrio de autoprotólisis se pueden presentar cuatro diferentes tipos de procesos de transferencia de protón que también se pueden presentar en mezcla de disolventes [28].

La constante de disociación aparente,  $p_sK_a$ , en el medio puede calcularse mediante la ecuación [15]:

$$p_sK_a = p[SH_2^+] + \log \frac{A - A_{A^-}}{A_{HA} - A} \quad (6.6)$$



## 6. DETERMINACIÓN DE $pK_a$

En donde  $A_{A^-}$  es la absorbancia de la especie ionizada en un ambiente básico;  $A_{HA}$  es la absorbancia de la especie ácida en un ambiente ácido;  $A$  es la absorbancia de la mezcla ( $HA + A^-$ ) en valores de pH intermedios.

Para determinar el valor de  $p_sK_a$  a partir de datos espectrofotométricos, es necesario determinar la relación  $\log \frac{A - A_{A^-}}{A_{HA} - A}$  a diferentes longitudes de onda, tales que, las especies ácida y básica se encuentren lejanas una de la otra.

Los valores de  $A_{HA}$  y  $A_{A^-}$  son determinados espectrofotométricamente y la concentración del protón solvatado en la mezcla de disolventes,  $SH_2^+$  puede determinarse mediante potenciometría.

Los espectros electrónicos son fáciles de medir con alta precisión y a baja concentración y en la actualidad se han desarrollado varios programas computacionales para la determinación del número de especies y el valor de constante de estabilidad a partir de estos datos [29].

### 6.4 Limitaciones del método espectrofotométrico [9,31]

En algunas ocasiones se presentan limitaciones propias de la ley de Beer, y otras veces surgen de los cambios químicos o de la forma en que se realizan las medidas de absorbancia y se conocen como desviaciones químicas e instrumentales respectivamente.

Una limitación propia sería que la ley de Beer describe en forma correcta el comportamiento de absorción de un medio que contiene concentraciones de analito relativamente bajas, a concentraciones altas se tienen desviaciones de la linealidad entre la absorbancia y la concentración.

Las desviaciones químicas se presentan cuando un analito se disocia, asocia o reacciona con un disolvente para dar lugar a un producto con un espectro de absorción diferente al del analito, esto provoca que se pierda la linealidad entre la absorbancia y la concentración.

## 6.DETERMINACIÓN DE $pK_a$

Las desviaciones instrumentales a menudo son provocadas por radiaciones dispersas o parásitas, resultado de las dispersiones y reflexiones en varias superficies internas. Este tipo de radiaciones también provoca que se pierda la linealidad entre la absorbancia y la concentración.

### 6.5 Programas computacionales para la determinación del $pK_a$ [29].

Antes de asumir cualquier intento por cuantificar el  $pK_a$ , se debe de asumir un modelo químico que represente el sistema, por lo que se requiere determinar el número y naturaleza de las especies en solución.

La forma de procesar los datos espectrofotométricos depende de la complejidad del sistema. Para sistemas sencillos se pueden utilizar métodos gráficos tradicionales, variaciones continuas y relaciones molares. En el caso de sistemas más complicados el tratamiento de datos requiere la aplicación de métodos gráficos más desarrollados o bien de métodos computacionales.

Para el cálculo de constantes de estabilidad, así como para determinar el número de especies presentes en solución, han sido publicados varios programas en los que es posible proponer varios modelos de equilibrio a partir de datos experimentales. Los resultados obtenidos por medio de estos programas son de alta precisión y pueden ser evaluados mediante parámetros estadísticos, como son la desviación estándar y la suma de cuadrados.

En el presente trabajo, para el refinamiento de los valores de las constantes de estabilidad se utilizó el programa SQUAD [29] y para determinar del número de especies absorbentes se utilizó el programa TRIANG [29].

### 6.5.1 SQUAD

SQUAD (Stability QUotients from Absorbance Data) es un programa computacional creado por Legget [30] y escrito en lenguaje FORTRAN, diseñado para refinar las constantes de estabilidad a partir de un modelo de equilibrio propuesto. Los datos alimentados son los valores de absorbancia obtenidos de una serie de soluciones de distinta composición química a diferentes longitudes de onda.

El modelo considera especies del tipo  $M_m M_l H_j L_i L_q$ . Donde:  $0 \leq m, l, j, i, q$ , y  $j$  es positiva (para protones), negativa (para hidróxido) o cero. Por lo que el mismo programa puede ser utilizado para el estudio de equilibrios ácido-base o complejos.

El refinamiento de las constantes se realiza por medio de una minimización de la suma de los residuos de absorbancia cuadráticos (mínimos cuadrados) empleando el algoritmo de Gauss-Newton.

$$U = \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^{NW} (A_{i,k}^T - A_{i,k}^E)^2$$

Donde:

I= Todas las soluciones

NW= todas las longitudes de onda.

$A_{i,k}^T$  = Absorbancia calculada por SQUAD en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.

$A_{i,k}^E$  = Absorbancia experimental en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.

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

Para conocer los valores de absorbancia se necesita resolver la ecuación de Beer, SQUAD propone los coeficientes de absortividad molar por especie y

## 6.DETERMINACIÓN DE $pK_a$

determina la concentración de cada una empleando el algoritmo de Newton-Raphson.

El programa converge si la diferencia en la minimización de un ciclo iterativo a otro a otro es menor a 0.001.

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

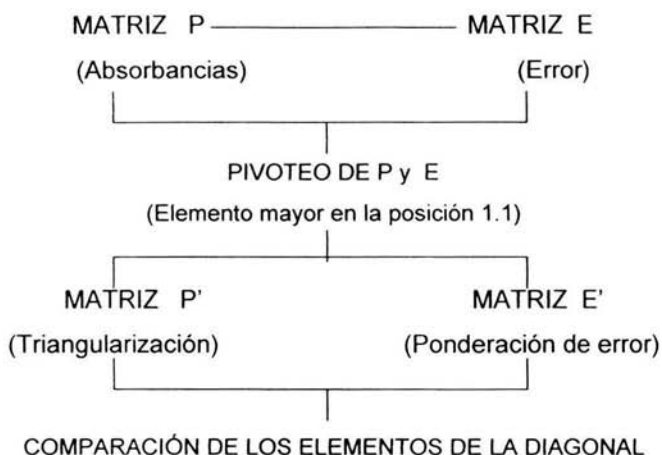
- Parámetro de correlación (matriz). Es una medida de independencia de dos variables, determina la asociación entre ellas, su valor va de cero a uno
- La desviación estándar sobre los datos de absorbancia y de las constantes. Indica la validez del modelo químico propuesto.
- La desviación estándar por espectro.
- La desviación estándar sobre los coeficientes de absortividad molar.

### 6.5.2 TRIANG

TRIANG es un programa escrito en lenguaje FORTRAN y es utilizado para la estimación del número de especies capaces de absorber 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 ( $\Delta T$ ).

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 que la Ley de Beer y la Ley de aditividad se cumplen.

## 6.DETERMINACIÓN DE $pK_a$



**Figura 6.1. Algoritmo utilizado por TRIANG.**

TRIANG calcula los elementos de una matriz error, considerando el valor de  $\Delta T$ , la ecuación del error en absorbancia y la teoría de la propagación del error. Al comparar las diagonales, verifica si el elemento  $E'_{j,j}$  de la matriz del error multiplicada por tres es menor que el elemento  $P'_{j,j}$  de la matriz de absorbancias, entonces se concluye que este elemento es diferente de cero. En caso contrario se concluye que ese elemento es igual a cero. El número de especies que absorben en el sistema se estima como la suma de los elementos  $P'_{j,j}$  diferentes de cero. El error en las lecturas de transmitancia ( $\Delta T$ ) es igual a:

$$\Delta T = [\text{Error}^2_{\text{instrumental}} + \text{Error}^2_{\text{volumétrico}}]^{1/2} \quad (6.7)$$

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

El error volumétrico está asociado fundamentalmente al material utilizado en el experimento para la manipulación y medición de líquidos. Se debe tener cuidado en este valor de  $\Delta T$ , ya que debe encontrarse en el intervalo de  $0.003 \leq \Delta T \leq 0.010$ ; y considerar que la información obtenida a través de TRIANG no es concluyente.

### 6.6 Extrapolación del $pK_a$ en medio acuoso [1,2].

La extrapolación de las constantes de disociación en medio acuoso es importante en la manufacturación de productos químicos, el manejo de sustancias tóxicas (conforme al impacto ambiental), en la industria farmacéutica, etc. Por ejemplo en esta última es vital para comprender la farmacocinética y farmacodinámica de nuevas sustancias.

Los métodos de extrapolación para obtener el valor de  $pK_a$  en medio acuoso, relacionan los valores experimentales de  $p_sK_a$  obtenidos en mezclas semiacuosas con parámetros físicos de cada medio. Las relaciones resultantes requieren ser lineales con el fin que la extrapolación resulte lo más adecuada posible.

Para este azocompuesto se determinó la constante de acidez mediante la extrapolación de Yasuda-Shedlovsky, a partir de los valores de  $p_sK_a$  en las diferentes mezclas etanol-agua; y también se realizó mediante una regresión multiparamétrica.

#### 6.6.1 Extrapolación de Yasuda – Shedlovsky.

Yasuda y Shedlovsky [8,26] basados en el modelo electrostático de Born y la teoría de asociación de iones de Bjerrum derivaron independientemente una correlación en donde al graficar  $p_sK_a + \log [H_2O]$  versus  $A + B(1/\epsilon)100$  produce una línea recta, donde  $[H_2O]$  denota la concentración del agua y  $\epsilon$  es el valor de la constante dieléctrica de la mezcla. Los términos A y B representan la ordenada al origen y la pendiente respectivamente.

Recientemente se ha demostrado, que cuando se utilizan mezclas semiacuosas en donde la constante dieléctrica de la mezcla es superior a 50, la extrapolación en agua pura es lineal y conduce a valores de  $pK_a$  relativamente correctos.

## 6.DETERMINACIÓN DE $pK_a$

Por ejemplo, un estudio para la determinación del  $pK_a$  del antiinflamatorio nimesulida en mezclas metanol-agua realizado por Fallavena-Schapoval [17], reporta un valor de  $pK_a$  acuoso obtenido mediante la extrapolación de Yasuda – Shedlovsky de 6.46 comparado con el reportado en la literatura de 6.5. Por otro lado Avdeef y colaboradores [2] también reportan para la Quinina un valor de  $pK_a$  de  $4.33 \pm 0.01$  extrapolado mediante el mismo método utilizando mezclas etanol-agua y finalmente lo comparan con el reportado en la literatura de 4.4.

Por tanto, se puede concluir que al utilizar el método propuesto por Yasuda – Shedlovsky [8,26], sí es posible determinar un valor de  $pK_a$  de manera confiable para el 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol.

### 6.6.2 Extrapolación de $pK_a$ mediante regresión multiparamétrica.

Kamlet y Taft propusieron el parámetro  $B_{KT}$  (o parámetro  $\beta$ ) como una medida de la basicidad de Lewis de un medio dado. En otras palabras,  $B_{KT}$  es una medida combinada de dipolaridad/polarizabilidad y de la capacidad aceptora del puente de hidrógeno del disolvente (HBA). Este parámetro se utilizó en el presente estudio para estimar el valor de  $pK_a$  del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol mediante extrapolación.

Para realizar la extrapolación de las constantes de acidez del CFF a medio acuoso se utilizó la siguiente ecuación.

$$p_s K_a = a + b \left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) + 100 + c B_{KT} \quad 6.8$$

En donde  $\left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right)$  es el término Kirwood y toma en cuenta las interacciones electrostáticas.

## 7. DISEÑO EXPERIMENTAL

### 7. Diseño Experimental.

Para la determinación de las constantes de acidez se utilizaron el equipo y disoluciones siguientes:

#### 7.1 Equipo y reactivos.

Espectrofotómetro UV/ Vis Perkin-Elmer. Lamda 18.

pH-metro Mettler -Toledo (Mp-230).

Balanza analítica Mettler- Toledo (AB204).

Electrodo combinado para pH (INLAB420).

Baño con termostato Polyscience.

#### Reactivos:

Alcohol etílico absoluto.

Ácido clorhídrico concentrado destilado isotérmicamente.

Agua destilada y desionizada.

Cloruro de sodio.

Hidróxido de sodio al 98.5%.

Nitrito de sodio al 100%.

2-(*p*-clorofenilazo)-4-fenilfenol(CFF).

Para el experimento se partió de una solución básica del 2-(*p*-clorofenilazo)-4-fenilfenol  $4.081 \times 10^{-5}$  (de color anaranjado) dentro de una celda y se le adicionó una solución ácida de la igual concentración (de color amarillo translucido) de esta manera se mantuvo la fuerza iónica constante e igual a 0.05 durante todo el experimento (apéndice CIII). También se mantuvo una temperatura de 25 °C dentro de la celda utilizando un baño con termostato y se utilizó atmósfera de nitrógeno constante en durante todas las lecturas realizadas.



## **7. DISEÑO EXPERIMENTAL**

Los espectros se trazaron a un intervalo de longitud de onda de 270 a 600nm en todas las diferentes mezclas etanol-agua utilizadas en este experimento. Los espectros se muestran en el siguiente capítulo.

### **7.2 Caracterización.**

La estructura del CFF se determinó empleando diversas técnicas espectroscópicas como la absorción infrarroja, espectrometría de masas de impacto electrónico y alta resolución, así como diversos experimentos de la resonancia magnética nuclear:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , APT, NOESY / H-H y HETCOR / C-H. Asimismo, se determinó su punto de fusión.

En el presente trabajo el espectro de absorción de IR se determinó en un espectrómetro Nicolet FT-5Sx utilizando la técnica en pastilla (KBr). La espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro JEOL JMS AX 505 HA mediante la técnica de impacto electrónico (EMIE) Los diferentes experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) fueron realizados en un espectrómetro Varian Gemini a 300 y 75 MHz por los núcleos de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  respectivamente utilizando TMS como referencia interna. A su vez el punto de fusión se determinó en un equipo Fisher-Johns, y no fue corregido.

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se presentan y discuten los datos físicos y espectroscópicos que permitieron caracterizar al 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol.

#### 8.1 Caracterización del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol.

El CFF es un sólido de aspecto cristalino y rojo oscuro; punto de fusión: 150-152°C.; análisis elemental 69.61% C, 4.39% H, 8.98% N, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>OCl; composición elemental determinada por espectrometría de masas de alta resolución FAB<sup>+</sup> C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>OCl m/z 308.0727 (estimado 308.0716, error en ppm +3.4); IR cm<sup>-1</sup> (KBr): 3066.3 y 3035.24 (O-H...N), 1614.15 (N=N), 1593.52 (C=C), Espectro 1; (70 eV) m/z (%ar): 310 (33) [M+2]<sup>+</sup>, 308 (100) M<sup>+</sup>, 280 (9) [M-28]<sup>+</sup>, 197 (27) [M-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl]<sup>+</sup>, 169 (25) [M-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-28]<sup>+</sup>, 139.5 (16) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> Espectro 2. Espectro RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) CDCl<sub>3</sub> δ ppm: 12.63 (s, 1H, OH), 8.17 (d, 1H, H-3, J<sub>m</sub>=2.4 Hz), 7.83 (dd, 2H, H-2'', 6'', J<sub>o</sub>=9 Hz), 7.63 (dd, 2H, H-2', 6', J<sub>o</sub>=7.5 Hz y J<sub>m</sub>), 7.61 (dd, 1H, H-5, J<sub>o</sub>=8.7 Hz y J<sub>m</sub>=2.4 Hz), 7.49 (d, 2H, H-3'', 5'', J<sub>o</sub>=9 Hz), 7.45 (d/d, 2H, H-3', 5', J<sub>o</sub>=7.5 Hz), 7.34 (mc, 1H, H-4', J<sub>o</sub>=7.5 Hz y J<sub>m</sub>), 7.09 (d, 1H, H-6, J<sub>o</sub>=8.7 Hz) Espectro 3. RMN <sup>13</sup>C (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>/TMS δ ppm: 152.2 (s, 1C, C-1), 149.0 (s, 1C, C-1''), 139.7 (s, 1C, C-1'), 137.3 (s, 1C, C-2), 137.2 (s, 1C, C-4''), 133.4 (s, 1C, C-4), 131.4 (s, 1C, C-5), 128.4 (d, 2C, C-3',5'), 128.0 (s, 1C, C-3), 126.7 (d, 2C, C-2',6'), 126.6 (s, 1C, C-4'), 125.9 (d, 2C, C-3'',5''), 121.5 (d, 2C, C-2'',6''), 118.2 (s, 1C, C-6), Espectro 5. Los espectros referidos se encuentran en el apéndice B.

#### 8.2 Discusión Químico-Espectroscópica

La estructura se determinó empleando diversas técnicas espectroscópicas como la absorción infrarroja, espectrometría de masas de impacto electrónico (EMIE) y alta resolución, así como diversos experimentos de resonancia magnética nuclear: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, APT, NOESY / H-H y HETCOR / C-H.

## **8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **8.2.1 Espectrometría de absorción infrarroja (IR).**

Los datos de IR determinados mediante la técnica de pastilla, utilizando KBr, se observan en el espectro 1. En éste se distinguen las bandas medianamente intensas y finas en  $3066.30$  y  $3035.34\text{ cm}^{-1}$  que fueron asignadas a las vibraciones del enlace O-H...N sugeridos para la molécula en estudio. Además, se observan bandas características en  $1614.15$  y  $1593.52\text{ cm}^{-1}$  asignadas a los sistemas N=N y C=C respectivamente.

### **8.2.2 Espectrometría de masas (EM).**

Los datos de EMIE del compuesto estudiado se muestran en el espectro 2; en éste destaca el fragmento  $m/z$  308.5 con abundancia relativa del 100% asignado inequívocamente al ion molecular, dado que es consistente con el peso molecular esperado, lo cual se valida al correlacionarse con el valor obtenido de 308.0727 una mediante alta resolución.

Asimismo, se determinó la respectiva composición elemental del producto estudiado como  $C_{18}H_{13}N_2OCl$ . A su vez, los picos restantes permitieron sugerir el patrón de fragmentación propuesto y representado en la figura 8.1.

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

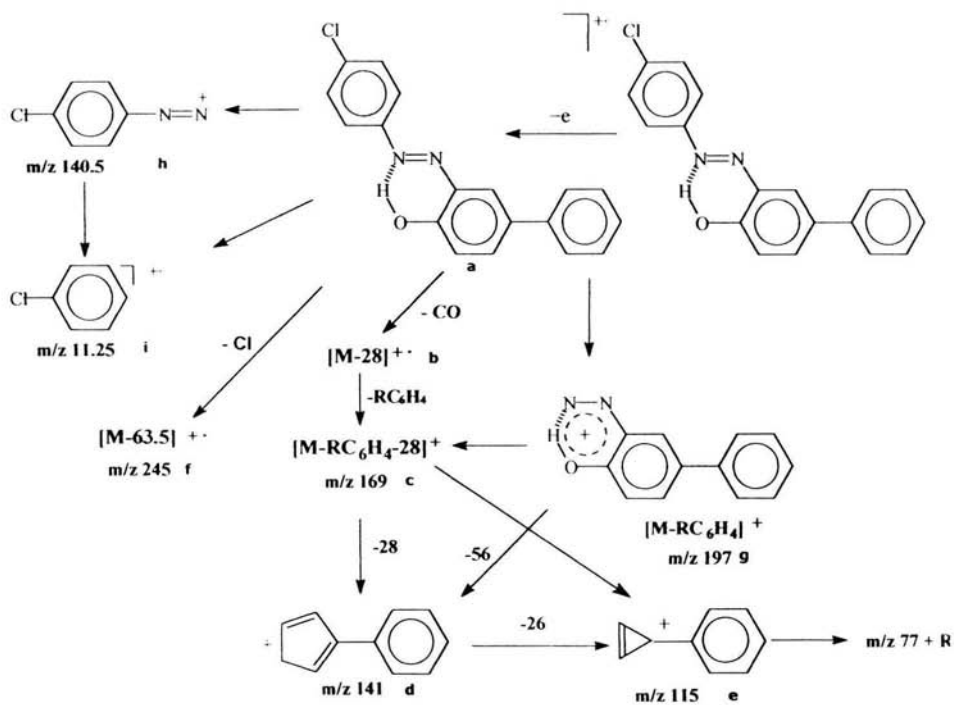


Figura 8.1 Patrón de fragmentación, mediante impacto electrónico, propuesto para el 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.2.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

La espectrometría de resonancia magnética nuclear del  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , pone en evidencia la estructura de la molécula obtenida. Además, mediante HETCOR / C-H se confirmó la conectividad esperada de acuerdo con la estructura propuesta.

Así primeramente se asignaron las señales correspondientes a carbono 13 (espectro 5) apoyándose en el experimento APT (espectro 6) mediante el cual se distinguen los carbonos cuaternarios de los primarios, discriminando a la par las señales que dada su abundancia relativa son indicativas para dos carbonos (129.668, 128.889, 126.603 y 123.466 ppm), de las restantes que presenta un solo carbono.

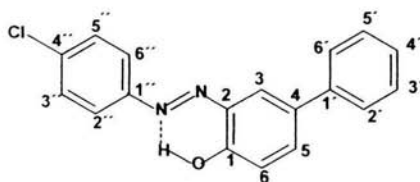


Figura 8.2 Estructura del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol (CFF).

Con respecto a las asignaciones de las señales para los protones se procedió en dos partes. En primera instancia, se propusieron los desplazamientos químicos para H-3, H-5, y H-6 centrados en 8.17, 7.61 y 7.09 respectivamente con base a los argumentos siguientes: la señal en 8.17 es doble con una constante de acoplamiento *meta* ( $2.4 \text{ Hz}$ ) condición única para H-3 acoplada a H-5; el valor de 7.61 ppm se propuso para H-5 ya que ahí se observó una señal dd con acoplamientos *orto* y *para* ( $J_{5,3} = 2.4 \text{ Hz}$  y  $J_{5,6} = 8.7 \text{ Hz}$ ) debida a la interacción con H-6 y H-3 respectivamente. Estas interacciones fueron también comprobados mediante la determinación de los correspondientes efectos nucleares de Overhouse indicados en los datos del experimento NOESY (Espectro 4). Y finalmente, el resto de asignaciones así como la validación del total de ellas se realizaron mediante la serie de correlaciones C/H mostrada en el espectro de resonancia en la versión HETCOR (Espectro 7).

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.3 Características Espectrales

Los espectros de absorción para las formas ácida y básica tienen formas muy similares para las diferentes mezclas de etanol-agua. Ambas formas presentan dos máximos de absorción y tres puntos isobéuticos para un rango de 270 a 600nm y un equilibrio ácido-base.

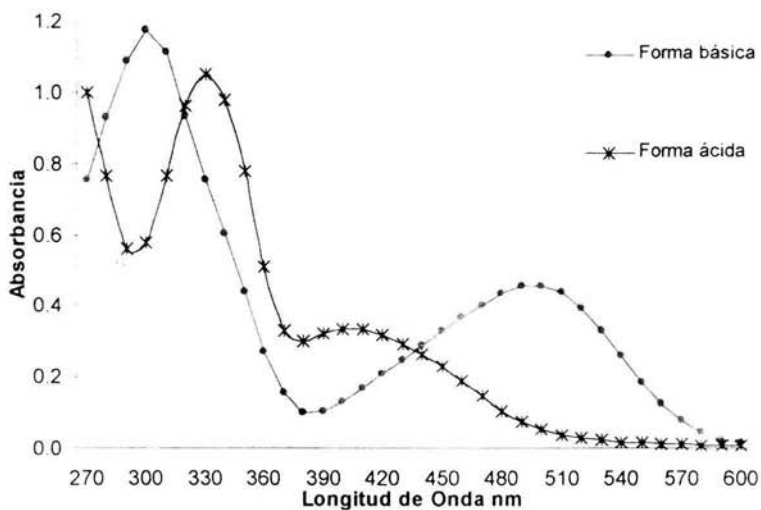


Figura 8.3. Espectros de absorción de la forma ácida y básica del CFF. Sistema al 64% en volumen de etanol  $C_0=4.081 \times 10^{-5} \text{ M}$   $T=25^\circ \text{ C}$   $l=0.05 \text{ M}$ .

### 8.4 Espectros de absorción del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol en mezclas etanol-agua

A continuación se encuentran los espectros del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol en las diferentes mezclas de etanol- agua en un intervalo de 270 a 600nm.

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

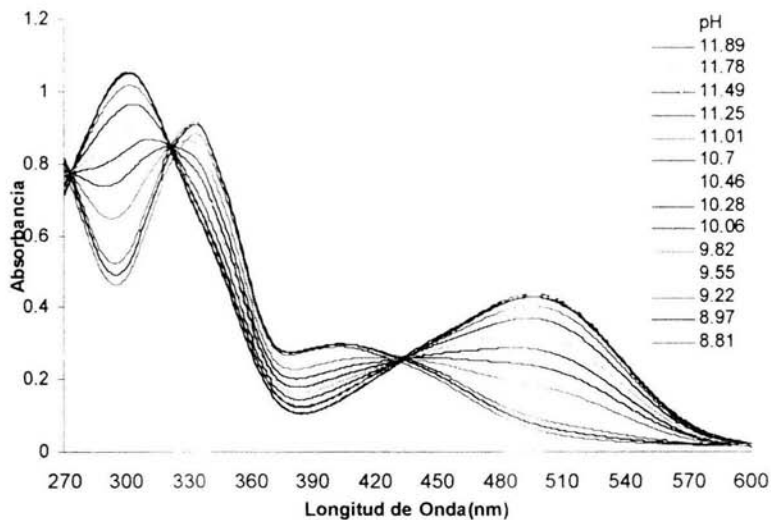


Figura 8.4 Espectro de absorción del CFF en función del pH\*. Sistema 50% en volumen de etanol  $C_0=4.081 \times 10^{-5} \text{ M}$   $T=25^{\circ} \text{ C}$   $I=0.05 \text{ M}$ .

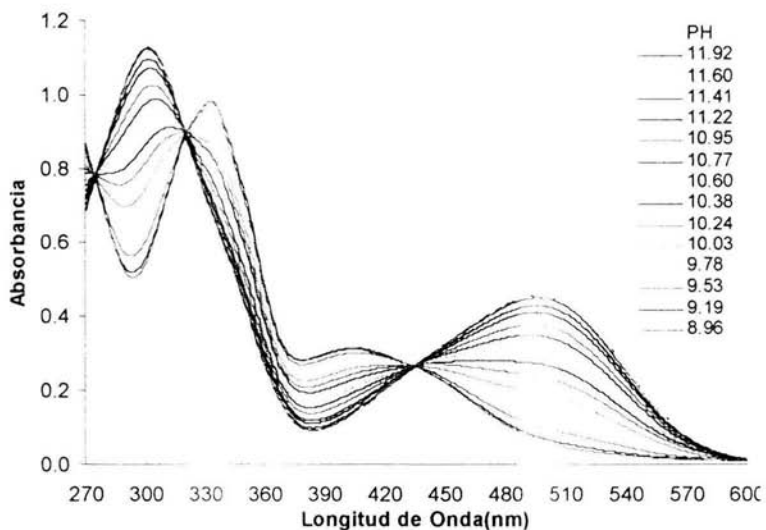


Figura 8.5 Espectro de absorción del CFF en función del pH\*. Sistema 55% en volumen de etanol  $C_0=4.081 \times 10^{-5} \text{ M}$   $T=25^{\circ} \text{ C}$   $I=0.05 \text{ M}$ .

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

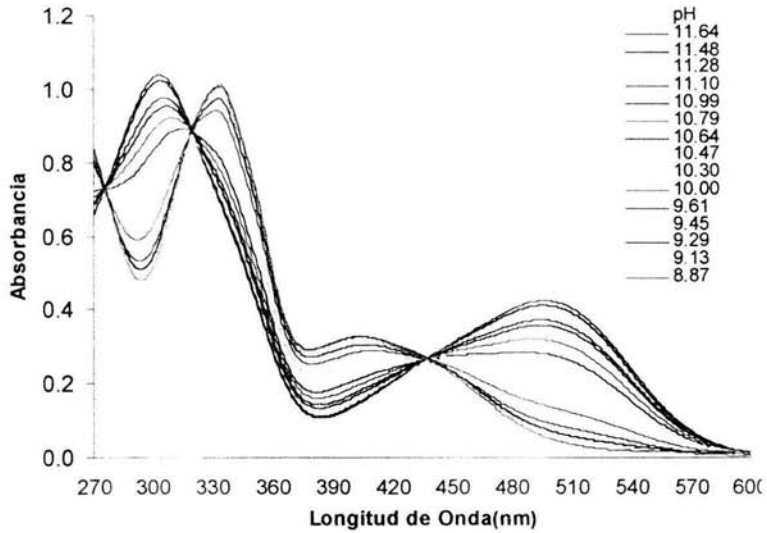


Figura 8.6. Espectro de absorción del CFF en función del pH\*. Sistema 60% en volumen de etanol  $Co=4.081 \times 10^{-5} M$   $T=25^{\circ} C$   $l=0.05M$ .

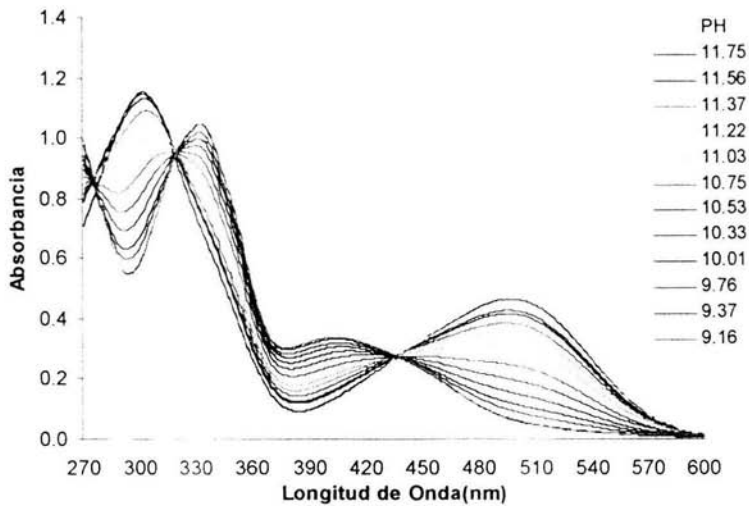


Figura 8.7. Espectro de absorción del CFF en función del pH\*. Sistema 64% en volumen de etanol  $Co=4.081 \times 10^{-5} M$   $T=25^{\circ} C$   $l=0.05M$ .



## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

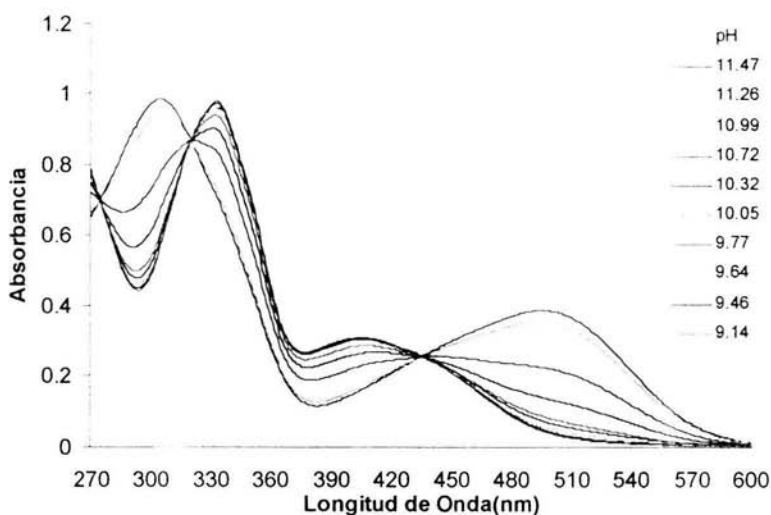


Figura 8.8. Espectro de absorción del CFF en función del pH\*. Sistema 70% en volumen de etanol  $Co=4.081 \times 10^{-5} M$   $T=25^{\circ}C$   $I=0.05M$ .

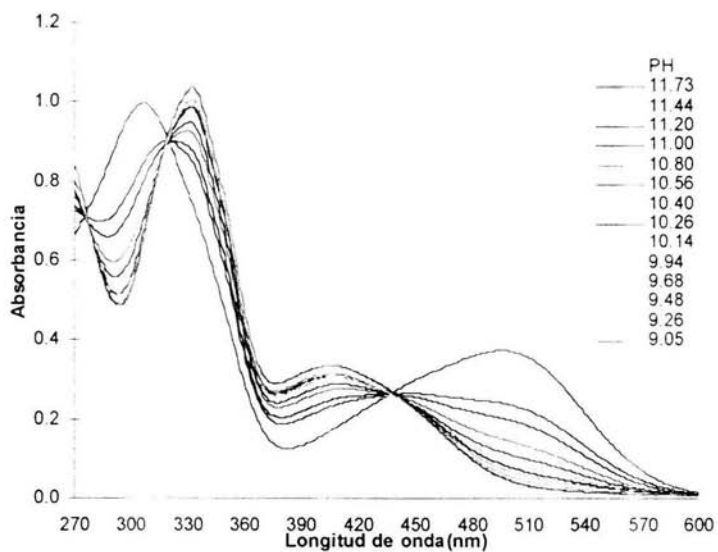
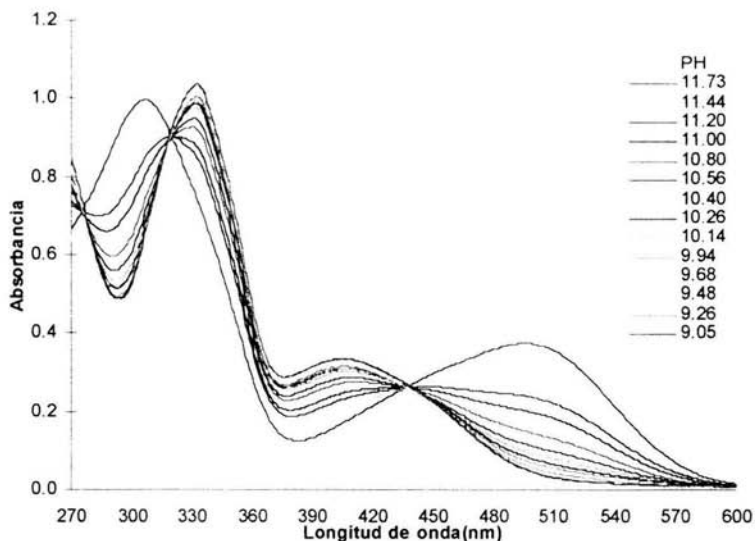


Figura 8.9. Espectro de absorción del CFF en función del pH\*. Sistema 74% en volumen de etanol.  $Co=4.081 \times 10^{-5} M$   $T=25^{\circ}C$   $I=0.05M$ .

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 8.10.** Espectro de absorción del CFF en función del pH\*. Sistema 80% en volumen de etanol  $C_0=4.081 \times 10^{-5} \text{ M}$   $T=25^\circ\text{C}$   $I=0.05\text{M}$ .

En la tabla 8.1 se muestran los máximos de absorción para las formas ácida y básica en los diferentes sistemas.

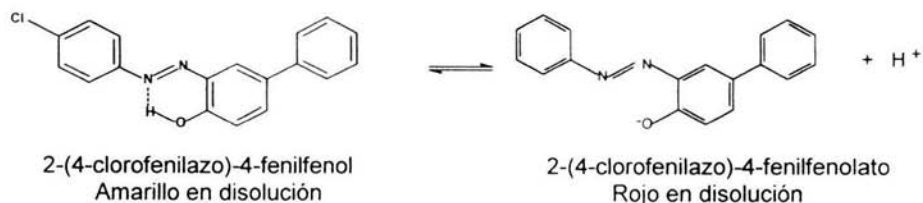
**Tabla 8.1** Longitud máxima de absorción de las especies HL y  $L^-$  para cada sistema

Sistema % volumen de EtOH	Especie Absorbente	$\lambda_{\text{MAX}, 1}$	$\lambda_{\text{MAX}, 2}$
50	$L^-$	495.1	300.5
	HL	402.5	331.2
55	$L^-$	495.5	301.1
	HL	402.9	331.4
60	$L^-$	495.9	301.6
	HL	403.1	331.6
64	$L^-$	496.4	301.9
	HL	403.3	331.9
70	$L^-$	496.8	302.6
	HL	403.8	332.2
74	$L^-$	497.2	303.5
	HL	404.0	332.3
80	$L^-$	497.5	304.0
	HL	404.7	332.5

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla anterior muestra que los valores de las longitudes de onda de los máximos de absorción en general tienden a sufrir un desplazamiento hipsocrómico (hacia menor nivel de energía) al incrementarse la polaridad del medio. Este comportamiento es llamado solvatocromismo negativo y ocurre en moléculas con electrones  $\pi$  cuando en una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , el estado basal tiene un momento dipolar mayor que el estado excitado, ya que la distribución de carga en ambos estados es significativamente diferente [28].

En todos los experimentos se observan en los espectros de absorción tres puntos isobéuticos en el intervalo de longitud de onda de trabajo, de 270 a 600nm, con lo que se de muestra la existencia de un equilibrio ácido base entre las especies protonada y desprotonada del colorante.



**Figura 8.11** Equilibrio de disociación del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol.

En la siguiente tabla se muestran las diferentes longitudes de onda de los puntos isobéuticos.

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 8.2 Longitud de onda de punto isobéptico.

Sistema % en volumen de EtOH	$\lambda_{\text{punto isobéptico 1}}$ (nm)	$\lambda_{\text{punto isobéptico 2}}$ (nm)	$\lambda_{\text{punto isobéptico 3}}$ (nm)
50	273.90	321.83	433.65
55	273.91	320.24	434.12
60	274.02	319.44	435.49
64	274.99	319.64	435.51
70	275.39	318.98	436.13
74	275.55	318.55	436.68
80	275.68	318.90	436.96

### 8.5 Determinación del número de especies absorbentes mediante TRIANG.

Este programa se utilizó para determinación del número de especies absorbentes en los diferentes sistemas realizados durante el experimento.

Con éste fin se alimentaron al programa los valores de absorbancia de los diferentes espectros de absorción en función del  $pH^*$ . Sin embargo, el programa solo acepta un máximo de 24 espectros con 40 valores de absorbancia, entonces los valores de absorbancia fueron alimentados en función de longitud de onda, de 10 en 10nm, de 270 a 600nm. Con este arreglo se evita perder la representatividad del sistema.

Los resultados obtenidos se encuentran en la siguiente tabla.

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.3** Número de especies absorbentes obtenidas a través de TRIANG  
Sistemas a  $C_0 = 4.081 \times 10^{-6} \text{ M}$   $T = 25^\circ \text{C}$   $I = 0.05 \text{ M}$ .

Sistema % en volumen de EtOH	Intervalo de error $\Delta T$	Número de especies absorbentes
50	0.001-0.01	2
55	0.001-0.01	2
60	0.002-0.01	2
64	0.001-0.01	2
70	0.002-0.01	2
74	0.002-0.01	2
80	0.001-0.01	2

Este programa da como resultado que el número de especies absorbentes presentes en cada uno de nuestros sistemas es de 2, es decir, la forma ácida y la forma básica del colorante. De la misma manera, se observa el número máximo de especies absorbentes es de 2, para un amplio intervalo de error en todos los sistemas. Considerando el error estimado en la obtención de los datos experimentales  $\Delta T = 0.006$ , el número de especies absorbentes en todos los sistemas es de 2.

Este número de especies determinado es congruente con lo esperado, ya que solo se observan 2 tipos diferentes de espectros de absorción en todo el intervalo de trabajo de  $\text{pH}^*$  8-12. El equilibrio químico propuesto es ácido-base, por lo que las especies propuestas para este estudio son la ácida y básica.

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.6 Determinación de $p_sK_a$ mediante SQUAD en mezclas etanol-agua.

La determinación de los valores de  $p_sK_a$  se realizó mediante la alimentación al programa SQUAD de los espectros de absorción en función del  $pH^*$  obtenidos en las mezclas etanol-agua de composición variable.

#### 8.6.1 Corrección del $pH_{operacional}$ por $\delta$ .

Para la determinación de los valores del  $p_sK_a$  en medio semiacuoso se utilizó un electrodo de vidrio que es comúnmente usado en medio acuoso, por lo que los valores de  $pH$  deben ser corregidos de la siguiente forma:

$$pa_H^* = pH_{operacional} - \delta$$

Debido a que los valores de  $\delta$  reportados por Popovich [26] para la proporciones etanol:agua difieren con respecto a los de este trabajo, éstos se calcularon mediante interpolaciones a partir de ecuaciones polinomiales. Las ecuaciones y los valores de  $\delta$  utilizados en el presente trabajo se encuentran reportados en el Apéndice C.

#### 8.6.2 Resultados de los $p_sK_a$ determinados por SQUAD.

Como ya se había mencionado, este programa está diseñado para refinar constantes de equilibrio químico propuesto dependiente o no del  $pH$ , el cual utiliza los datos de absorbancia obtenidos experimentalmente; estos valores se alimentaron de 10 en 10 nm junto con el valor de concentración total del sistema, el equilibrio químico ácido base entre el 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol y el 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenolato y un valor de  $\log\beta$ ; a partir de éstos se inició la iteración para así tener el valor final de  $p_sK_a$  para cada sistema.

En la siguiente tabla se muestran los valores de  $p_sK_a$ , la desviación estándar presentada y la suma de cuadrados de la diferencia entre la absorbancia calculada y la experimental (U), para los diferentes sistemas.

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 8.4 Valores obtenidos mediante SQUAD para los diferentes sistemas  
 $C_0=4.081 \times 10^{-5} \text{ M}$   $T=25^\circ\text{C}$   $I=0.05\text{M}$ .

% volumen EtOH sistema	$p_sK_a$	Desviación estándar	U
50	10.1229	$4.4500 \times 10^{-3}$	$8.5357 \times 10^{-3}$
55	10.2945	$2.9194 \times 10^{-3}$	$3.1791 \times 10^{-3}$
60	10.4437	$2.4092 \times 10^{-3}$	$1.9676 \times 10^{-3}$
64	10.5734	$6.7564 \times 10^{-3}$	$2.1683 \times 10^{-3}$
70	10.7881	$3.6529 \times 10^{-3}$	$3.7229 \times 10^{-3}$
74	10.9300	$2.1600 \times 10^{-3}$	$2.2379 \times 10^{-3}$
80	11.2153	$6.3525 \times 10^{-3}$	$2.086 \times 10^{-3}$

En esta tabla se puede observar que el valor de  $p_sK_a$  disminuye al disminuir el porcentaje de etanol, esto se atribuye a que la constante dieléctrica del medio aumenta al reducirse el contenido de etanol en el sistema. El efecto del disolvente sobre el equilibrio de disociación es determinado por las interacciones entre las especies  $H^+$ , HL,  $L^-$ , y la capacidad para aceptar un protón ácido es mayor en el agua que en el etanol.

### 8.7 Simulación de los espectros experimentales del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol

Como se sabe, un buen refinamiento no significa necesariamente que se encontró el modelo químico con el que es posible explicar la información experimental alimentada; es por eso que es importante verificar si con los resultados obtenidos del refinamiento de SQUAD es posible reproducir en forma teórica la información experimental.

La simulación de los espectros es posible dado que en cada refinamiento de SQUAD se obtienen los coeficientes de absorptividad molar para cada una de las especies presentes a los diferentes valores de pH alimentados y a sus longitudes de onda correspondientes.

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De la definición de absorbancia:

$$A = \epsilon b C \quad (8.1)$$

En un equilibrio químico ácido-base que sigue la Ley de Aditividad:

$$A_S^\lambda = A_{HA}^\lambda + A_{A^-}^\lambda \quad (8.2)$$

Entonces la absorbancia se expresa combinando las ecuaciones 8.1 y 8.2:

$$(A_S^\lambda = \epsilon_{HA}^\lambda X_{HA} C_O + \epsilon_{A^-}^\lambda X_{A^-} C_O)_{pH} \quad (8.3)$$

En donde  $A_S^\lambda$  es la absorción total del sistema a una longitud de onda  $\lambda$ ,  $X_{HA}$  es la fracción ácida  $X_{A^-}$  la fracción básica  $A_{HA}^\lambda$  y  $A_{A^-}^\lambda$  son las contribuciones de la forma ácida y básica respectivamente, a la absorción total del sistema. El subíndice pH hace hincapié de que es a un valor de pH constante.

A partir de la ecuación (8.3) se pueden obtener los espectros de las especies individuales y/o de mezclas, y es a partir de ésta que se hace la simulación de los espectros que se muestran en la siguiente figura y en donde también se encuentran graficados los experimentales para tener una comparación.

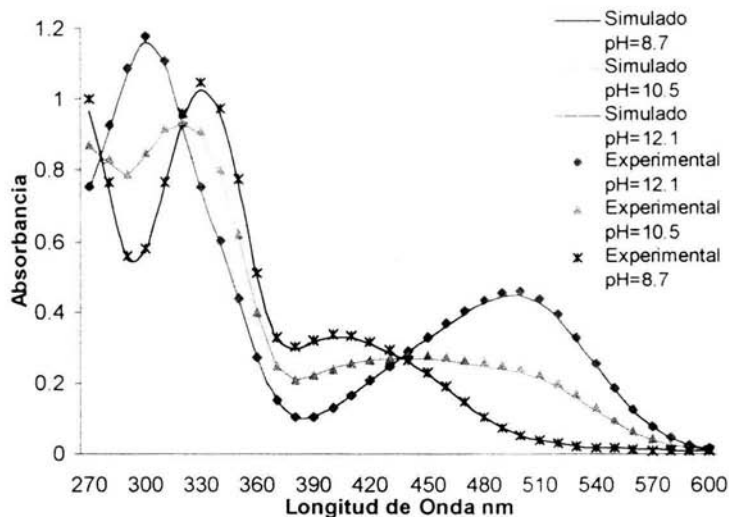


Figura 8.12 Espectros de absorción simulados y experimentales del CFF en función del pH\* para el Sistema al 60% en volumen de etanol.



## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede observar los espectros simulados y los experimentales para el sistema 60% en volumen de etanol, son muy similares por lo que se puede concluir que la información obtenida mediante el programa SQUAD es adecuada para explicar la información experimental. La semejanza entre los espectros simulados y los experimentales de los demás sistemas permite omitir sus figuras.

### 8.8 Diagrama de distribución de especies

Si consideramos el siguiente equilibrio



Donde A es la forma básica y HA la forma ácida, la constante de equilibrio se expresa de la siguiente manera.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (8.5)$$

La concentración del sistema es de  $4.081 \times 10^{-5}$  M y es la suma de la concentración de las formas presentes, la ácida y básica.; entonces:

$$C_0 = C_{HA} + C_A \quad (8.6)$$

La fracción para una especie se define como:

$$X_1 = \frac{C_1}{C_0} \quad (8.7)$$

Y para la especie ácida se define como:

$$X_{HA} = \frac{C_{HA}}{C_0} \quad (8.8)$$

Combinando estas ecuaciones se puede escribir la fracción de las especies en función del pH y de la constante de disociación, la ecuación resultante es

$$X_{HA} = \frac{C_{HA}}{C_{HA} + 10^{(pH-pK_a)} C_{HA}} \quad (8.9)$$

De manera simplificada:

$$X_{HA} = \frac{1}{1 + 10^{(pH-pK_a)}} \quad (8.10)$$

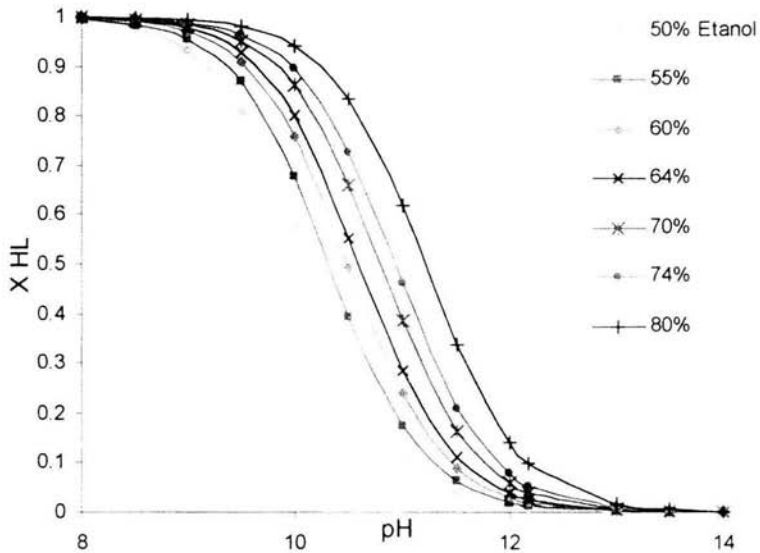
## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Y a partir de la fracción de la especie ácida es posible conocer la de la básica puesto que por definición

$$X_{HA} + X_A = 1 \quad (8.11)$$

A partir de esto y conociendo las constantes de equilibrio se trazan los diagramas de distribución de especies.

La gráfica resultante se encuentra en la siguiente figura:



**Figura 8.13** Fracción de la forma ácida (HA) del CFF en función del pH.  
 $C_o = 4.081 \times 10^{-5} M$   $T = 25^{\circ}C$   $I = 0.05M$ .

Como puede observarse en la gráfica, el intervalo de pH en el cual predomina la especie ácida se incrementa a medida que el porcentaje de etanol también se incrementa.

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.9 Estimación de la constante de acidez del CFF en medio acuoso

En el presente estudio se determinó el valor de la constante de disociación en medio acuoso mediante la extrapolación de  $p_sK_a$  utilizando el método de Yasuda-Shedlovsky. Este método ha sido utilizado ampliamente para la extrapolación de constantes de acidez de fármacos a partir de las constantes obtenidas en distintos medios semiacuosos tales como metanol-agua, etilenglicol-agua, 1,4-Dioxano-agua, etc [2,17].

#### 8.9.1 Extrapolación de Yasuda-Sedlovsky.

En este método se grafica  $p_sK_a + \log [H_2O]$  versus  $A + B(1/\epsilon)100$ . La parte lineal de la función se aprovecha para llevar a cabo la extrapolación en medio acuoso. Se requieren por lo menos 5 puntos y de preferencia aquellos que correspondan a porcentajes ricos agua.

La gráfica resultante se muestra en la siguiente figura:

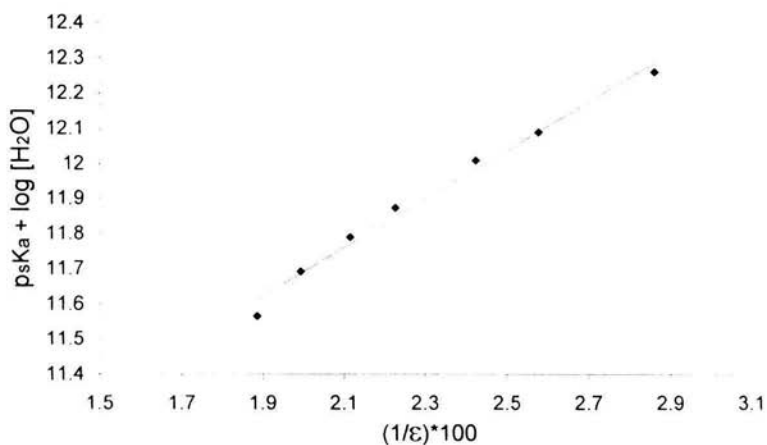


Figura 8.12 Extrapolación de Yasuda-Shedlovsky para el CFF.  
 $C_o=4.081 \times 10^{-5} M$   $T=25^{\circ}C$   $I=0.05M$ .

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la realización de este estudio se consideraron solo 6 puntos en el intervalo de 55 a 80% en volumen de etanol, y es a partir de una regresión lineal de la función  $p_s K_a + \log [H_2 O] = A + B (1/\epsilon) 100$  que se logra obtener la siguiente ecuación:

$$p_s K_a + \log [H_2 O] = 10.4048 + 0.6526 (1/\epsilon)100 \quad (8.12)$$

El valor de  $pK_a$  obtenido es de

$$pK_a = 9.46 \pm 0.083$$

con una  $R^2$  de 0.994.

La ecuación de Yasuda-Shedlovsky es útil, no solo para la extrapolación de las constantes a medio acuoso, sino que también permite predecir los valores de  $p_s K_a$  de mezclas intermedias que no pudieron determinarse experimentalmente haciendo uso de una simple interpolación.

### 8.9.2 Variación Multiparamétrica.

Para realizar la extrapolación de las constantes de acidez del CFF a medio acuoso se utilizó la siguiente ecuación.

$$p_s K_a = a + b \left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) * 100 + cB_{KT} \quad (8.13)$$

El término de Kirkwood-Onsager,  $\left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right)$  toma en cuenta las interacciones electrostáticas, las cuales son el resultado de la constante dieléctrica del medio; el término  $B_{KT}$  es una medida combinada de polaridad/polarizabilidad y de la basicidad o capacidad de aceptar el puente de hidrógeno del disolvente (HBA) o basicidad de Lewis. El término  $a$ , es la cantidad estadística que corresponde al

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

valor de en fase gaseosa o en un disolvente inerte. Los valores de  $b$  y  $c$  son los coeficientes de regresión que describen la sensibilidad de cada propiedad a los diferentes mecanismos de interacción soluto/disolvente.

A partir de una regresión múltiple y utilizando los valores de  $p_sK_a$  se obtiene la siguiente ecuación:

$$p_sK_a = 86.56128 + 1.56559 \left( \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right) 100 - 0.52716 B_{KT} \quad (8.14)$$

Con  $R^2 = 0.99$  y una  $sd = 0.032$ .

En agua pura, los valores de los términos  $\left( \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right) 100 = 49.04822$  y  $B_{KT} = 0.77$ . Estos valores se sustituyen en la ecuación anterior y se obtiene un valor de  $pK_a$  para el CFF en medio acuoso de:

$$pK_a = 9.37$$

Este valor, es del mismo orden de magnitud que el obtenido por el método de extrapolación.

Por otra parte, variación multiparamétrica realizada, tuvo un ajuste óptimo con la combinación de los dos parámetros antes citados y no con otros. Esto nos permite conocer la naturaleza de las interacciones del medio sobre el colorante, ya que las interacciones no específicas fueron medidas por el término de Kirkwood-Onsager y específicas, del tipo base de Lewis, por  $B_{KT}$ . El valor de los coeficientes de regresión  $b$  y  $c$  es una medida de la magnitud de cada tipo de interacción con el disolvente.

## 9. CONCLUSIONES

### 9. CONCLUSIONES

1. Se establecieron las condiciones experimentales adecuadas para la obtención de los datos espectrofotométricos para la determinación de las constantes de acidez del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol en mezclas etanol agua.
2. Se determinaron el número de especies absorbentes y las constantes de acidez mediante los programas computacionales TRIANG y SQUAD respectivamente, a partir de datos espectrofotométricos en mezclas etanol-agua en el intervalo de composición de 50-80 % v/v etanol.
3. Se determinó el valor de la constante de acidez en medio acuoso por extrapolación empleando el método de Yasuda-Shedlovsky y por medio de una regresión multiparamétrica involucrando parámetros de polaridad.

## 10. REFERENCIAS

### 10. REFERENCIAS.

- [1] Avdeef, A., J. E. A. Comer, S. J. Thomson, *Anal. Chem.* **65**, 42 (1993)
- [2] Avdeef, A. K. J. Box, J. E. A. Comer, M. Gilges, M. Hadley, C. Hibbert, W. Patterson, K. Y. Tam., *J. Pharm and Biom Anal*, **20**, 631 (1999).
- [3] Moya, Hernández M. del R. *ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO DEL SISTEMA LANTANO-4-(2-PYRIDILAZO)RESORCINOLEN MEDIO ACUOSO* Tesis de licenciatura., FES-C, UNAM, México, 1994.
- [4] Kirk-Othmer, *Enciclopedia of chemical technology*, Third Edition, vol.6 Jhon Wiley & Sons
- [5] IUPAC *Pure and Applied Chemistry* 2001.
- [6] Fang, W., Zhang Y., You X., *J. Mol. Structure(Theochem)* **334**, 81(1995).
- [7] Yasuda M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **32** (1959) 429.
- [8] Shedlovsky T., in: B. Pesce (Ed), *Electrolytes*, Pergamon, New. York, 1962
- [9] Skoog, Douglas A., *Principios de análisis instrumental*, Mc Gran Hill, 5ª ed., Mex. D.F. 2001.
- [10] Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2ª ed., VCH, N.Y. 1988.
- [11] Reichardt, C., Tadeusz M. Krygowski, Empirical Parameters of Lewis Acidity and Basicity for Aqueous Binary Solvent Mixtures, *Tetrahedron* **4519**, 20 (1985).
- [12] Rived, F., Canals I., E. Bosch, M. Rosés, *Anal. Chim. Acta* **439**, 315(2001).
- [13] Ibañes, G.A., G.M. Escandar, *Polyhedron*, **17**, 4433 (1998).
- [14] Yin, Y., X. Tang, *Dyes and Pigments*, **42**, 173 (1999).
- [15] Yu F. Sasaki, Satomi Kawaguchi, *Mutacion research/genetic toxicology and environmental Mutagenesis*, **529**, 119(2002).
- [16] Fan, J., Shen X., Wang J., *Talanta* **49**, 843(1999).
- [17] Fallavena, B.P., Shapoval E.S., *J. of Pharmaceutics* **158**, 109 (1997).
- [18] Harris, D. C., *Análisis Químico Cuantitativo*, Iberoamérica, Mex. D.F., 1999.
- [19] Fini, A., De María P., Guarnieri A. Varoli L., *J. Of Pharm.Sciences*. **76**, 1 (1987).
- [20] Wade, L.G., *Química Orgánica*, 2ª ed, Prentice-Hall, Mex, D.F. 1999.
- [21] M. Güizado, Tesis de licenciatura, FES-C, UNAM, Méx, 1996.
- [22] Dakiky, M., K. Kanand and M. Khamis, *Dyes and Pigments*, **41**, 199 (1999).

## 10. REFERENCIAS

- [23] M. Dakiky, I. Nemcova., *Dyes and Pigments*. **40**, 141 (1999).
- [24] Iijima, T., E. Jojima, L.Antonov, St. Stoyanov, T. Stoyanova, *Dyes and Pigments*. **37**,81 (1998).
- [25] Bates, R.G., *Determination of pH, Theory and practice*, Wiley, N.Y., 1964.
- [26] Popovych,O., R. P. D. Tomkins, *Nonaqueous Solution Chemistry*, John Wiley and Sons, N.Y, 1981.
- [27] Rondini,S; P.R.Mussini, T. Mussini.,*Pure. Appl.Chem.*, **59**,1549(1987).
- [28] Fonrodona, G. Ráfols C., E. Bosch, M. Rosés, *Anal. Chim. Acta* **335**, 291 (1996).
- [29] Morales, Pérez. A.,*ESTUDIO DE SISTEMAS QUÍMICOS MULTIRREACCIONANTES EN SOLUCIONES ACUOSAS POR METODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS CON EL PROGRAMA SQUAD Y OTROS PROGRAMAS COMPUTACIONALES* Tesis de Maestría, FES-Cuautitlan , UNAM, México, 1993.
- [30] Legget, D.J, W. A. E. McBryde, *Anal Chem.*, **47**, 1065 (1975).
- [31] Seok, Y., Yang K., Kang S. *Anal. Chim. Acta* **306**,351 (1995).
- [32] Wang,S.,S.Shen, H.Xu., *Dyes and Pigments*, **44**,195 (2000).
- [33] J. Barbosa, R. Bergés, I. Toro, V. Sans-Nebot., *Int. J. Pharm.* **149**, 213 (1997).
- [34] Kamlet, M. J., J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft., *J. Org. Chem.* **48**, 2877 (1983).
- [35]Wang,S.,S.Shen,H.Xu, *Dyes and Pigments*, **44**,195 (2000).
- [36] Pérez Caballero Guadalupe, Cassir Khouri M., *Importancia de las tierras raras, Ciencia y desarrollo*, **76**, 27 (1987).



## APÉNDICE A

### AI. SÍNTESIS DEL 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol.

La síntesis de este compuesto se realizó mediante una reacción de diazoción de una amina aromática primaria con ácido nitroso, seguida de una reacción de copulación para la formación de una sal de diazonio con un nucleófilo.

A continuación se presentan los detalles la síntesis:

#### Reactivos :

*p*-Fenilfenol  
4-cloro anilina.  
NaNO<sub>2</sub> pureza 100%  
HCl<sub>con.</sub>  
NaOH al 10%  
Agua destilada

#### Disolución de los reactivos:

- Disolución de nitrito de sodio:

Se disuelve 1 equivalente de NaNO<sub>2</sub> (99% pureza) en 5 mL de agua destilada en hielo y se agrega poco a poco 1.5 mL de HCl concentrado de forma que se evite la formación de humos cafés, la solución es de color azul claro.

- Disolución de 4-cloroanilina

Se coloca un equivalente de 4-cloroanilina en 5 mL de agua destilada y se le agrega poco a poco 6 mL de HCl concentrado, agitando hasta la obtener una suspensión homogénea.

- Disolución de *p*-fenilfenol:

Se coloca 1 equivalente de *p*-fenilfenol en 5 mL de agua destilada, se adiciona poco a poco 17 mL de NaOH al 10% y se agita hasta conseguir una suspensión homogénea.

## APÉNDICE A

### Formación de la sal de diazonio

La disolución de 4-cloroanilina se agrega poco a poco al  $\text{NaNO}_2$ , manteniendo una temperatura en el intervalo de  $3-4^\circ\text{C}$  mediante un baño de hielo y agitando la mezcla de reacción utilizando un agitador magnético. Una vez terminada la adición, se mantiene por 30 minutos más la agitación.

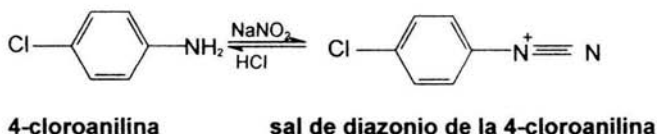
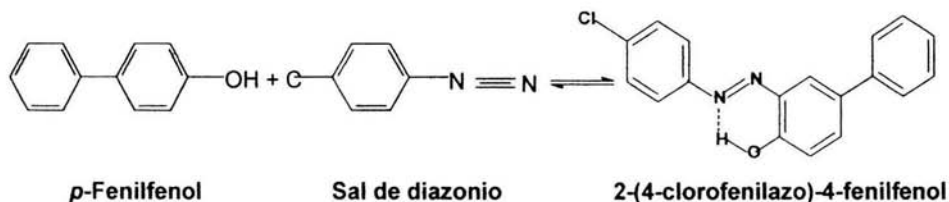


Figura A.1 Formación de sal de diazonio

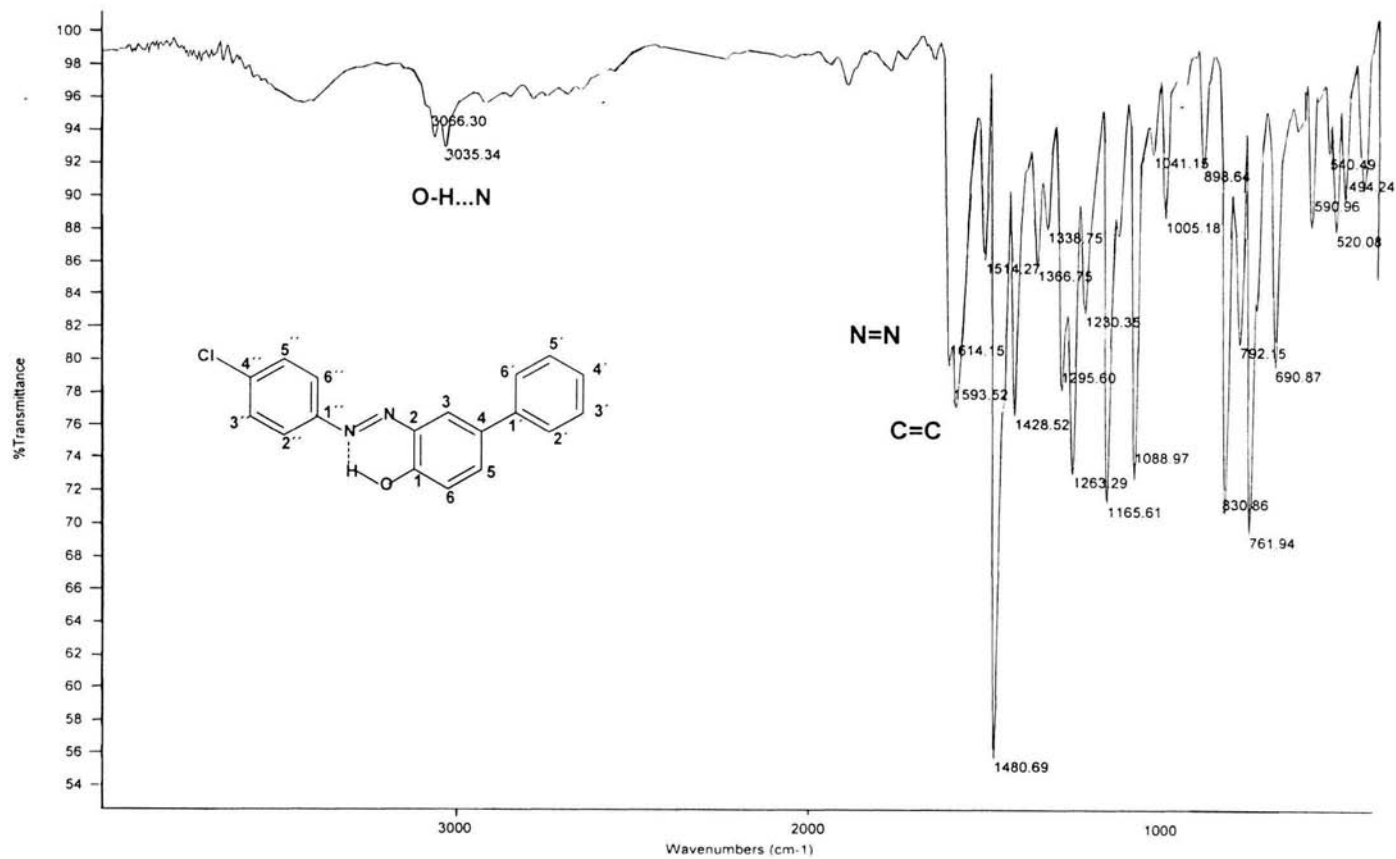
### Reacción de copulación

Con el propósito de obtener un mayor rendimiento del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol, la sal de diazonio se agrega a la solución del 4-fenilfenol y no al contrario. Se tiene que tener cuidado de mantener la temperatura entre  $5-10^\circ\text{C}$  y tener la mezcla en agitación durante 30 minutos. Finalmente el producto se filtra con vacío en un embudo Büchner.

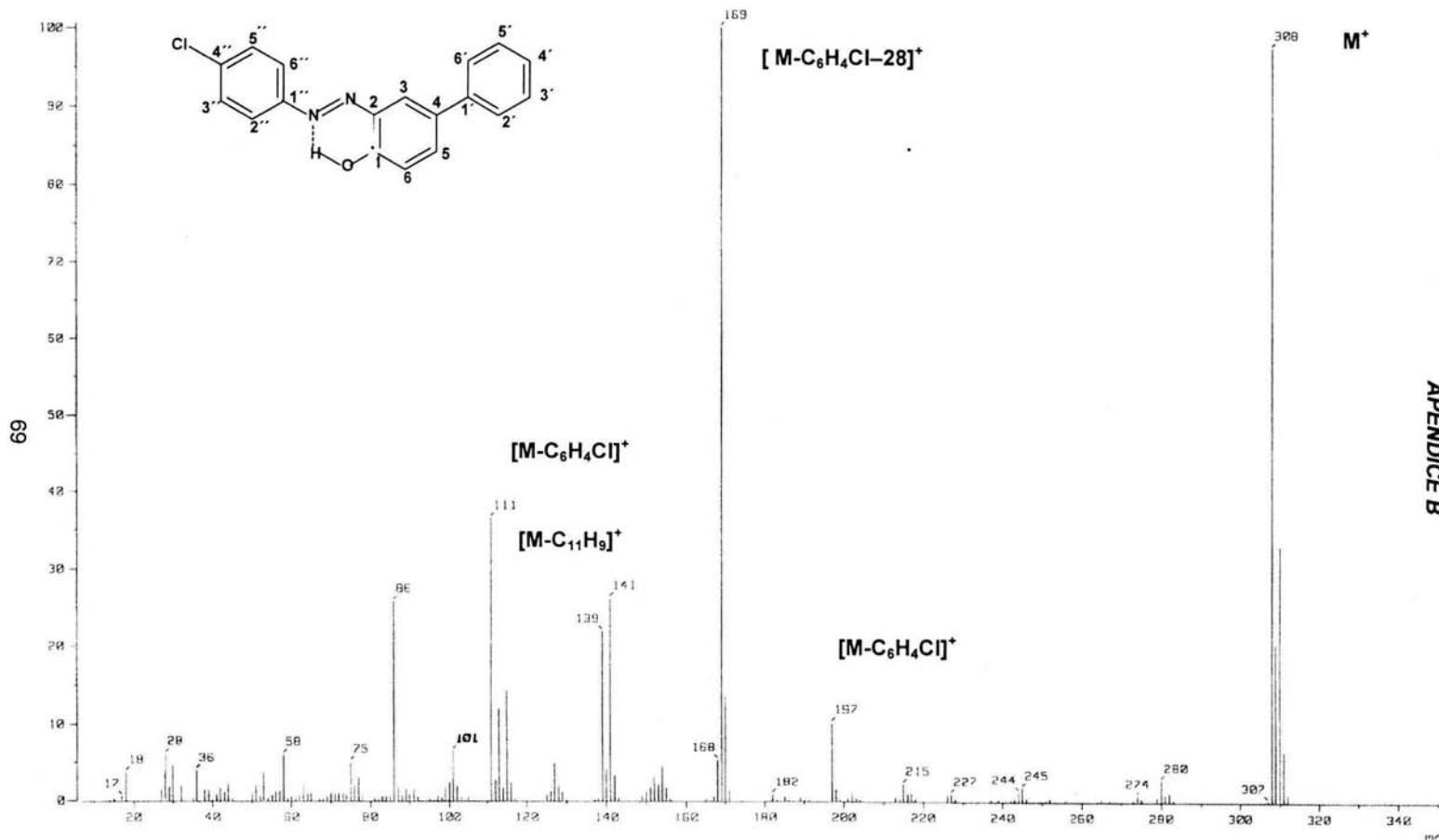


### A.II PURIFICACIÓN.

La purificación del CFF se realizó mediante cromatografía en columna empleando gel de sílice Merck 230-700 mesh como fase fija, y  $n$ -hexano/ Acetato de etilo 80:20 como eluyente.

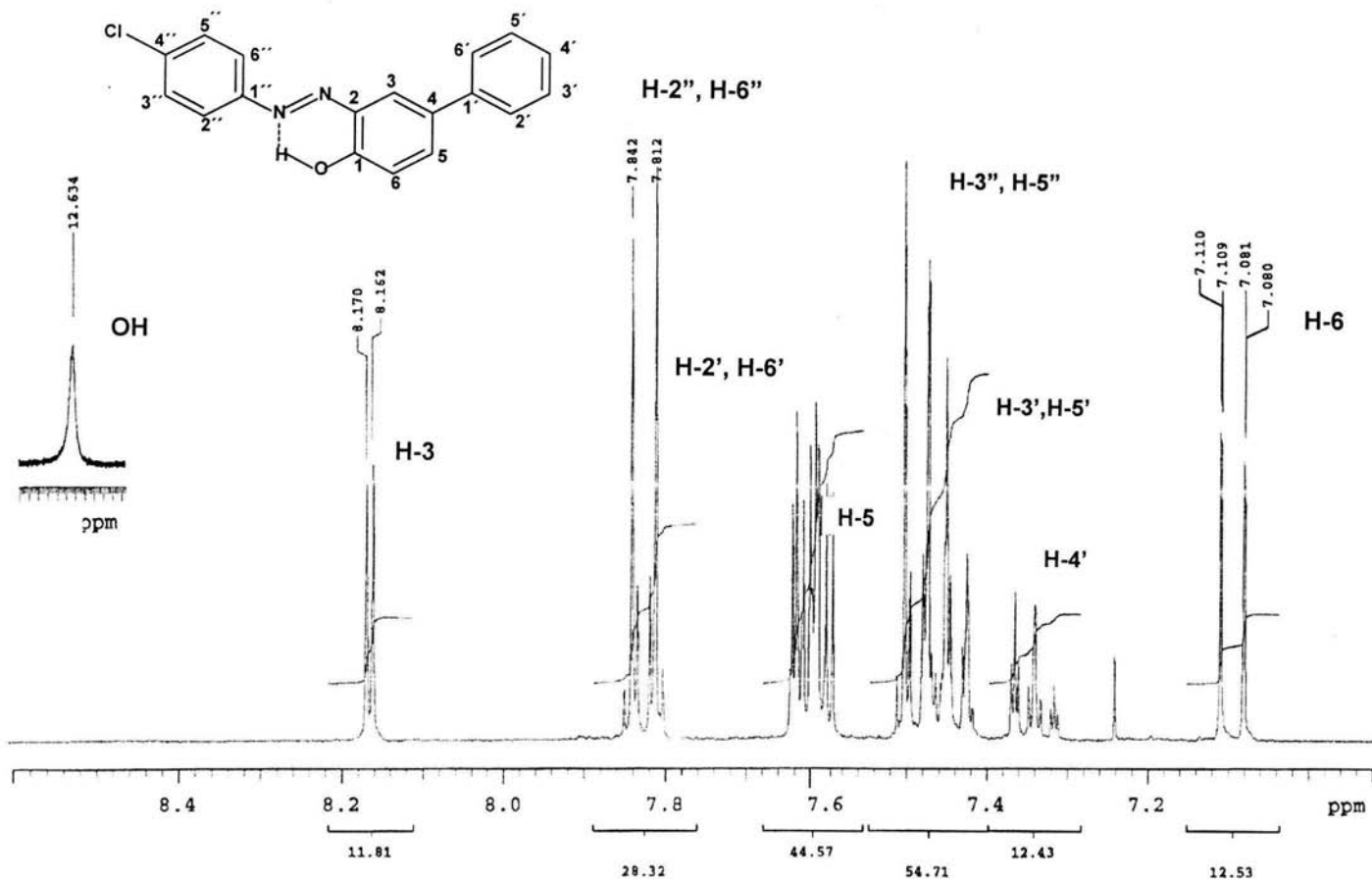


Espectro 1. Espectrometría de absorción infrarroja del 2(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol en KBr.

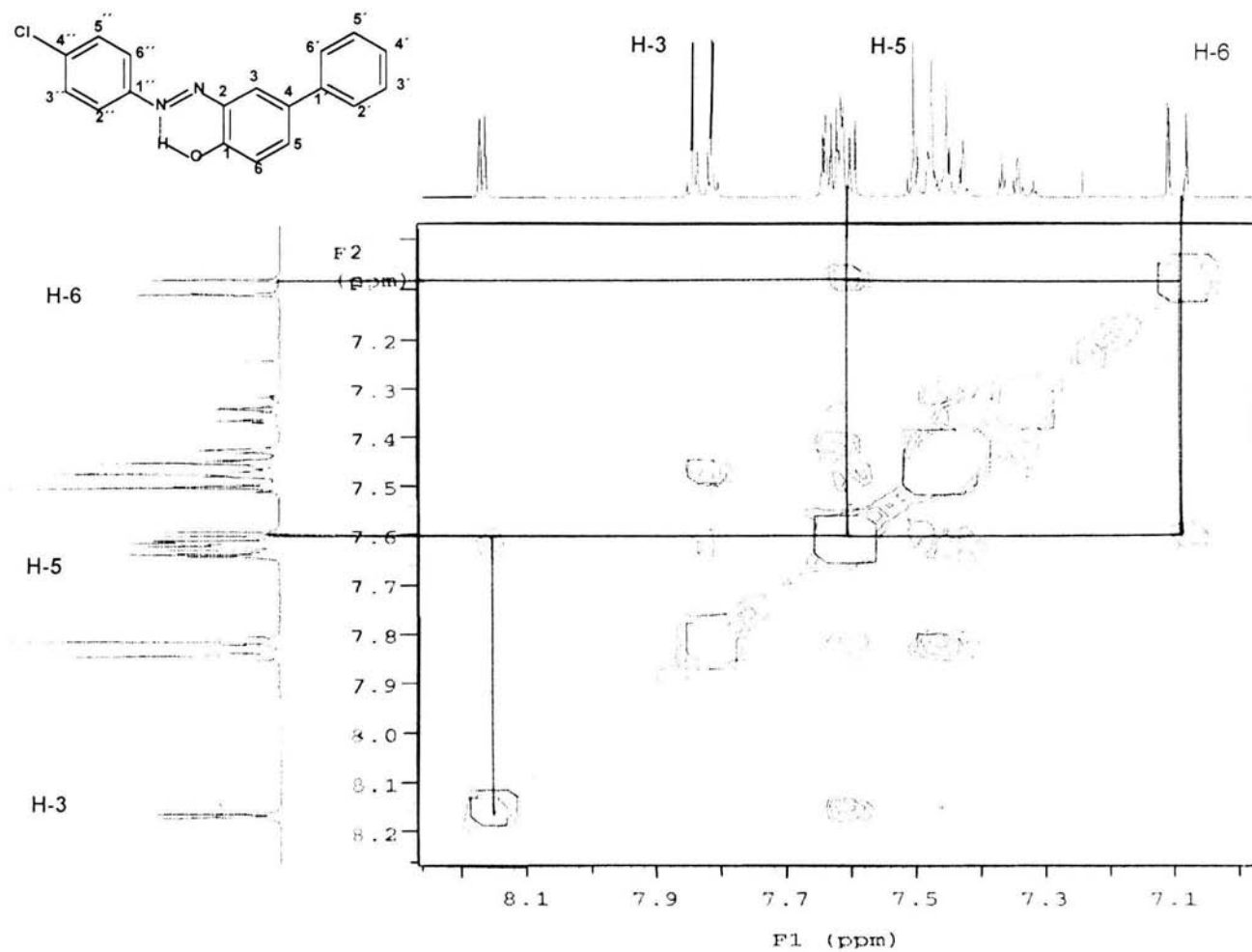


APÉNDICE B

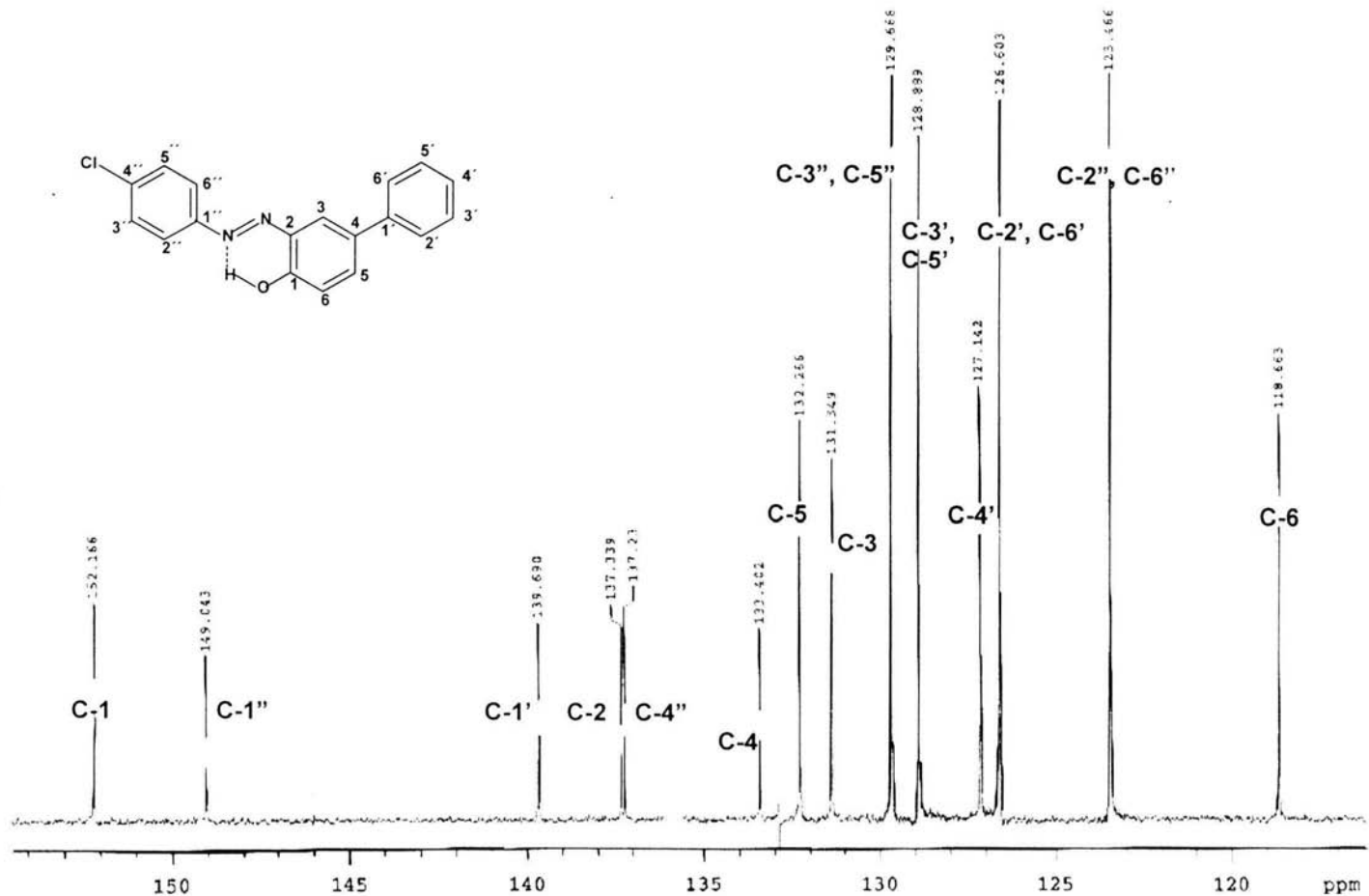
**Espectro 2. Espectrometría de masas del 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol (CFF), obtenido a 70 eV mediante impacto electrónico**



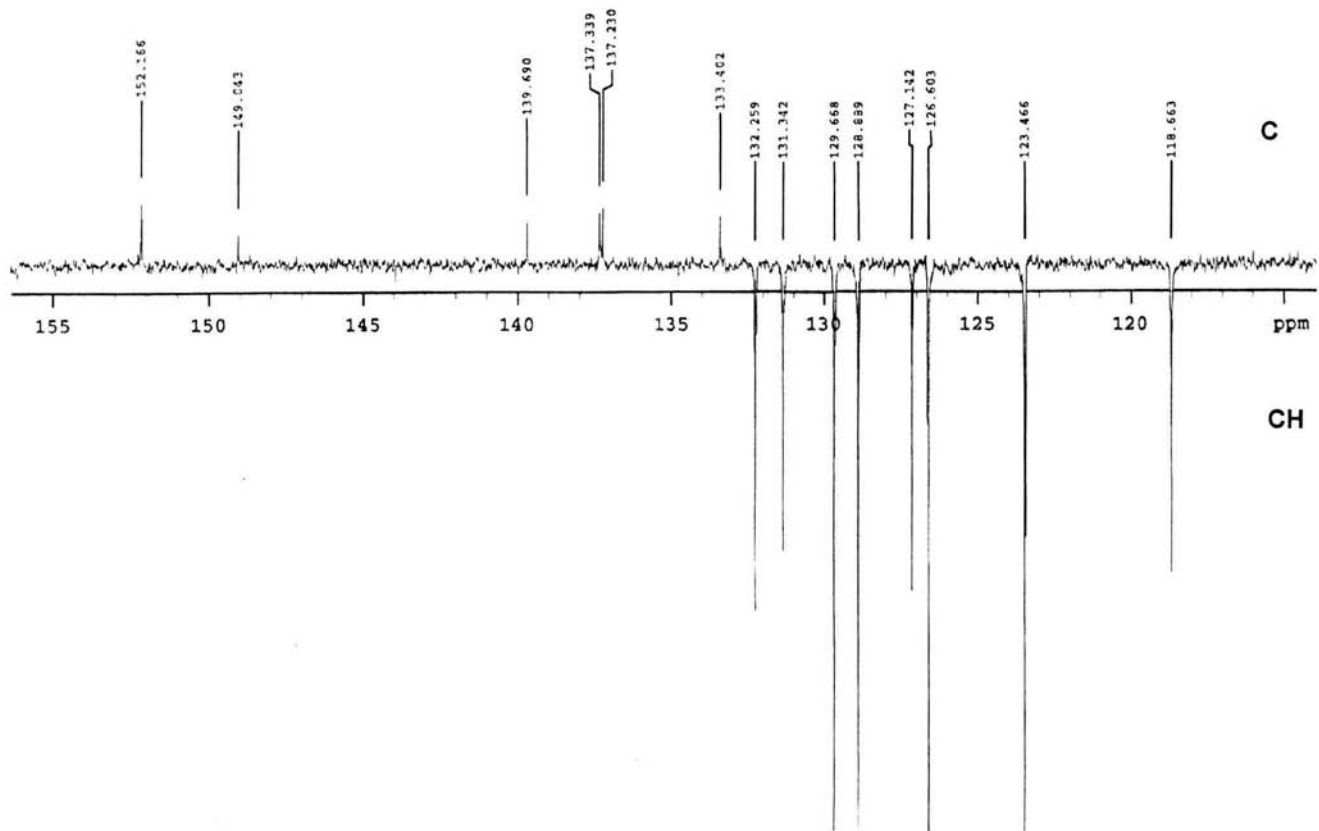
Espectro 3. Espectrometría de resonancia magnética nuclear protónica para el 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol (CFF) obtenido a 300MHz.



Espectro 4. Experimento de interacción polar (NOESY /H-H) para el 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol (CFF).

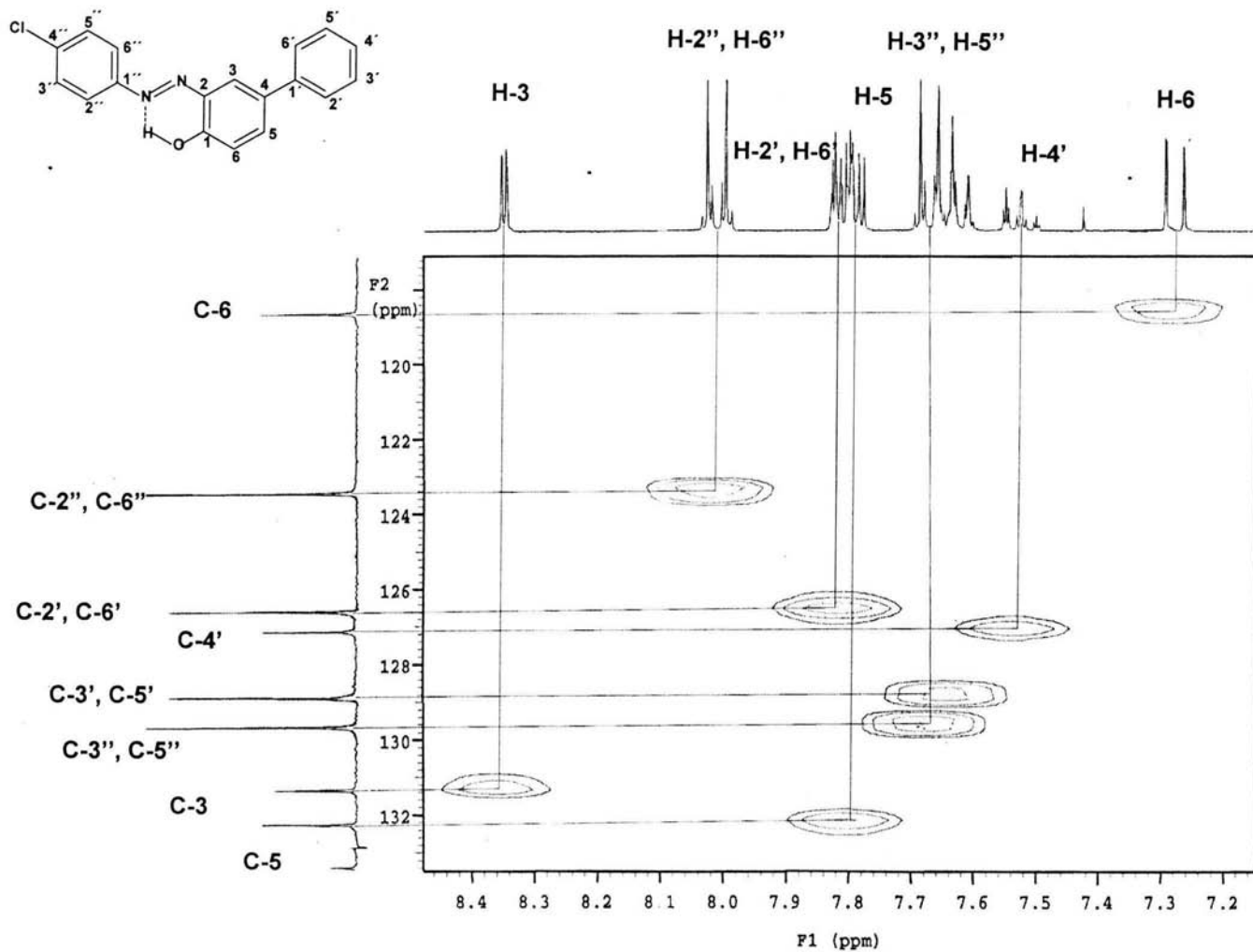


Espectro 5. RMN  $^{13}\text{C}$  determinado a 75 MHz para el 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol (CFF).



Espectro 6. RMN de  $^{13}\text{C}$  versión APT, para el 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol (CFF).





Spectro 7. Experimento de RMN versión HECTOR para el 2-(4-clorofenilazo)-4-fenilfenol (CFF).

## APÉNDICE C

### CI. OBTENCIÓN DE LOS VALORES DE $\delta$ .

En la tabla siguiente se muestran los valores de  $\delta$  en función %(p/p) Etanol en mezclas etanol-agua a 25°C, obtenidos de la literatura [26].

Tabla CI.1 Valores de  $\delta$  en función %(p/p) en mezclas etanol-agua a 25°C

%(p/p) Etanol en agua	Valor de $\delta$
0	0.000
20	0.020
35	0.100
50	0.210
65	0.240
80	0.110
90	-0.400
100	-2.910

Estos valores de  $\delta$  no coinciden a los porcentajes de agua-etanol utilizados en el presente estudio, por lo que la obtención de los valores requeridos se realizó por interpolación de una función exponencial.

A continuación se presentan las ecuaciones obtenidas, así como el intervalo en el cual puede ser aplicada y también su correspondiente valor de coeficiente de correlación  $R^2$ .

APÉNDICE C

Tabla CI.2 Ecuaciones para el cálculo de  $\delta$  a diversos % de etanol.

Intervalo %peso etanol	Ecuación	R <sup>2</sup>
20-80 %(p/P)	$\delta = 0.11091 - [(0.013599)(\%p/p)] + [(5.44974+10^{-4})(\%p/p)] - [(4.69136 \cdot 10^{-6})(\%p/p)^3]$	0.99959
70-100%	$\delta = -72.55409 + [(4.3856)(\%p/p)] - [(0.097949)(\%p/p)^2] + [(9.62823+10^{-4})(\%p/p)^3] - [3.52369 \cdot 10^{-6}(\%p/p)^4]$	0.99954

Estas ecuaciones permiten el cálculo de los valores de  $\delta$  necesarios para la corrección de los valores de pH operacional de acuerdo a la composición de las mezclas agua-etanol.

Los valores de  $\delta$  utilizados en la presente investigación, se presentan en siguiente tabla:

Tabla CI.3 Valores de  $\delta$

%(p/p) Etanol-Agua	%(v/v) Etanol-Agua	Valor de $\delta$
44.1874	50	0.17
49.1778	55	0.203
54.2871	60	0.229
58.4629	64	0.242
64.8793	70	0.242
69.2622	74	0.225
76.0010	80	0.166

## APÉNDICE C

Para dar al lector una idea de la similitud entre los valores de  $\delta$  reportados en la literatura por Popovich y los calculados mediante las ecuaciones desarrolladas en este estudio, se muestran en conjunto en el siguiente gráfico. En él se puede observar que se conserva una misma tendencia.

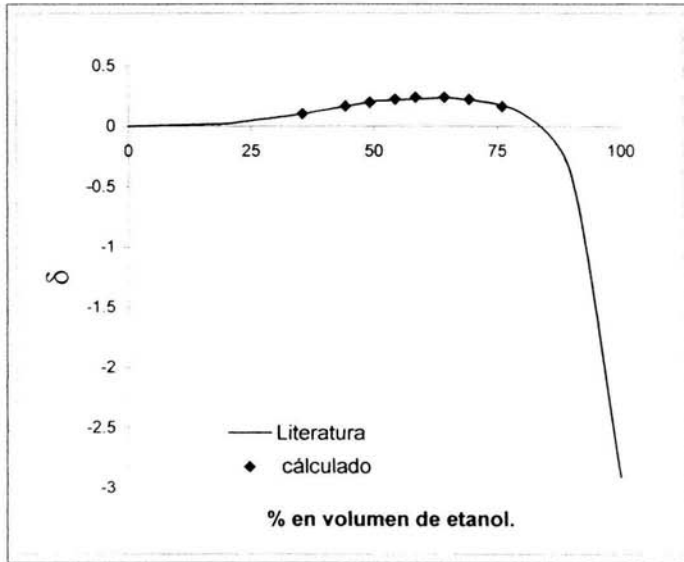


Figura C1.1 Gráfica comparativa de los valores de  $\delta$

## APÉNDICE C

### CII DATOS PARA LA OBTENCIÓN DEL $pK_a$ MEDIANTE EL MÉTODO YASUDA-SHEDLOVSKY

Recordando que la extrapolación del  $pK_a$  en medio acuoso mediante la función  $p_s K_a + \log[H_2O]$  versus  $(1/\epsilon)100$  propuesta por Yasuda-Shedlovsky a continuación se muestran los datos que fueron utilizados para la obtención de este  $pK_a$ .

**Tabla CII.1 Parámetros utilizados para la obtención del valore de  $pK_a$**

%(p/p) etanol	$(1/\epsilon_{mezcla})100$	$(\epsilon-1) / (2\epsilon+1)$ *100	[H <sub>2</sub> O]	log[H <sub>2</sub> O]	$p_s K_a$
44.1874	1.8865	48.5983	27.6966	1.4424	10.1229
49.1778	1.9929	48.5200	24.9270	1.3966	10.2945
54.2871	2.1151	48.4302	22.1573	1.3455	10.4437
58.4629	2.2266	48.3483	19.9416	1.2997	10.5734
64.8793	2.4230	48.2044	16.6180	1.2205	10.7881
69.2622	2.5783	48.0908	14.4022	1.1584	10.9300
76.0010	2.8603	47.8850	11.0786	1.0444	11.2153

El porcentaje en peso se determinó mediante un simple cálculo de la cantidad de etanol presente en cada sistema con ayuda de los valores de densidad.

$$\delta_{\text{Etanol}} = 0.7893 \text{ g/mL a } 25^\circ\text{C}$$

$$\delta_{\text{Agua}} = 0.9908 \text{ g/mL a } 25^\circ\text{C}$$

## APÉNDICE C

Por otra parte, en la literatura no se encuentran reportados los valores de constantes dieléctricas para los medios etanol-agua utilizados en el presente estudio, por tanto, los valores requeridos se calcularon por interpolación mediante la siguiente ecuación establecida a partir de los valores publicados.

$$\varepsilon = 78.07197934 - 0.567237466\%(p/p)\text{etanol} \quad (\text{CII.1})$$

$$R^2 = 0.999$$

La ecuación anterior es válida para todo el intervalo de trabajo a una temperatura de 25°C.

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos mediante esta ecuación que se utilizaron para el desarrollo del presente estudio.

**Tabla CII.2 Valores de constantes dieléctricas para los medios etanol-agua.**

% en volumen de etanol	% en peso de etanol	$\varepsilon_{\text{mezcla}}$
0	0	78.3
50	44.18	53.01
55	49.17	50.17
60	54.28	47.28
64	58.46	44.92
70	64.87	41.27
74	69.26	38.78
80	76.00	34.96

## APÉNDICE C

Por otra parte, en la literatura no se encuentran reportados los valores de constantes dieléctricas para los medios etanol-agua utilizados en el presente estudio, por tanto, los valores requeridos se calcularon por interpolación mediante la siguiente ecuación establecida a partir de los valores publicados.

$$\epsilon = 78.07197934 - 0.567237466\% (p/p)\text{etanol} \quad (\text{CII.1})$$

$$R^2 = 0.999$$

La ecuación anterior es válida para todo el intervalo de trabajo a una temperatura de 25°C.

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos mediante esta ecuación que se utilizaron para el desarrollo del presente estudio.

**Tabla CII.2 Valores de la constante dieléctrica en los medios etanol-agua**

% en volumen de etanol	% en peso de etanol	$\epsilon_{\text{mezcla}}$
0	0	78.3
50	44.18	53.01
55	49.17	50.17
60	54.28	47.28
64	58.46	44.92
70	64.87	41.27
74	69.26	38.78
80	76.00	34.96

APENDICE

**CIII. Cálculo de la fuerza iónica.**

La fuerza iónica se mantuvo constante e igual a 0.05M mediante la adición de soluciones de [HCl]=0.04M y [NaCl]=0.05 a la solución ácida, y [NaOH]=0.01M y [NaCl]=0.04 para la solución básica.

Con el fin de demostrar que la fuerza iónica se mantiene constante, a continuación se muestra el calculo dicha fuerza. La ecuación utilizada es la siguiente:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^j z_i^2 C_i \quad (\text{CIII.1})$$

$C_i$ = concentración de cada especie iónica

$Z_i$ =carga de cada ión.

Para el cálculo de las concentraciones es necesario primero establecer la tabla de variaciones de concentraciones molares.

**Tabla CIII.1 Tabla de variaciones de concentraciones molares**

	OH	OH	$\rightleftharpoons$	H <sub>2</sub> O	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
Inicio	$C_{B1}$				$C_{B1} + C_{B2}$	$C_{B2}$
Agrega		$VC_{A1}$			$VC_{A2}$	$V(C_{A1} + C_{A2})$
0 ≤ V < 5mL A. P. E.	$\frac{V_o C_{B1} - VC_{A1}}{V_o + V}$	$\frac{\epsilon V_o C_{B1}}{V_o + V}$			$\frac{V_o (C_{B1} + C_{B2}) + VC_{A2}}{V_o + V}$	$\frac{V_o C_{B2} + V(C_{A1} + C_{A2})}{V_o + V}$
P. E. V=5mL.	$\frac{\epsilon V_o C_{B1}}{V_o + V}$	$\frac{\epsilon V_o C_{B1}}{V_o + V}$			$\frac{V_o (C_{B1} + C_{B2}) + VC_{A2}}{V_o + V}$	$\frac{V_o C_{B2} + V(C_{A1} + C_{A2})}{V_o + V}$
D. P. E. V > 5mL.	$\frac{\epsilon V_o C_{B1}}{V_o + V}$	$\frac{VC_{A1} - V_o C_{B1}}{V_o + V}$			$\frac{V_o (C_{B1} + C_{B2}) + VC_{A2}}{V_o + V}$	$\frac{V_o C_{B2} + V(C_{A1} + C_{A2})}{V_o + V}$



## APÉNDICE C

Donde:

$C_{B1}$  es la concentración de hidróxido de sodio,  $[\text{NaOH}]=0.01\text{M}$ .

$C_{B2}$  es la concentración de cloruro de sodio en la disolución de hidróxido de sodio,  $[\text{NaCl}]=0.04\text{M}$ .

$C_{A1}$  es la concentración de ácido clorhídrico,  $[\text{HCl}]=0.04\text{M}$ .

$C_{A2}$  es la concentración de cloruro de sodio en la disolución de ácido clorhídrico,  $[\text{NaCl}]=0.05\text{M}$ .

$V_0$  es el volumen inicial de la alícuota de hidróxido de sodio,  $V=20\text{mL}$ .

$V$  es el volumen agregado de ácido clorhídrico

A continuación se expresan las ecuaciones de fuerza iónica para cada intervalo de volumen de ácido clorhídrico agregado.

$$I = \frac{1}{2} \left( (-1)^2 C_{\text{OH}^-} + (-1)^2 C_{\text{Na}^+} + (1)^2 C_{\text{Cl}^-} \right)$$

$0 \leq V < 5\text{mL}$

$$I = \frac{1}{2} \left( \frac{V_0 C_{B1} - VC_{A1}}{V_0 + V} + \frac{V_0(C_{B1} + C_{B2}) + VC_{A2}}{V_0 + V} + \frac{V_0 C_{B2} + V(C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V} \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left( (-1)^2 C_{\text{Na}^+} + (1)^2 C_{\text{Cl}^-} \right)$$

$V = 6.25\text{mL}$

$$I = \frac{1}{2} \left( \frac{V_0(C_{B1} + C_{B2}) + VC_{A2}}{V_0 + V} + \frac{V_0 C_{B2} + V(C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V} \right)$$

$V \geq 6.25\text{mL}$

$$I = \frac{1}{2} \left( (1)^2 C_{\text{H}^+} + (-1)^2 C_{\text{Na}^+} + (1)^2 C_{\text{Cl}^-} \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left( \frac{VC_{A1} - V_0 C_{B1}}{V_0 + V} + \frac{V_0(C_{B1} + C_{B2}) + VC_{A2}}{V_0 + V} + \frac{V_0 C_{B2} + V(C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V} \right)$$

En la siguiente tabla se muestran los resultados de forma reducida, obtenidos a través de estas ecuaciones.

## APENDICE C

**Tabla CIII.1 Valores fuerza iónica y concentraciones iónicas en función de  $V_{\text{HCl}}$**

V	[OH]	[H <sup>+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[Cl] <sup>*</sup>	Fuerza iónica
0.5	0.009	0.000	0.05	0.041	0.050
1.0	0.008	0.000	0.05	0.042	0.050
1.5	0.007	0.000	0.05	0.043	0.050
2.0	0.005	0.000	0.05	0.045	0.050
2.5	0.004	0.000	0.05	0.046	0.050
3.0	0.003	0.000	0.05	0.047	0.050
3.5	0.003	0.000	0.05	0.047	0.050
4.0	0.002	0.000	0.05	0.048	0.050
4.5	0.001	0.000	0.05	0.049	0.050
5.0	0.000	0.000	0.05	0.050	0.050
5.5	0.000	0.001	0.05	0.051	0.051
6.0	0.000	0.002	0.05	0.052	0.052
6.5	0.000	0.002	0.05	0.052	0.052
7.0	0.000	0.003	0.05	0.053	0.053
7.5	0.000	0.004	0.05	0.054	0.054
8.0	0.000	0.004	0.05	0.054	0.054

Con los resultados de la tabla CIII.1, se comprueba que efectivamente la fuerza iónica se mantiene constante e igual a 0.05 para el intervalo de  $0 \leq V_{\text{HCl}} < 5\text{ml}$ . Y para un  $V_{\text{HCl}} > 5\text{ml}$  la fuerza iónica continua incrementándose, pero este incremento ya no afecta al intervalo de operación del experimento.