



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

INFLUENCIA DEL NIVEL DE ACIDEZ SOBRE REACCIONES
ELECTROQUÍMICAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA

DR. JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, CIUDAD UNIVERSITARIA, ABRIL DE 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**INFLUENCIA DEL NIVEL DE ACIDEZ SOBRE REACCIONES
ELECTROQUÍMICAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA

**DR. JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**



Ciudad de México, Abril de 2017

Esta tesis fue revisada, evaluada y aprobada por los siguientes sinodales:

Dra. Martha Aguilar Martínez

Presidente.

Dra. Erika Martin Arrieta

Vocal.

Dr. Pedro Roquero Tejeda

Vocal.

Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe

Vocal.

Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar

Secretario.

Dedicatoria.

A ti lector que, deseando encontrar una respuesta, buscaste y leíste este texto.

A ti poseedor de este trabajo escrito que, aceptándolo gratamente, ahora tienes un fragmento de mi pensamiento.

Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM.

A DGAPA-UNAM por el apoyo financiero vía el proyecto PAPIIT-UNAM IN223615 y PAIP-FQUNAM 5000-9031.

Al CONACyT por el apoyo económico otorgado vía la beca No. 235291.

Al Dr. Julio César Aguilar Cordero por su confianza, atención y paciencia. Le agradezco por encaminar este trabajo hasta sus consecuencias actuales. Su invaluable consejo fue, sin duda, el mejor apoyo.

Al Comité Tutor formado por la Dra. María Teresa Ramírez Silva y el Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe, quienes nos acompañaron a lo largo de estos cuatro años con sus valiosas observaciones durante las evaluaciones semestrales.

A los sinodales que revisaron este documento y avalaron su contenido.

Al Dr. José Alejandro Baeza Reyes tanto por el préstamo de material y equipo para desarrollar algunas partes de este trabajo, como por el apoyo económico para asistir a los congresos de la International Society of Electrochemistry, llevados a cabo en Lausanne, Suiza (2014); Taipéi, Taiwán (2015) y La Haya, Países Bajos (2016).

A la Dra. Erika Martín Arrieta y a la Dra. Itzel Guerrero Ríos por su valioso apoyo en el secado al vacío de los líquidos iónicos para su uso en los experimentos de la primera sección de este trabajo.

A Luis Peña Cruz, Deborah Valeria Gutiérrez Núñez y Carlos Manuel Bermejo Gerardo por su compañía y lealtad durante el desarrollo de varias secciones experimentales de este trabajo.

Contexto.

Este trabajo fue realizado en el laboratorio 3C del Edificio A de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México.

Dr. Julio César Aguilar Cordero

Tutor

Productos de Investigación.

Artículo.

Durante el séptimo semestre se publicó el artículo intitulado “Analysis of water in room temperature ionic liquids by linear sweep, differential pulse and square wave cathodic stripping voltammeteries”, en la revista *Electrochimica Acta*. Disponible actualmente con la referencia García-Mendoza, A.; Aguilar, J. C. *Electrochim. Acta* 2015, 182, 238–246. Este trabajo contiene una parte esencial del control de RTILs para su uso en electroquímica, pues de la cantidad de agua, dependen propiedades fundamentales como la viscosidad y la conductividad del medio, además de modular sus propiedades ácido – base ¹. La portada del artículo está disponible en el Anexo A, en la página 178.

Actualmente se está trabajando con los resultados experimentales del segundo y cuarto capítulos de esta tesis para elaborar, al menos, un manuscrito nuevo y someterlo a revisión para su eventual publicación en una revista internacional especializada.

Participación en congresos.

Partes de este trabajo han sido presentadas en los siguientes foros internacionales:

Presentación del trabajo titulado “Construction and evaluation of reference electrodes for an ionic liquid, $[C_2mim][NTf_2]$, using cobaltocenium cation as an internal reference” en la modalidad de póster y con el número de control s14-018, durante la 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry que se llevó a cabo en la ciudad de Santiago de Querétaro, Querétaro, entre el 08 y 13 de septiembre de 2013 ². La constancia de presentación del trabajo está disponible en el Anexo B, en la página 179.

Presentación del trabajo titulado “Determination of water in imidazolium-based ionic liquids by cathodic stripping square wave voltammetry” en la modalidad de póster y con el número de control s15-025, durante la 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry que se llevó a cabo en la ciudad de Lausanne, Suiza, entre el 31 de agosto y el 05 de septiembre de 2014 ³. La constancia de presentación del trabajo está disponible en el Anexo C, en la página 180.

Presentación del trabajo titulado “Construction and evaluation of reference electrodes for imidazolium-based ionic liquids. An analytical description.” en la modalidad de póster y con el número de control s-18-003, durante la 66th Annual International Society of Electrochemistry Meeting, que se llevó a cabo en la ciudad de Taipéi, Taiwán, entre el 04 y el 09 de octubre de 2015 ⁴. La constancia de presentación del trabajo está disponible en el Anexo D, en la página 181.

Presentación del trabajo titulado “Gold oxide formation and stripping voltammetry for H_2O analysis in room temperature ionic liquids.” en la modalidad de póster y con el número de control ANYL 1011, durante The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, PacifiChem 2015, que se llevó a cabo en la ciudad de Honolulu, Hawaii, entre el 15 y el 20 de diciembre de 2015 ⁵. La constancia de presentación del trabajo está disponible en el Anexo E, en la página 182.

Presentación del trabajo titulado “Electrochemical study of interfaces between electrical conductors and imidazolium-based ionic liquids.” en la modalidad de póster y con el número de control s-20-004, durante la 67th Annual International Society of Electrochemistry Meeting, que se llevó a cabo en la ciudad de La Haya, Países Bajos, entre el 21 y el 26 de agosto de 2016 ⁶. La constancia de presentación del trabajo está disponible en el Anexo F, en la página 183.

Y en el siguiente foro interno:

Presentación del trabajo titulado “Construction and evaluation of reference electrodes for imidazolium-based ionic liquids, using cobaltocenium cation as an internal reference” en la modalidad de póster y con el número de control 16, durante la 6ta. Edición del QuimiUNAM, que se llevó a cabo en la Ciudad de México, México, entre el 22 y el 24 de abril de 2015.

Estancias de investigación.

Se realizó la siguiente estancia de investigación en el extranjero:

Estancia en el Grupo de Ingeniería Química, Ambiental y Bioprocesos de la Universidad de León, a cargo del Dr. Antonio Morán, director de grupo. Durante la estadía, se colaboró en el desarrollo de trabajos de voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica en bioprocesos. Se colaboró en la ciudad de León Castilla, España, entre el 14 de julio y el 05 de agosto de 2015. La constancia está disponible en el Anexo G, en la página 184.

Índice.

Dedicatoria.....	ii
Agradecimientos.....	iii
Contexto.....	iv
Productos de Investigación.....	iv
Artículo.....	iv
Participación en congresos.....	v
Estancias de investigación.....	vi
Índice.....	vii
Lista de símbolos y acrónimos.....	xi
Lista de figuras.....	xviii
Lista de tablas.....	xxv
Resumen.....	xxviii
Abstract.....	xxix
Introducción general.....	1
Hipótesis.....	8
Objetivo.....	9
Objetivos particulares.....	9
Capítulo 1. Control de la cantidad de agua presente en RTIL mediante técnicas electroquímicas..	11
1.1 Introducción.....	11
1.2 Sección experimental.....	15
1.2.1 Reactivos.....	15
1.2.2 Instrumentos.....	16
1.2.3 Mediciones electroquímicas.....	17
1.2.4 Valoraciones mediante la metodología de Karl Fischer.....	19

1.3 Resultados y discusión.....	20
1.3.1 Formación de una capa de óxidos sobre la superficie del ET.	20
1.3.2 Optimización y construcción de las curvas de calibración por adiciones estándar para la determinación de agua en los RTILs.	29
1.3.3 Precisión y exactitud.	41
1.4 Conclusiones.....	49
Capítulo 2. Control y caracterización de electrodos de referencia verdaderos para su uso en RTILs.	51
2.1 Introducción.	51
2.2 Sección experimental.	54
2.2.1 Reactivos.	54
2.2.2 Instrumentos.	56
2.2.3 Descripción y preparación de electrodos indicadores y electrodos de referencia.....	56
2.2.4 Mediciones electroquímicas.....	61
2.3 Resultados y discusión.....	64
2.3.1 Preparación de las interfases $\text{Ag}^0 \text{AgCl}_{(s)}$	64
2.3.2 Ensayos potenciométricos en ARTILs.	66
2.3.3 Ensayos potenciométricos en PRTILs.	70
2.3.4 Titulaciones potenciométricas.	73
2.3.5 Consideraciones sobre las constantes de equilibrio de los sistemas $\text{Ag}^0 / [\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$ y $[\text{AgCl}_n]^{(1-n)} / \text{Ag}^+$ en RTILs.	79
2.3.6 Determinación electroquímica de plata total soluble en RTIL.	80
2.3.7 Descripción del sistema $\text{AgCl}_{(s)} / [\text{AgCl}_n]^{(n-1)}$ en RTILs.....	82
2.3.8 Evaluación de REs para su uso en RTILs.	86
2.3.9 Comportamiento electroquímico de $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ y $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ en los RTILs.	91
2.4 Conclusiones.....	100

Capítulo 3. Estudio de las interfases entre conductores electrónicos y RTILs del tipo imidazolio.	103
3.1 Introducción.	103
3.2 Sección experimental.	104
3.2.1 Reactivos.	104
3.2.2 Instrumentos.	105
3.2.3 Mediciones electroquímicas.	106
3.3 Resultados y discusión.	107
3.3.1 Hermeticidad del sistema.	107
3.3.2 Dominios de electroactividad de RTIL puros.	110
3.3.3 Espectros de impedancia.	113
3.3.4 Circuitos equivalentes.	116
3.3.5 Curvas de capacitancia diferencial.	120
3.3.6 Aplicación de la metodología App1 y App2 en disolución acuosa.	126
3.4 Conclusiones.	127
Capítulo 4. Estudio del control de la reactividad ácido – base de Brönsted – Lowry en RTILs del tipo imidazolio.	129
4.1 Introducción.	129
4.2 Sección experimental.	131
4.2.1 Reactivos.	131
4.2.2 Instrumentos.	133
4.2.3 Descripción y preparación de electrodos indicadores a base de $W^0/WO_{3(s)}$ para determinar los niveles de acidez en RTILs.	134
4.2.4 Preparación de electrodos Pt-Pt.	135
4.2.5 Mediciones espectrofotométricas.	135
4.2.6 Mediciones electroquímicas.	136

4.3 Resultados y discusión.....	138
4.3.1 Determinación de agentes niveladores ácido – base y evaluación del nivel de acidez de Brönsted – Lowry en RTILs.	138
4.3.2 Aplicación de la metodología para la determinación de agentes niveladores ácido – base y evaluación del nivel de acidez de Brönsted – Lowry en disolución acuosa. Experimento de control.....	150
4.3.3 Ensayos colorimétricos.....	151
4.3.4 Titulaciones ácido – base en RTILs con monitoreo potenciométrico y espectrofotométrico.	153
4.3.5 Determinación electroquímica de pK_a de compuestos orgánicos en RTILs.....	161
4.4 Conclusiones.....	166
Conclusiones generales.....	168
Perspectivas.	169
Referencias.....	170
Anexos.....	178
Anexo A.	178
Anexo B.	179
Anexo C.	180
Anexo D.	181
Anexo E.....	182
Anexo F.....	183
Anexo G.	184
Anexo H.	185

Lista de símbolos y acrónimos.

En este trabajo se utilizan unidades del Sistema Internacional de Unidades, SI, para referirse a las distintas magnitudes.

Los acrónimos aparecen en idioma inglés, debido a la amplia difusión y presencia que este lenguaje tiene en el contexto científico. Su uso atiende a fines comparativos inmediatos con la literatura citada en esta obra.

A continuación, se presentan los símbolos latinos utilizados.

Símbolo	Significado	Unidades
a	Ordenada al origen de una regresión lineal	
A	Área geométrica del electrodo	cm^2
A_i	Absorbancia de la especie i	
$a_{i(\text{H}_2\text{O})}$	Actividad de la especie i en el agua como disolvente	
$a_{i(\text{IL})}$	Actividad de la especie i en un líquido iónico determinado como disolvente	
b	Pendiente de una regresión lineal	
C_{ad}	Capacitancia de adsorción	$\mu\text{F cm}^{-2}$
C_{diff}	Capacitancia diferencial	$\mu\text{F cm}^{-2}$
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa eléctrica	$\mu\text{F cm}^{-2}$
C_{eff}	Concentración efectiva de iones en un líquido iónico	mol L^{-1}
C_i	Concentración analítica de la i -ésima especie	mol L^{-1}
CPE_{ad}	Elemento de fase constante asociado a la capacitancia de adsorción	
CPE_{dl}	Elemento de fase constante asociado a la capacitancia de la doble capa eléctrica	
C_{std}	Concentración analítica de estándar añadido	mol L^{-1}
D_O	Coefficiente de difusión del oxidante	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
D_R	Coefficiente de difusión del reductor	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E	Potencial de un electrodo versus un electrodo de referencia	V
$E^{o'}_{O/R}$	Potencial formal del par redox oxidante - reductor	V
$E^0_{O/R}$	Potencial termodinámico del par redox oxidante - reductor	V

$E_{\frac{1}{2}}$	Potencial de media onda	V
$E_{\frac{1}{2}}$	Potencial de media onda	V
E_i	Potencial de pulso durante una técnica impulsional	V
E_{im}	Potencial de imposición de pulso para técnicas impedimétricas	E
E_j	Potencial de unión líquida	V
E_{OS}	Potencial en el que inicia un proceso electroquímico	V
E_p	Potencial de pico	E
$E_{p,a}$	Potencial de pico anódico	E
$E_{p,c}$	Potencial de pico catódico	E
E_{pol}	Potencial de polarización por cronoamperometría	V
$E_{pol} i_{barrier}$	Potencial de polarización elegido a un valor específico de intensidad de corriente a la barrera anódica o catódica.	V
E_r	Error relativo	
E_{RE}	Potencial debido a la semicelda del electrodo de referencia	V
f	Frecuencia	Hz
F	Constante de Faraday (96485.34 C mol ⁻¹)	C mol ⁻¹
f	Abreviación para el cociente $f = F/(RT)$	V ⁻¹
H_0	Función de acidez de Hammett	
H_0^0	Cologaritmo del coeficiente del coeficiente de transferencia de la especie química i, desde el agua hacia el líquido iónico a temperatura ambiente	
i	Intensidad de corriente de electrólisis	A
I	Fuerza iónica del medio de reacción	mol L ⁻¹
$i_{(fase)}$	Especie química i contenida en una fase	
$[i]$	Concentración molar efectiva de la especie i	mol L ⁻¹
I_b	Valor de la intensidad de corriente en una serie de pulsos durante el barrido de regreso en voltamperometría de onda cuadrada	A
$i_{barrier}$	Corriente de electrólisis observada en la barrera	A
i_d	Intensidad de corriente de difusión límite en estado estacionario	A
I_f	Valor de la intensidad de corriente en una serie de pulsos durante el barrido de ida en voltamperometría de onda cuadrada	A
i_p	Intensidad de corriente de pico	A

$i_{p,a}$	Intensidad de corriente de pico anódico	A
$i_{p,c}$	Intensidad de corriente de pico catódico	A
k^0	Constante estándar heterogénea de transferencia de electrones	cm s^{-1}
K_f	Constante de formación	
$K_{l(s)}$	Constante de autoprotólisis de un disolvente, s, de tipo molecular o iónico	$\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$
K_{sp}	Constante aparente del producto de solubilidad iónico	
m	Coefficiente exponencial del CPE asociado a la capacitancia de adsorción	
mm	Masa molar	g mol^{-1}
n	Coefficiente exponencial del CPE asociado a la capacitancia de la doble capa eléctrica	
n	Número de partículas intercambiadas en un equilibrio químico	
N	Número de repeticiones para un ensayo	
n_i	Número de mol de la especie i	mol
P	Presión atmosférica	atm
p	Pureza	
$pK_a(HA/A^-)_{(H_2O)}$	Cologaritmo de la constante de acidez del par conjugado ácido – base HA/A ⁻ en el agua como disolvente	
$pK_a(HA/A^-)_{(IL)}$	Cologaritmo de la constante de acidez del par conjugado ácido – base HA/A ⁻ en un líquido iónico determinado como disolvente	
$pK_{l(s)}$	Cologaritmo de la constante de autoprotólisis de un disolvente, s, de tipo molecular o iónico	
pX	Cologaritmo de la partícula X	
q_{ox}	Densidad de carga de óxido	C
r	Coefficiente de Pearson en una correlación lineal	
R	Constante universal de los gases ideales ($8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
r^2	Coefficiente de determinación en una correlación lineal	
R^2	Coefficiente de determinación en una correlación no lineal	
R_{ad}	Resistencia de adsorción	Ω
R_{CT}	Resistencia de transferencia de carga	Ω
R_s	Resistencia entre los electrodos de trabajo y auxiliar en una disolución	Ω
S_0	Constante aparente del equilibrio de solubilidad intrínseca	mol L^{-1}
S_a	Desviación estándar sobre la ordenada al origen	

S_b	Desviación estándar sobre la pendiente de una regresión lineal	
S_i	Desviación estándar de los parámetros ajustables	
S_{max}	Disolubilidad máxima de una especie química	mol L^{-1}
S_{xx}	Suma de cuadrados sobre x	
$S_{y/x}$	Desviación estándar residual	
S_{yy}	Suma de cuadrados sobre y	
t	Tiempo	h
T	Temperatura absoluta	K
T	Temperatura experimental	$^{\circ}\text{C}$
t_{calc}	Parámetro estadístico de t de Student	
T_d	Temperatura de descomposición	$^{\circ}\text{C}$
T_g	Temperatura de transición vítrea	$^{\circ}\text{C}$
$t_{i(RTIL)}$	Número de transporte de la especie i un líquido iónico determinado como disolvente	
T_m	Temperatura de fusión	$^{\circ}\text{C}$
t_{pol}	Tiempo de polarización por cronoamperometría	s
t_{rel}	Tiempo de relajación	s
U_i	incertidumbre del i-ésimo elemento capacitivo del circuito equivalente	$\mu\text{F cm}^{-2}$
v	Velocidad de barrido para técnicas de barrido de potencial	V s^{-1}
$V_{agregado}$	Volumen agregado de una disolución estándar durante una operación analítica. También se abrevia como V.	μL
V_0	Volumen inicial	mL
W	Impedancia de Warburg	$\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$
X	Fracción molar	
Y_0	Factor proporcional a la capacitancia de la doble capa eléctrica	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$
Y_{ad}	Factor proporcional a la capacitancia de adsorción	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^m$
$ Z $	Módulo de la impedancia	Ω
Z_{dl}	Impedancia asociada a la doble capa eléctrica, para valores específicos de frecuencia	Ω
Z_{im}	Aporte imaginario de la impedancia	Ω
Z_{re}	Aporte real de la impedancia	Ω
Z_{Rs}	Impedancia asociada a la resistencia de la disolución, para valores específicos de frecuencia	Ω
Z_w	Impedancia de Warburg	Ω

Los símbolos griegos utilizados en este trabajo se presentan a continuación.

Símbolo	Significado	Unidades
β_n	Constante aparente de formación global para n partículas unidas al polirreceptor	
$\gamma_{i(H_2O)}$	Coefficiente de actividad de la especie i en el agua como disolvente	
$\gamma_{i(IL)}$	Coefficiente de actividad de la especie i en un líquido iónico determinado como disolvente	
$\Gamma_{i(H_2O \rightarrow RTIL)}$	Coefficiente de transferencia de la especie química i, desde el agua hacia el líquido iónico a temperatura ambiente	
ΔI	Diferencia de los valores de corrientes entre cada período durante un barrido en voltamperometría de onda cuadrada	A
ε	Fracción de una especie química que queda sin reaccionar durante una operación analítica	mol L ⁻¹
ε_i	Coefficiente de absortividad molar de la especie i	L mol ⁻¹ cm ⁻¹
ε_r	Permitividad relativa	
η	Viscosidad	P
θ	Ángulo de fase	grados
κ	Conductividad	Ω^{-1} cm ⁻¹
λ	Longitud de onda	nm
μ	Valor promedio	
ν_i	Coefficiente estequiométrico de la especie i en un equilibrio químico	
ρ	Densidad	g cm ⁻³
ΣI	Suma de los valores de corrientes entre cada período durante un barrido en voltamperometría de onda cuadrada	A
τ	Constante de tiempo	s
τ	Tiempo ventana	s
ϕ_i	Abundancia relativa en medio homogéneo de la especie i	
ϕ_i^0	Abundancia relativa en medio heterogéneo de la especie i	
χ^2	Parámetro chi-cuadrado	
Ψ	Parámetro adimensional de Nicholson	
ω	Frecuencia	rad s ⁻¹

A continuación, se presentan los acrónimos empleados y sus respectivos significados.

Acrónimo	Significado en inglés	Significado en español
1 ML	One monolayer	Una monocapa
2 ML	Two monolayer	Dos monocapas
3 ML	Three monolayer	Tres monocapas
AE	Auxiliar electrode	Electrodo auxiliar
ARTIL	Aprotic room temperature ionic liquid	Líquido iónico aprótico a temperatura ambiente
CA	Chronoamperometry	Cronoamperometría
CE	Counter electrode	Electrodo auxiliar
CPE	Constant phase element	Elemento de fase constante
CSDPV	Cathodic stripping differential pulse voltammetry	Voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución catódica
CSLSV	Cathodic stripping linear sweep voltammetry	Voltamperometría de barrido lineal con redisolución catódica
CSSWV	Cathodic stripping square wave voltammetry	Voltamperometría de onda cuadrada con redisolución catódica
CSSWV- ΔI	Cathodic stripping square wave voltammetry in difference currents mode	Voltamperometría de onda cuadrada en modo diferencia de corrientes, con redisolución catódica
CSSWV- I_b	Cathodic stripping square wave voltammetry in backward mode	Voltamperometría de onda cuadrada en modo corriente de regreso, con redisolución catódica
CSSWV- I_f	Cathodic stripping square wave voltammetry in forward mode	Voltamperometría de onda cuadrada en modo corriente de ida, con redisolución catódica
CSSWV- ΣI	Cathodic stripping square wave voltammetry in summation currents mode	Voltamperometría de onda cuadrada en modo suma de corrientes, con redisolución catódica
CV	Cyclic voltammetry	Voltamperometría cíclica
diss.	Dissolution	Disolución
DL	Double-layer	Doble capa
DPV	Differential pulse voltammetry	Voltamperometría diferencial de pulsos

EDL	Electrical double-layer	Doble capa eléctrica
EW	Electrochemical window	Ventana electroactiva
GC	Glassy carbon	Carbón vítreo
HSChE	High-speed channel electrode	Electrodos de canal de alta velocidad
IL	Ionic liquid	Líquido iónico
KFT	Karl Fischer titration	Valoración de Karl Fischer
LOD	Limit of detection	Límite de detección
LOL	Limit of linearity	Límite de linealidad
LOQ	Limit of quantification	Límite de cuantificación
LR	Linear range	Intervalo de linealidad
LSV	Linear sweep voltammetry	Voltamperometría de barrido lineal
MS	Molten salt	Sal fundida
NPV	Normal pulse voltammetry	Voltamperometría normal de pulsos
OC1	Oxide reduced at the cathode 1	Óxido reducido al cátodo 1
OC2	Oxide reduced at the cathode 2	Óxido reducido al cátodo 2
OCP	Open circuit potential	Potencial de circuito abierto
PRTIL	Protic room temperature ionic liquid	Líquido iónico prótico a temperatura ambiente
PZC	Zero charge potential	Potencial de carga nula
QRE	Quasi-reference electrode	Electrodo de cuasirreferencia
RE	Reference electrode	Electrodo de referencia
RSD	Relative standard deviation	Desviación estándar relativa
RTIL	Room temperature ionic liquids	Líquido iónico a temperatura ambiente
SD	Standard deviation	Desviación estándar
SWV	Square-wave voltammetry	Voltamperometría de onda cuadrada
TSIL	Task specific ionic liquids	Líquidos iónicos para tareas específicas
WE	Working electrode	Electrodo de trabajo

En el Anexo H, de la página 185, se presenta un pequeño glosario que define aquellos términos que pueden considerarse coloquiales.

Lista de figuras.

- Figura 1. Cationes y aniones que componen a los RTILs usados en este apartado..... **16**
- Figura 2. Voltamperogramas típicos (CV) obtenidos en $[C_2mim][NTf_2]$ secado en un horno a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h empleando una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} y utilizando oro, platino o carbón vítreo como electrodos de trabajo. El barrido anódico de potencial se inició a partir del valor de OCP..... **21**
- Figura 3. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} en $[C_2Him][NTf_2]$, $[C_2mim][NTf_2]$, $[C_3mim][NTf_2]$ y $[C_2mmim][NTf_2]$, empleando un electrodo de oro como WE. Todos los RTILs se secaron durante 24 h en un horno a $90\text{ }^\circ\text{C}$ **22**
- Figura 4. Superficies de respuesta de un conjunto de valores de corrientes de pico catódico asociadas a la reducción de la capa de óxidos de oro formada sobre un WE de oro por CA, como una función de las condiciones de crecimiento de dicha capa de óxidos, t_{pol} y E_{pol} $i_{barrier}$, para (A) $[C_2Him][NTf_2]$, (B) $[C_2mim][NTf_2]$, (C) $[C_3mim][NTf_2]$, (D) $[C_2mmim][NTf_2]$ y (E) $[C_2mim][BF_4]$. Los RTIL basados en el anión $[NTf_2]^-$ fueron secados por 24 h en un horno a $90\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el $[C_2mim][BF_4]$ fue secado durante 12 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de $(23 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizó LSV como técnica voltamperométrica, con una velocidad de barrido de 0.100 V s^{-1} **25**
- Figura 5. Gráficas de crecimiento de óxidos de Au expresadas como $1/q_{ox}$ vs. $\log(t_{pol})$ para un conjunto de valores de $E_{pol}|i_{barrier}$ a $T = (23 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$. En $[C_2Him][NTf_2]$, $E_{pol} = 3.80\text{ V}$; en $[C_2mim][NTf_2]$, $E_{pol} = 3.83\text{ V}$; en $[C_3mim][NTf_2]$, $E_{pol} = 3.52\text{ V}$; en $[C_2mmim][NTf_2]$, $E_{pol} = 3.48\text{ V}$ y en $[C_2mim][BF_4]$, $E_{pol} = 3.43\text{ V}$. Todos los potenciales se midieron vs. $[Co(Cp)_2]^{+/0}$ **27**
- Figura 6. Comparación entre CSLSV y CSDPV para el análisis de H_2O en $[C_2mim][NTf_2]$ secado al vacío con agitación por 12 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$ con adiciones consecutivas de una disolución estándar de agua preparada en el mismo RTIL. Parámetros para la formación de la capa de AuO: $T = (23 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{pol} = 10\text{ s}$ y $E_{pol} = 3.83\text{ V}$ vs. $[Co(Cp)_2]^{+/0}$. Se utiliza la misma escala del eje x únicamente para efectos comparativos. (A) CSLSV, velocidad de barrido de 0.1 V s^{-1} , tiempo de análisis por adición de estándar: 39.5 s. (B) CSDPV, incremento del valor del potencial entre cada pulso 0.005 V , amplitud de pulso 0.025 V , anchura de pulso 0.05 s , período de muestreo de 0.008 s , período de pulso de 0.2 s , tiempo de análisis por adición de estándar 103 s. **30**
- Figura 7. Comparación entre los diferentes tipos de registros de CSSWV resultado de la adición de una disolución estándar de agua en $[C_2mim][NTf_2]$, secado al vacío con agitación por 12 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Los parámetros utilizados para la producción de la capa de óxido de oro son: $T = (23 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{pol} = 10\text{ s}$ y $E_{pol} = 3.83\text{ V}$ vs. $[Co(Cp)_2]^{+/0}$. Se utiliza la misma escala del eje x únicamente para efectos comparativos. Los parámetros utilizados para el barrido de redisolución catódica por SWV son: amplitud 0.025 V , incremento en el valor del potencial

- entre cada pulso 0.005 V y una frecuencia de 100 Hz, tiempo de análisis por adición 28.9 s para (A) CSSWV- I_f , (B) CSSWV- I_b , (C) CSSWV- ΣI , (D) CSSWV- ΔI **32**
- Figura 8. Dependencia de la corriente de pico catódico asociada a la redisolución de los óxidos de oro como una función de la concentración de agua añadida a $[C_2mim][NTf_2]$, secado al vacío con agitación por 12 h a 60 °C para (A) CSDPV, (B) CSLSV, (C) CSSWV- ΔI , (D) CSSWV- I_f , y (E) CSSWV- ΣI . Los parámetros de la redisolución catódica para la formación de la capa de óxidos de oro y su subsecuente reducción son los mismos que los mostrados en las dos figuras anteriores..... **34**
- Figura 9. Comparación entre los valores promedio de las pendientes de las curvas de calibración por adiciones estándar para 30 muestras con sus respectivas desviaciones estándar promedio para $[C_2mim][NTf_2]$ (gris claro) y $[C_2mim][BF_4]$ (gris oscuro) usando CSDPV, CSLSV, CSSWV - ΔI , CSSWV- I_f y CSSWV- ΣI como técnicas de redisolución..... **40**
- Figura 10. Iones que componen a los RTILs usados en este apartado. **55**
- Figura 11. Representación esquemática de la construcción de los electrodos de referencia para la Serie B. (A) RE de segunda clase, con una semicelda $Ag^0|AgCl_{(s)}|[C_2mim][Cl]$ (RTIL) | | (B) Puente salino empleado entre cada RE y las disoluciones de prueba. **58**
- Figura 12. Representación esquemática de la construcción de los electrodos de referencia para Serie A, Serie P y Serie S. (A) RE de segunda clase, con una semicelda $Ag^0|AgCl_{(s)}|[C_2mim][Cl]$ (RTIL), $0.0000 \text{ mol L}^{-1} \leq C \leq 3.0000 \text{ mol L}^{-1}$ | |, para los electrodos de la Serie S, el alambre $Ag^0|AgCl_{(s)}$ de fue remplazado por un alambre de Ag^0 . (B) Puente salino empleado entre cada RE y las disoluciones de prueba. **61**
- Figura 13. Registro típico obtenidos por CV obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} para la electrólisis de Ag^0 en 0.1 mol L^{-1} de HCl – $[C_2mim][Cl]$ (pH = 1.2) en disolución acuosa. Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de $(23 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$. El barrido anódico de potencial se inició a partir del valor de OCP..... **65**
- Figura 14. Dependencia del OCP de los electrodos indicadores de plata y plata – cloruro de plata como una función del logaritmo de la concentración del ión plata o del ión cloruro en $[C_2mim][NTf_2]$. Se anexan las desviaciones estándar promedio de cada punto de potencial representado. Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de $(23 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ **66**
- Figura 15. Dependencia del OCP de los electrodos indicadores de plata y plata – cloruro de plata como una función del logaritmo de la concentración de plata o cloruro en $[C_2Him][NTf_2]$. Se anexan las desviaciones estándar promedio de cada punto de potencial representado. **70**
- Figura 16. Registros típicos de (A) dependencia del OCP de un electrodo indicador de Ag^0 durante la titulación de $[C_2mim]Cl$ ($C_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) con adiciones de $Ag[NTf_2]$ en $[C_2mim][NTf_2]$ y (B) correspondientes gráficas de Gran para las adiciones antes del punto de equivalencia ($G(V_{agregado})$) y después de éste ($H(V_{agregado})$). **74**

Figura 17. Registros típicos de (A) dependencia del OCP de un electrodo indicador de Ag^0 durante la titulación de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ ($C_0 = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) con adiciones de $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y (B) correspondientes gráficas de Gran para las adiciones antes del punto de equivalencia ($I(V_{\text{agregado}})$) y después de éste ($H(V_{\text{agregado}})$)..... **75**

Figura 18. Registros típicos de (A) dependencia del OCP de un electrodo indicador de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ durante la titulación de $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ ($C_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) con adiciones de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y (B) correspondientes gráficas de Gran para las adiciones antes del primer punto de equivalencia ($J(V_{\text{agregado}})$), antes del segundo punto de equivalencia ($K(V_{\text{agregado}})$) y después de éste ($L(V_{\text{agregado}})$)..... **78**

Figura 19. Determinación de plata total de una alícuota de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ en presencia de $\text{AgCl}_{(s)}$ en exceso mediante la formación y preconcentración de un compuesto coordinado de plata en medio amortiguado en disolución acuosa, $[\text{Ag}(\text{NH}_4^+)_m(\text{SCN}^-)_n]^{m-n}$. (A) Registros de ASSWV- ΔI para nueve adiciones de una disolución estándar de AgNO_3 en disolución acuosa. Los parámetros utilizados para la adsorción del compuesto coordinado son: $T = (23 \pm 1) ^\circ\text{C}$, $t_{\text{pol}} = 90 \text{ s}$ y $E_{\text{pol}} = -0.9 \text{ V vs. Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$. Los parámetros utilizados para el barrido de redisolución anódica por SWV son: amplitud 0.100 V , incremento en el valor del potencial entre cada pulso 0.002 V y una frecuencia de 80 Hz , tiempo de análisis por adición 5.8 s . (B) Curva de calibración por adiciones estándar con base en la dependencia de la corriente de pico anódico obtenida por ASSWV- ΔI **81**

Figura 20. Diagramas abundancia relativa para las especies químicas involucradas en el sistema $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$ en (A) $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, (B) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, (C) $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y (D) $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$. Se representa en azul la ϕ_0^0 para Ag^+ ; en rojo la ϕ_{AgCl}^0 para $\text{AgCl}_{(s)}$; en verde la ϕ_1^0 , para AgCl soluble; en morado la ϕ_2^0 para $[\text{AgCl}_2]^-$; en naranja la ϕ_3^0 para $[\text{AgCl}_3]^{2-}$. Las disoluciones de los RTILs se secaron por 24 horas en un horno a $90 ^\circ\text{C}$. Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ **84**

Figura 21. Variación del potencial de los electrodos de referencia de la Serie B a lo largo de 6000 h, utilizando disoluciones de llenado de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ con valores de $C = 1.0000 \text{ mol L}^{-1}$ en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ y de $C = 0.0100 \text{ mol L}^{-1}$ para los ARTILs. Se reportan los valores de $E_{1/2}$ encontrados por CV para el par $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ utilizando los REs descritos. **86**

Figura 22. Variación del potencial de un electrodo de referencia de la Serie B a lo largo de 9000 h, utilizando una disolución de llenado de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ $C = 0.0100 \text{ mol L}^{-1}$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Se reportan los valores de $E_{1/2}$ encontrados por CV para el par $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ utilizando el RE descrito. En rojo, deriva de potencial observada cuando el RE se almacena y usa con RTILs muy húmedos. **88**

Figura 23. Variación del potencial de los electrodos de referencia en los IL a lo largo de 5000 h. Izquierda: Serie A, utilizando disoluciones de llenado de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ a diversas concentraciones. Derecha: Serie P, utilizando disoluciones de llenado de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$

- en $[C_2Him][NTf_2]$ a diversas concentraciones. Se reportan los valores de $E_{1/2}$ encontrados por CV para el par $[Co(Cp)_2]^{+/0}$ utilizando los REs descritos..... **90**
- Figura 24. Registros típicos obtenidos por CV para la electrólisis de $Fe(Cp)_2$ en (A) $[C_2Him][NTf_2]$, y la electrólisis del catión $[Co(Cp)_2]^+$ en (B) $[C_2mim][NTf_2]$, (C) $[C_3mim][NTf_2]$ y (D) $[C_2mmim][NTf_2]$. Las disoluciones de $[Co(Cp)_2][PF_6]$ en los ARTILs se secaron por 24 h en un horno a $90\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la disolución de $Fe(Cp)_2$ en $[C_2Him][NTf_2]$ fue preparada al alcanzar temperatura ambiente. Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de $(23 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$. Las flechas horizontales indican el inicio y sentido del barrido. Se utilizaron los REs de la Serie B para estos ensayos electroquímicos..... **92**
- Figura 25. Dependencia de la corriente de pico anódico y catódico con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para una serie de CV de la electrólisis de par redox $[Co(Cp)_2]^{+/0}$ en $[C_2mim][NTf_2]$ a diferentes velocidades de barrido. **94**
- Figura 26. (A) Variación del parámetro adimensional Ψ vs. $(\Delta E \times n)$, obtenido por CV para la electrólisis del par redox $[Co(Cp)_2]^{+/0}$ en $[C_2mim][NTf_2]$, con una concentración de 25 mmol L^{-1} , sobre un electrodo de oro. (B) Determinación de k^0 el par redox $[Co(Cp)_2]^{+/0}$ mediante el método de Nicholson. El valor del coeficiente de difusión del oxidante utilizado fue de $4.27 \times 10^{-7}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ y fue obtenido por CV en las mismas condiciones experimentales. **96**
- Figura 27. (A) Registros típicos obtenidos por NPV para la oxidación de $Fe(Cp)_2$ en $[C_2Him][NTf_2]$, y la reducción del catión $[Co(Cp)_2]^+$ en $[C_2mim][NTf_2]$, $[C_3mim][NTf_2]$ y $[C_2mmim][NTf_2]$. Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de $(23 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizaron los REs de la Serie B para estos ensayos electroquímicos. (B) Análisis de la relación E vs. $\log((i_d - i)/i)$ para la reducción del catión $[Co(Cp)_2]^+$ en los ARTILs y de la relación E vs. $\log(i/(i_d - i))$ para la oxidación de $Fe(Cp)_2$ en el PRTIL. **98**
- Figura 28. Iones que componen a los RTILs usados en este apartado. **104**
- Figura 29. Montaje experimental empleado para controlar los niveles de humedad en la celda electroquímica durante los ensayos a largos periodos de análisis. Se utilizaron dos trampas de humedad conectadas en serie, un agitador magnético interno y conexiones selladas para evitar abrir el arreglo innecesariamente..... **108**
- Figura 30. Análisis de la variación de la cantidad de agua en $[C_2mim][NTf_2]$ secado a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h en un horno y mantenido en las condiciones de análisis por 8 h. (A) CSSWV- Σ empleando un electrodo de Au. Los parámetros utilizados para la producción de la capa de óxido de oro son: $T = (23 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{pol} = 10\text{ s}$ y $E_{pol} = 3.83\text{ V}$ vs. $[Co(Cp)_2]^{+/0}$, mientras que los parámetros utilizados para el barrido de redisolución catódica por SWV son: amplitud 0.025 V , incremento en el valor del potencial entre cada pulso 0.005 V y una frecuencia de 100 Hz , tiempo de análisis por adición 28.9 s . (B) Diagrama de Shewhart. Se muestran el valor promedio (línea en continuo en negro), las líneas de aviso (punteado corto en gris) y las líneas de acción (punteado largo en gris). **109**

Figura 31. Dominios de electroactividad típicos obtenidos por CV para [C ₂ Him][NTf ₂] (en rojo), [C ₂ mim][NTf ₂] (en amarillo), [C ₃ mim][NTf ₂] (en verde) y [C ₂ mmim][NTf ₂] (en azul) secados en un horno a 90 °C durante 24 h empleando una velocidad de barrido anódico de 100 mV s ⁻¹ y utilizando carbono vítreo como WE. El barrido anódico de potencial se inició a partir del valor de OCP.....	110
Figura 32. Dominios de electroactividad típicos obtenidos por CV para [C ₂ Him][NTf ₂] (en rojo), [C ₂ mim][NTf ₂] (en amarillo), [C ₃ mim][NTf ₂] (en verde) y [C ₂ mmim][NTf ₂] (en azul) secados en un horno a 90 °C durante 24 h empleando una velocidad de barrido anódico de 100 mV s ⁻¹ y utilizando oro como WE. El barrido anódico de potencial se inició a partir del valor de OCP.	112
Figura 33. Espectros de impedancia electroquímica, usando GC como WE en [C ₂ mim][NTf ₂] secado a 90 °C durante 24 h en un horno, para siete valores de potencial de electrodo vs. [Co(Cp) ₂] ⁺⁰ de acuerdo con App1 donde el OCP se observó en $E = 1.22$ V vs. [Co(Cp) ₂] ⁺⁰ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia, $ Z $, vs. frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase, θ , vs. frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist en el plano complejo. Todas las adquisiciones se realizaron a $T = (23 \pm 1)$ °C.	113
Figura 34. Espectros de impedancia electroquímica, usando Au como WE en [C ₂ mim][NTf ₂] secado a 90 °C durante 24 h en un horno, para siete valores de potencial de electrodo vs. [Co(Cp) ₂] ⁺⁰ de acuerdo con App1 donde el OCP se observó en $E = 1.55$ V vs. [Co(Cp) ₂] ⁺⁰ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia, $ Z $, vs. frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase, θ , vs. frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist en el plano complejo. Todas las adquisiciones se realizaron a $T = (23 \pm 1)$ °C.	115
Figura 35. Circuitos equivalentes utilizados para el cálculo de C_{dl} y C_{ad}	117
Figura 36. Dependencia de la capacitancia diferencial de la EDL como una función del potencial de electrodo, usando GC como WE en los RTILs estudiados. Para cada punto, se anexa la incertidumbre propagada y asociada a la determinación de la capacitancia, usando un factor de $k = 1.96$ para el 95% de confianza.	120
Figura 37. Esquematización de la adsorción de los iones que componen a un RTIL sobre un WE de GC. (A) Adsorción de cationes sobre el WE de GC a valores de potencial relativamente reductores, $E < OCP$. (B) Adsorción de aniones sobre el WE de GC a valores de potencial relativamente oxidantes, $E > OCP$	121
Figura 38. Dependencia de la capacitancia diferencial de la EDL como una función del potencial de electrodo, usando Au como WE en los RTILs estudiados. Para cada punto, se anexa la incertidumbre propagada y asociada a la determinación de la capacitancia, usando un factor de $k = 1.96$ para el 95% de confianza.	122

- Figura 39. Esquematación de la adsorción de los iones que componen a un RTIL sobre un WE de Au. (A) Adsorción de cationes sobre el WE de Au a valores de potencial relativamente reductores, menores que el OCP. (B) Variación del ángulo de inclinación del catión imidazolio a medida que varía el máximo local de la capacitancia de adsorción. (C) Adsorción de aniones sobre la capa de óxidos de oro en el WE a valores de potencial relativamente oxidantes, mayores que el OCP. **123**
- Figura 40. Variación de la capacitancia diferencial de la EDL, extraída de la Z_{im} en modo barrido de potencial a una frecuencia de 10^3 Hz, como una función del potencial de electrodo, usando Au como WE en los RTILs estudiados. Se añaden las esquematizaciones de los posibles arreglos a la EDL para zonas específicas de potencial donde se aprecia la posible adsorción de especies iónicas..... **125**
- Figura 41. Iones que componen a los RTILs usados en este apartado. **133**
- Figura 42. Representación esquemática de la construcción de los electrodos indicadores en estado sólido para determinar los niveles de acidez en RTILs..... **135**
- Figura 43. (A) Espectros de absorción UV – visible para una serie de disoluciones de HOTf en $[C_2mim][NTf_2]$ con concentraciones desde 6.14×10^{-3} mol L^{-1} hasta 7.81×10^{-1} mol L^{-1} . (B) Espectros de absorción UV – visible para una serie de disoluciones de 2,4-dicloro-6-nitroanilina en presencia HOTf en $[C_2mim][NTf_2]$ con concentraciones desde 7.36×10^{-3} mol L^{-1} hasta 8.16×10^{-1} mol L^{-1} . El RTIL, celda e instrumentos de medición electroquímica fueron secados a $90^\circ C$ durante 24 h en un horno..... **139**
- Figura 44. (A) Espectros de absorción UV – visible para una serie de disoluciones de HOTf en $[C_2Him][NTf_2]$ con concentraciones desde 1.58×10^{-2} mol L^{-1} hasta 1.01 mol L^{-1} . (B) Espectros de absorción UV – visible para una serie de disoluciones de 2,4-dicloro-6-nitroanilina en presencia HOTf en $[C_2mim][NTf_2]$ con concentraciones desde 1.42×10^{-2} mol L^{-1} hasta 9.72×10^{-1} mol L^{-1} . El RTIL, celda e instrumentos de medición electroquímica fueron secados a $90^\circ C$ durante 24 h en un horno..... **141**
- Figura 45. Representación de la ecuación de Henderson–Hasselbalch para el par HIn^+/In en (A) $[C_2Him][NTf_2]$, (B) $[C_2mim][NTf_2]$, (C) $[C_3mim][NTf_2]$ y (D) $[C_2mmim][NTf_2]$, en términos de la medida de absorbancia durante la determinación de una serie de espectros de disoluciones de 2,4-dicloro-6-nitroanilina en presencia de diferentes concentraciones de HOTf añadido. **143**
- Figura 46. Función de acidez de Hammett para (A) $[C_2Him][NTf_2]$, (B) $[C_2mim][NTf_2]$, (C) $[C_3mim][NTf_2]$ y (D) $[C_2mmim][NTf_2]$, usando 2,4-dicloro-6-nitroanilina como indicador ($pK_a(HIn^+/In)_{(H_2O)} = -3.32$) usando HOTf como agente acidificante..... **147**
- Figura 47. Espectros de absorción UV – visible para una serie de disoluciones de 4-nitroanilina en presencia HOTf en agua con concentraciones desde 9.96×10^{-3} mol L^{-1} hasta 2.49 mol L^{-1} . **150**

- Figura 48. Dependencia del OCP de un electrodo indicador de $W^0|WO_{3(s)}$, preparado por anodización en medio ácido, como una función del logaritmo de la concentración molar de H^+ en disolución acuosa a $T = (23 \pm 1) ^\circ C$. Se anexan las desviaciones estándar promedio de cada punto de potencial representado para $N = 5$ **153**
- Figura 49. Dependencia del OCP de un electrodo indicador de $W^0|WO_{3(s)}$, preparado por anodización en medio ácido, como una función de (A) el logaritmo de la concentración de H^+ en un PRTIL, $[C_2Him][NTf_2]$, a $T = (23 \pm 1) ^\circ C$ y (B) el logaritmo de la concentración molar de H^+ en un ARTIL, $[C_2mim][NTf_2]$. Se utiliza la misma escala del eje x únicamente para efectos comparativos. **155**
- Figura 50. Registros típicos de (A) dependencia del OCP de un electrodo indicador de $W^0|WO_{3(s)}$ durante la titulación de Pyr ($C_0 = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$) con adiciones de HOTf en $[C_2mim][NTf_2]$ y (B) correspondientes gráficas de Gran para las adiciones antes del punto de equivalencia ($G(V_{agregado})$) y después de éste ($H(V_{agregado})$). **157**
- Figura 51. Dependencia experimental de los niveles de acidez, determinados con un electrodo indicador de $W^0|WO_{3(s)}$, durante la titulación de Pyr ($C_0 = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$) con adiciones de HOTf en $[C_2mim][NTf_2]$ (en negro) y ajuste a una regresión no lineal resultante del balance de masa y el balance de electroneutralidad de esta operación analítica (en rojo). **158**
- Figura 52. Variación de la absorbancia durante la titulación de Pyr ($C_0 = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$) con adiciones de HOTf en $[C_2mim][NTf_2]$. Durante todas las adquisiciones, $T = (23 \pm 1) ^\circ C$ **159**
- Figura 53. (A) Dependencia de la corriente de pico con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para una serie de CV de la reducción del protón, 100 mmol L^{-1} , y la posterior oxidación del H_2 a la mitad de la concentración, en $[C_2mim][NTf_2]$ secado a $90 ^\circ C$ durante 24 h en un horno. (B) Determinación de k^0 el par redox H_2/H^+ mediante el método de Nicholson. En ambos casos, los datos se obtuvieron de un total de siete velocidades de barrido catódico ejecutadas. **163**
- Figura 54. Registros típicos obtenidos por CV para la reducción de: (A) HOTf 100 mmol L^{-1} en $[C_2mim][NTf_2]$ y (B) la reducción de una mezcla de HOTf y $HPyr^+$, 100 mmol L^{-1} cada uno, en $[C_2mim][NTf_2]$ sobre un WE de Pt-Pt. La disolución de HOTf en el ARTIL fue secada por 24 h en un horno a $90 ^\circ C$. Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de $(23 \pm 1) ^\circ C$ **164**

Lista de tablas.

Tabla 1. Parámetros óptimos del pulso cronoamperométrico asociados a los valores máximos de la corriente de pico catódico para la reducción de OC1.	26
Tabla 2. Criterios estadísticos y comparación estadística para la determinación de agua en [C ₂ mim][NTf ₂] mediante cinco técnicas voltamperométricas de redisolución diferentes (calculados presentados para siete muestras, ± desviación estándar).	36
Tabla 3. Criterios y parámetros estadísticos (± desviación estándar) para la determinación del contenido de agua usando CSSWV-ΣI como técnica de redisolución ^a , junto con la comparación del análisis con la metodología de Karl Fischer (KF).	38
Tabla 4. Criterios y parámetros estadísticos (± desviación estándar) para la determinación del contenido de agua usando CSSWV-ΔI como técnica de redisolución ^a , junto con la comparación del análisis con la metodología de Karl Fischer (KFT).	39
Tabla 5. Evaluación de la precisión de los métodos voltamperométricos con redisolución catódica propuestos para la determinación de agua en [C ₂ mim][NTf ₂], mostrando recobros ^a y errores relativos ^b para cuatro niveles de concentración de agua añadida.	42
Tabla 6. Evaluación de la precisión de los métodos voltamperométricos con redisolución catódica propuestos para la determinación de agua en [C ₂ mim][BF ₄], mostrando recobros ^a y errores relativos ^b para cuatro niveles de concentración de agua añadida.	43
Tabla 7. Evaluación de la precisión de los métodos voltamperométricos con redisolución catódica propuestos para la determinación de agua en [C ₂ Him][NTf ₂], mostrando recobros ^a y errores relativos ^b para tres niveles de concentración de agua añadida.	44
Tabla 8. Evaluación de la precisión de los métodos voltamperométricos con redisolución catódica propuestos para la determinación de agua en [C ₃ mim][NTf ₂], mostrando recobros ^a y errores relativos ^b para tres niveles de concentración de agua añadida.	45
Tabla 9. Evaluación de la precisión de los métodos voltamperométricos con redisolución catódica propuestos para la determinación de agua en [C ₂ mmim][NTf ₂], mostrando recobros ^a y errores relativos ^b para tres niveles de concentración de agua añadida.	46
Tabla 10. Comparación entre el método propuesto para la determinación de agua en [C ₂ mim][NTf ₂] y el método clásico de la valoración de Karl Fischer.	47
Tabla 11. Composición de las disoluciones de llenado de los REs preparados en la Serie A, para [C ₂ mim][NTf ₂] y en la Serie P, para [C ₂ Him][NTf ₂].	59
Tabla 12. Composición de las disoluciones de llenado de los REs preparados en la Serie S, para [C ₂ Him][NTf ₂].	60

Tabla 13. Clasificación de las combinaciones propuestas para los ensayos de caracterización de los procesos electroquímicos a la interfase metal RTIL en cada uno de los disolventes propuestos.	63
Tabla 14. Descripción de las titulaciones potenciométricas propuestas para los ensayos de determinación de K_{sp} o β_n en los RTILs analizados.	63
Tabla 15. Ecuaciones de Nernst para la interfase $Ag^0 [C_2mim][NTf_2]^a$ cuando se utilizan disoluciones de $Ag[NTf_2]$ o $[C_2mim]Cl$	67
Tabla 16. Ecuaciones de Nernst para la interfase $Ag^0 AgCl_{(s)} - [C_2mim][NTf_2]^a$ cuando se utilizan disoluciones de $[C_2mim]Cl$ o $Ag[NTf_2]$	68
Tabla 17. Ecuaciones de Nernst para las interfases $Ag^0 [C_2mim][NTf_2]^a$ y $Ag^0 AgCl_{(s)} [C_2mim][NTf_2]^a$ cuando se utilizan disoluciones de $[C_2mim]Cl$ con $C_{std} > 0.1 \text{ mol L}^{-1}$	69
Tabla 18. Ecuaciones de Nernst para las interfases $Ag^0 [C_2mim][NTf_2]$ y $Ag^0 AgCl_{(s)} [C_2Him][NTf_2]$ cuando se utilizan disoluciones de $Ag[NTf_2]$ en $[C_2Him][NTf_2]$	71
Tabla 19. Ecuaciones de Nernst para las interfases $Ag^0 [C_2Him][NTf_2]$ y $Ag^0 AgCl_{(s)} [C_2Him][NTf_2]$ cuando se utilizan disoluciones de $[C_2mim]Cl$	72
Tabla 20. Tabla de variación de especies para la valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico del volumen del punto final de $[C_2mim]Cl$ con adiciones de $Ag[NTf_2]$ empleando un Ag^0 como electrodo indicador.	73
Tabla 21. Tabla de variación de especies para la valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico del volumen del punto final de $Ag[NTf_2]$ con adiciones de $[C_2mim]Cl$ empleando un $Ag^0 AgCl_{(s)}$ como electrodo indicador.	76
Tabla 22. Parámetros termodinámicos obtenidos de la manipulación de las ecuaciones de electrodo y el ajuste usando las funciones de Gran convenientes en titulaciones representativas, en todos los casos $N = 4$	79
Tabla 23. Parámetros electroquímicos para el par $[Co(Cp)_2]^{+/0}$ en los ARTILs y para el par $[Fe(Cp)_2]^{+/0}$ en el PRTIL, medidos por CV sobre un electrodo de oro usando los RE de la Serie B.	99
Tabla 24. Circuitos equivalentes empleados en este trabajo, elementos que los componen y constantes de tiempo identificadas en cada uno.	118
Tabla 25. Resumen de las expresiones deducidas para determinar C_{dl} y la C_{ad} a partir de las constantes de tiempo identificadas en cada modelo propuesto y expresiones utilizadas para determinar la incertidumbre asociada a cada valor de capacitancia.	119
Tabla 26. Acidez de Hammett y coeficientes de transferencia de actividad del agua al IL para los diferentes RTILs en estudio.	148

Tabla 27. Estimación de la variación del logaritmo del coeficiente de actividad, actividad y logaritmo de coeficiente de transferencia de actividad del agua al disolvente, de un ion solvatado en varios disolventes bajo la ley límite de la teoría de las disoluciones iónicas de Debye – Hückel. ^a	149
Tabla 28. Evaluación primaria de los niveles de acidez en [C ₂ mim][NTf ₂] empleando indicadores coloridos. Se usan las acotaciones siguientes: X = incoloro, Y = amarillo, B = azul, R = rojo, P = púrpura, G = verde.	152
Tabla 29. Tabla de variación de especies para la valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico del volumen del punto final de Pyr con adiciones de HOTf en [C ₂ mim][NTf ₂], empleando W ⁰ WO _{3(s)} como electrodo indicador.	155
Tabla 30. Comparación entre los valores del $pK_{a(RTIL)}$ del par HPyr ⁺ /Pyr encontrados por la correlación de escalas de acidez y por los ensayos potenciométrico tanto en el ARTIL [C ₂ mim][NTf ₂] como en el PRTIL [C ₂ Him][NTf ₂].	161
Tabla 31. Parámetros electroquímicos para el par H ⁺ /H ₂ en los RTILs estudiados, medidos por CV sobre un electrodo de Pt-Pt de reciente fabricación.	163
Tabla 32. Parámetros electroquímicos para el par HPyr ⁺ /Pyr + H ₂ en los RTILs estudiados, medidos por CV sobre un electrodo de Pt-Pt de reciente fabricación. La especie HPyr ⁺ se obtuvo <i>in situ</i> por la adición de 1 equivalente de Pyr a una disolución de HOTf.	166

Resumen.

En este trabajo se describe una serie de metodologías para controlar y caracterizar líquidos iónicos a temperatura ambiente, con el fin de utilizarlos como disolventes iónicos, en los que sea posible diseñar medios de reacción que permitan encaminar reacciones electroquímicas a través de una ruta mecanística específica. En los líquidos iónicos analizados se realizaron cuatro estudios encaminados a (1) la determinación electroquímica del agua como impureza ubicua, mediante el empleo de métodos electroquímicos alternativos a la valoración coulombimétrica de Karl Fischer; (2) la especiación química del sistema plata(I) – cloruro para construir electrodos de referencia verdaderos, reproducibles y robustos para su uso en líquidos iónicos; (3) la caracterización de la interfase conductor electrónico|líquido iónico, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica para determinar posibles adsorciones de iones a los electrodos y (4) la descripción tanto de la determinación como del control de los niveles de acidez de Brønsted – Lowry en líquidos iónicos, y su correlación con la escala de *pH* en agua mediante el empleo de coeficientes de transferencia.

Los aportes de estas cuatro secciones permitirán el empleo analítico de los líquidos iónicos a temperatura ambiente como hoy en día se hace con el agua y con algunos disolventes moleculares convencionales.

Abstract.

This work describes a series of methodologies to control and characterize a family of room temperature ionic liquids, to use them as ionic solvents, in which it could be possible designing reaction media that allow to route electrochemical reactions through a specific mechanistic route. In the ionic liquids analyzed, four studies were carried out towards: (1) the electrochemical determination of water as a ubiquitous impurity, using alternative electrochemical methods to the Karl Fischer coulometric titration; (2) the chemical speciation of the silver (I) – chloride system in order to construct true, reproducible and robust reference electrodes for their use in ionic liquids; (3) the characterization of the electrical conductor|ionic liquid interface by means of electrochemical impedance spectroscopy to determine the possible adsorption of ions on the electrodes and (4) the description of both the determination and the control of the Brønsted - Lowry acid levels, in ionic liquids and its correlation with the *pH* scale in water by the use of transfer coefficients.

The contributions of these four sections will allow the analytical use of room temperature ionic liquids as nowadays is done with water and with some conventional molecular solvents.



Introducción general.

Los líquidos iónicos (ionic liquids, por sus siglas en inglés IL), son una familia de compuestos químicos que presentan un punto de fusión menor a 100 °C⁷. Están formados por un catión voluminoso de naturaleza orgánica (como el N,N-dialquilimidazolio, N-alquilpiridinio, N,N,N,N-tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, por mencionar algunos) y por un anión coordinante de carácter inorgánico (Cl⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, etcétera) u orgánico (tosilato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida ([NTf₂]⁻), trifluorometansulfonato ([OTf]⁻), dicianamida, etcétera)⁸. Se consideran disolventes neotéricos de diseño y de carácter iónico, pues los aniones y los cationes que los conforman pueden estar funcionalizados (para una tarea específica) y porque son líquidos a temperatura ambiente, a diferencia de las sales de cationes inorgánicos⁹.

La historia de los ILs inició en 1914, cuando fue publicado el primer reporte formal sobre un IL a temperatura ambiente por Walden¹⁰. Posteriormente se desarrollaron los ILs con iones cloroaluminato ([AlCl₄]⁻) por Hurley y Wier en el Rice Institute, en Texas, motivados por el electrodeposición de aluminio en sales fundidas a temperatura ambiente¹¹. Este pequeño conjunto de compuestos recibió el nombre de ILs de primera generación y, en general, eran difíciles de sintetizar y manipular dada la elevada reactividad de sus aniones con el agua y el aire. Fue hasta 1992 cuando Wilkes y Zawarotko sintetizaron series de ILs a base de dialquilimidazolio con aniones débilmente coordinantes, como tetrafluoroborato ([BF₄]⁻) o hexafluorofosfato ([PF₆]⁻). Estos ILs resultaron más estables al aire y la humedad, y son considerados como ILs de segunda generación¹²; sin embargo, existen reportes en los que se describe que la descomposición de los aniones por contacto con el agua produce compuestos tóxicos. Actualmente existen ILs que están constituidos con aniones tales como bis(trifluorometilsulfonyl)imida ([NTf₂]⁻), trifluorometansulfonato ([OTf]⁻) o perfluoroalquilfosfato ([FAP]⁻), que resultan químicamente más estables al agua y al aire¹³. Éstos últimos corresponden a los ILs de tercera generación que en esencia son hidrofóbicos.

Desde entonces hasta la fecha se han desarrollado numerosas investigaciones utilizando las propiedades de estos medios de reacción relativamente nuevos. El número de publicaciones basadas en ILs creció de 14 en 1990 a aproximadamente 1500 en 2005 y la tendencia parece ir en aumento ¹⁴, como muestra la Figura A, hasta principios de 2017.

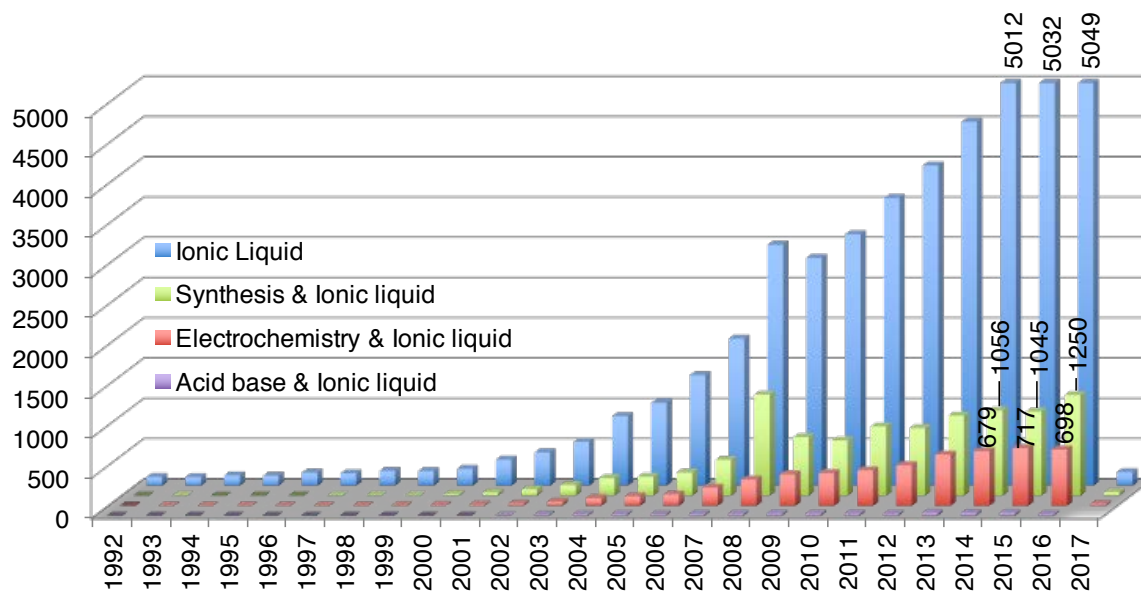


Figura A. Tendencias en investigación científica descrita con base en el número de publicaciones en revistas arbitradas en inglés desde 1992 hasta enero de 2017, utilizando Scopus como motor de búsqueda. Se encontraron un total de 43835 artículos con las palabras Ionic Liquid; 10191, con las palabras Ionic Liquid & Synthesis (o palabras relacionadas); 5496, con las palabras Ionic Liquid & Electrochemistry (o palabras relacionadas) y finalmente 346 artículos con Ionic Liquid & Acid & base (o palabras relacionadas), de los cuales sólo 87 artículos corresponden a los últimos tres años.

Algunas de las propiedades más importantes de los ILs se resumen en la Tabla A; sin embargo, los magnitudes de éstas pueden variar en gran medida entre un IL y otro ¹⁵. La cantidad de ILs disponibles comercialmente es comparable con el número de disolventes orgánicos conocidos, pero se sabe que el número de ILs posibles (considerando algunas mezclas binarias de utilidad) puede llegar a ser enorme, pues la amplia gama de combinaciones entre cationes y aniones conocidos permitiría crear alrededor 10^{18} ILs ¹³, lo que seguramente convertirá su estudio en un área importante de la química en el futuro.

Algunas de estas propiedades derivan en características de utilidad analítica, tales como su conductividad iónica intrínseca ^{16,17}, la inmiscibilidad con agua ^{18,19} y su estabilidad electroquímica ²⁰, que no resultan comunes para los disolventes orgánicos convencionales que se han utilizado durante décadas ²¹.

Tabla A. Propiedades fisicoquímicas esenciales de los RTILs y sus consecuencias.

Propiedad	Consecuencia
Bajo punto de fusión.	Pueden ser tratados como disolventes líquidos a temperatura ambiente. Amplio intervalo de temperaturas de trabajo. Volatilidad nula.
Presión de vapor despreciable.	Térmicamente estable. No inflamables. Parámetros como C_o , estables en el tiempo. Elevada densidad iónica.
Composición iónica.	Elevada conductividad iónica en ausencia de electrolitos soportes. Elevada estabilidad iónica.
Aniones y cationes orgánicos e inorgánicos.	Síntesis bajo diseño. Diversas formas de clasificación. Capacidad de combinación prácticamente ilimitada.

Los ILs pueden clasificarse de muchas maneras atendiendo a alguna o algunas de sus propiedades. Aquellos compuestos iónicos que requieren condiciones controladas de temperatura para presentarse en estado líquido, reciben el nombre de sales fundidas (molten salts, por sus siglas en inglés MS); mientras que aquellos que pueden ser completamente líquidos a $T < 100$ °C simplemente reciben el nombre de líquidos iónicos. Una subclasificación de esta familia son los líquidos iónicos a temperatura ambiente (room temperature ionic liquids, por sus siglas en inglés RTIL), que son líquidos usualmente a temperaturas por debajo de 30 °C. Estos ILs son de suma importancia para el trabajo experimental porque las condiciones de temperatura en que se emplean son iguales que en los disolventes orgánicos convencionales ²². La clasificación histórica hace referencia al tipo de anión que compone al IL y a la facilidad con la que el agua podría hidrolizarlo

cuantitativamente. Como se ha descrito en esta introducción, existen ILs de primera, segunda o tercera generación ²³. Existe una clasificación adicional que se sustenta en su síntesis a partir de una reacción ácido – base de Brönsted – Lowry, en la que el IL es el producto de la transferencia protónica entre el ácido conjugado del anión que compone al IL y la base conjugada del catión que también lo compone ^{24,25}. Se puede considerar que, si tal transferencia es químicamente reversible, se tiene un líquido iónico prótico a temperatura ambiente (protic room temperature ionic liquids, por sus siglas en inglés PRTIL); en caso contrario, se tendrá un líquido iónico aprótico a temperatura ambiente (aprotic room temperature ionic liquids, por sus siglas en inglés ARTIL) ²⁵⁻²⁷. Existen algunos PRTILs que pueden tener cationes con grupos funcionales con características químicas ácido – base de Brönsted – Lowry ^{28,29}.

Hay un interés creciente hacia los cationes funcionalizados en los que se une covalentemente, a través de un espaciador, un grupo funcional que le confiere al conjunto una propiedad química particular para una aplicación específica ³⁰. Estos ILs son denominados como líquidos iónicos para tareas específicas (task specific ionic liquids, por sus siglas en inglés TSIL). Se han reportado TSIL con propiedades quirales ³¹, redox ³², catalíticas ³³, entre otras.

Hoy en día es posible encontrar diversas aplicaciones para cualquiera de las diversas clases de ILs. Entre ellas las hay de carácter sintético ³⁴, analítico ^{35,36}, electroquímico ^{10,14}, nuclear e industrial ³⁷ y como nuevos materiales³⁸; sin embargo, la química y concretamente la electroquímica de estos disolventes es aún un campo novedoso de investigación a nivel mundial.

Ya sea para su aplicación o bien para su estudio, es necesario realizar controles extremos de las impurezas presentes en esta clase de disolventes. Entre ellas se encuentran iones como Ag^+ ó halogenuros, que son remanentes de los procesos de síntesis por metátesis en algunos ILs de segunda generación ^{30,39}. El agua constituye la más significativa impureza presente en los ILs como resultado de su síntesis o de la absorción del aire durante el almacenamiento, antes o durante el curso de un experimento llevado a cabo en condiciones

inadecuadas⁴⁰. Las impurezas descritas son detectadas en una u otra medida por técnicas electroquímicas; sin embargo, su presencia en los ILs puede alterar sustancialmente sus propiedades como la viscosidad y densidad, la conductividad, la ventana electroactiva de los medios de reacción o funcionando como donadores o receptores de protones⁴¹.

La química en disolución en RTILs requiere de un conocimiento concreto tanto de los procesos de formación como de los procesos al equilibrio de las disoluciones, toda vez que estos últimos definen parcialmente el éxito o el fracaso de una reacción determinada. Por esta razón, resulta imperativo conocer y controlar los parámetros químicos en condiciones impuestas de equilibrio químico, tales como el pH , el pe , pM o algún pL definido⁴²⁻⁴⁴. Por ejemplo, los procesos de síntesis en algunos disolventes no acuosos emplean amortiguadores ácido – base para controlar los niveles de acidez, tal y como ocurre con el agua^{45,46}, atendiendo a la definición clásica de disolventes moleculares anfipróticos en los que tamaño de la escala de pH estará restringida por la constante de autoprotólisis ($pK_{(s)}$) del disolvente de acuerdo con la teoría ácido – base de Brønsted – Lowry⁴⁷.

En este trabajo se plantea el control y caracterización de los medios de reacción convenientes, en una serie de ILs tipo imidazolio, para el ensayo de estándares electroquímicos, la evaluación de posibles buffers que permitan controlar los niveles de acidez y la exploración de diversas reacciones químicas que se vean afectadas por estas imposiciones. Se estiman además los parámetros de electroanálisis (C_{H_2O} , E vs. RE, nivel de acidez) que permiten describir posibles reacciones electroquímicas a través de una ruta mecanística específica. En la Tabla B se enlistan las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos del tipo imidazolio y basados en el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida utilizados a lo largo de este trabajo. Como todos estos disolventes son líquidos a temperatura ambiente, en lo sucesivo se denotarán en conjunto como RTILs.

Tabla B. Propiedades fisicoquímicas de los RTILs empleados en este trabajo.

Parámetro ^a	[C ₂ Him][NTf ₂]	[C ₂ mim][NTf ₂]	[C ₃ mim][NTf ₂]	[C ₂ mmim][NTf ₂]
Estructura				
$m/g\ mol^{-1}$	377.28	391.31	405.34	405.34
$\rho/g\ cm^{-3}$	1.614 ^b	1.53	1.48	1.495
$\eta/10^2\ P$	54.0	34	45.7	88
$\kappa/10^3\ S\ cm^{-1}$	8.4 ^b	8.8	2.52	3.2
$T_m/^\circ C$	$\cong 7$	-15	$\cong 0$	$\cong 27$
$T_g/^\circ C$	-88	-98	-87	-
$T_d/^\circ C$	413	455	452	456

^a Los valores se refieren a los RTILs puros de acuerdo a las referencias ^{15,48}.

^b Valores determinados experimentalmente.

Para cubrir los objetivos del proyecto, se propone la división del trabajo experimental en cuatro áreas que permiten describir, en temáticas, las particularidades a controlar para alcanzar una descripción adecuado de los niveles de acidez, según el modelo de Brönsted – Lowry.

En el Capítulo 1 se desarrolla un método electroanalítico nuevo y alternativo al método de Karl Fischer para determinar el contenido de agua remanente en RTILs secos, basado en la formación controlada de óxidos de oro. Conocer la concentración de esta impureza es importante, pues la pureza de los RTILs determinará el estado en el que son reportados varios parámetros relacionados con sus propiedades intrínsecas ¹. En el resto del trabajo se obtienen resultados que dependen de la cantidad de agua en cada RTIL, y he ahí la razón por la que este estudio es una de las partes fundamentales del proyecto presentado.

En el Capítulo 2 se describe la construcción y evaluación de electrodos de referencia verdaderos para su uso en RTILs, incluyendo la especiación química del sistema $AgCl_{(s)}/[AgCl_n]^{(1-n)}$ por diversas técnicas electroquímicas. Es imprescindible comprender los

equilibrios responsables de los potenciales en las interfases para justificar el porqué de los valores de potencial observados.

En el Capítulo 3 se describen los fenómenos responsables de la oxidación y reducción, observados por voltamperometría cíclica, de cada uno de los RTILs en estudio, y se formula una hipótesis para explicar las anomalías observadas en los valores de potencial en los que aparecen las barreras anódicas de éstos, en términos de posibles adsorciones sobre los electrodos metálicos.

Finalmente, en el Capítulo 4, se presenta un estudio integral para explicar el fenómeno ácido – base que se presenta en los RTILs en estudio en términos de la teoría de Brönsted – Lowry. Con la información obtenida se explican los cambios de reactividad observada en algunos compuestos de prueba.

Hipótesis.

El control de los niveles de acidez según Brønsted – Lowry en los líquidos iónicos a temperatura ambiente del tipo imidazolio, es determinante para aquellas reacciones químicas o electroquímicas que muestran dependencia de éste en los disolventes moleculares convencionales, y puede conseguirse al igual que en éstos utilizando donadores o aceptores de protón adecuados, seleccionados a partir de la construcción de escalas de acidez en líquidos iónicos con los controles experimentales necesarios para asegurar datos consistentes.

Objetivo.

Predecir y controlar reacciones químicas y electroquímicas mediante la imposición de niveles de acidez de Brønsted – Lowry en líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL) del tipo imidazolio, y describir de forma elemental la reactividad ácido-base en estos medios.

Objetivos particulares.

1. Cuantificar la presencia de agua en los RTILs en estudio.
2. Desarrollar electrodos de referencia (RE) verdaderos para los RTILs empleados en este trabajo, de manera que presenten un comportamiento nernstiano, mínimas derivas de su potencial de electrodo, y cuya construcción sea reproducible y justificable.
3. Describir los procesos que acontecen en la interfase conductor electrónico|RTIL para explicar la posible adsorción de especies químicas.
4. Controlar los niveles de acidez en RTILs de acuerdo con la teoría ácido-base de Brønsted – Lowry para dirigir o predecir reacciones electroquímicas o químicas en dichos medios.



Capítulo 1. Control de la cantidad de agua presente en RTIL mediante técnicas electroquímicas.

1.1 Introducción.

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs, por sus siglas en inglés) son disolventes muy útiles con diferentes aplicaciones químicas, especialmente en el área de la investigación electroquímica, tanto en un ámbito fundamental como aplicado ²³, toda vez que inherentemente poseen una conductividad iónica elevada en estado puro, así como otras propiedades físicas y químicas interesantes, tales como una presión de vapor despreciable, una gran estabilidad térmica, una amplia ventana electroquímica, y la capacidad de disolver un número importante de solutos de tipo orgánico e inorgánico ⁸. Las propiedades de los RTILs varían mucho de un compuesto a otro ¹⁵, siendo claramente dependientes de la cantidad y naturaleza de las diferentes impurezas que se encuentran comúnmente en esta familia de compuestos ⁴⁹. En particular, el contenido de agua puede modificar sustancialmente muchas propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los RTILs, tales como la densidad, la viscosidad ⁴¹, la conductividad ¹⁷ o incluso a su estabilidad química. Muchos RTILs de segunda generación, basados en aniones tales como tetrafluoroborato o hexafluorofosfato, pueden experimentar hidrólisis cuando se ponen en contacto con el agua, lo que puede resultar en la formación de impurezas tóxicas y con características próticas, tales como el fluoruro de hidrógeno ⁵⁰.

La elevada sensibilidad de los experimentos electroquímicos exige un control estricto de las impurezas presentes en estos disolventes, incluyendo otros iones, gases y agua. Un estudio llevado a cabo en doce RTILs demostró que la amplitud de la ventana electroactiva depende de la cantidad de agua que permanece en el disolvente después de someterse a un proceso de secado determinado ⁵¹. La amplitud de la ventana electroquímica disminuye a medida que el contenido de agua aumenta, siendo mayor, por lo tanto, para aquellos RTILs secados al vacío que para los RTILs que contienen agua. Claramente, la pureza es un factor determinante en las propiedades fisicoquímicas de los RTILs. Se ha informado que la

presencia de incluso pequeñas concentraciones de cloruro en un líquido iónico, aumentan sustancialmente su viscosidad; mientras que la presencia de agua la reduce ⁴¹. El agua también puede alterar las propiedades de transporte de masa ^{17,52,53} y la reactividad de algunos sustratos electroactivos en RTILs ⁵⁴⁻⁵⁶. Por lo tanto, el agua es no sólo una impureza en RTILs, sino un modificador importante de su reactividad química.

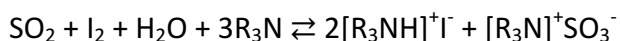
En los RTILs, cuando el tamaño de las especies químicas que difunden es similar al tamaño de los iones que componen al RTIL, la ecuación de Stokes-Einstein parece funcionar adecuadamente ⁵⁷, así que uno de los principales factores que influyen en el coeficiente de difusión, D , de especies electroactivas es la viscosidad del medio, η ⁵⁸. Por lo tanto, el contenido de agua de los RTILs debe ser informado con el fin de evitar errores sistemáticos y comparaciones incorrectas asociadas con el cálculo de datos, tales como el producto de Walden, $D\eta$.

La electrólisis del agua en RTILs se ha utilizado como una medida para controlar su presencia en estos disolventes, mediante la producción de O_2 y H^+ al ánodo y de H_2 y OH^- al cátodo. Sin embargo, este proceso no permite determinar la cantidad de agua que el RTIL capturará debido a una eventual manipulación o almacenamiento. Por otra parte, varios solutos de interés con propiedades redox pueden electrolizarse a valores de potencial menores que los de oxidación o reducción del agua misma, generando productos no deseados ⁵⁹. La adsorción de agua en los RTILs también se ha medido usando métodos gravimétricos, pero el contenido exacto de agua en el RTIL no puede determinarse con gran exactitud debido a la absorción de agua proveniente de la atmósfera y el montaje experimental descrito para realizar la medición no es adecuado para propósitos electroquímicos ⁶⁰. Aunque existen diferentes métodos electroanalíticos para la determinación del contenido de agua en disolventes no acuosos, la mayoría de ellos son destructivos, requieren grandes cantidades de muestra o necesitan reactivos adicionales ^{61,62}. Recientemente se ha informado la determinación de agua en RTILs utilizando el $K_3[Fe(CN)_6]$ como sonda redox. La intensidad de corriente de pico de reducción encontrada por voltamperometría de onda cuadrada (SWV, por sus siglas en inglés) es directamente proporcional a la cantidad de agua en el RTIL;

sin embargo, en el reporte correspondiente no se anexan criterios estadísticos analíticos tales como la incertidumbre, los límites de detección (LOD) y los límites de cuantificación (LOQ) ⁶³.

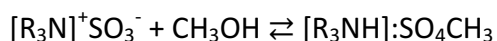
En la mayoría de los casos, el agua en disolventes no acuosos (incluyendo los RTILs) se cuantifica mediante la valoración de Karl Fischer (KFT) como método de referencia ⁶⁴⁻⁶⁶. Existen dos variantes principales de esta determinación: la primera de ellas es la valoración volumétrica y la segunda, la determinación coulombimétrica, siendo esta última el procedimiento que requiere la menor cantidad de muestra y que tiene el mayor control sobre la determinación del agua. El método Karl Fischer se basa en la reacción entre el yodo, SO₂, una base y un alcohol primario que es utilizado a la vez como medio de reacción. En presencia de agua, se lleva a cabo un proceso en dos etapas. En primer lugar, el SO₂ se oxida a SO₃ y el yodo se reduce a yoduro de acuerdo con la Ecuación 1, en la que se suele utilizar piridina⁶⁷, imidazol ⁶⁸ o una amina primaria del tipo RNH₂. La función de la base elegida es amortiguar los niveles de acidez a valores lo suficientemente elevados para neutralizar el HI y el H₂SO₄ formados en primera instancia ⁶⁹.

Ecuación 1

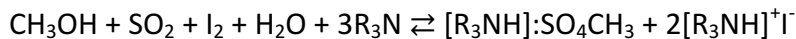


Entonces, el último producto de la reacción anterior, una sal interna de piridina con el n-sulfonato, se estabiliza por la acción del alcohol primario, en este caso CH₃OH, para formar el metilsulfonato de piridinio que evita que el complejo de piridina reaccione con otra molécula de agua u otro compuesto con hidrógeno activo, como lo describe la Ecuación 2 ⁶⁷:

Ecuación 2



Por lo tanto, una mol de yodo es equivalente a una mol de agua. La Ecuación 3 es una expresión simplificada de la KFT ⁶⁷:



Independientemente de la cantidad de agua residual en un RTIL, el método de KFT requiere que la muestra sea diluida en el medio de reacción, evitando que ésta sea recuperada una vez que el análisis ha terminado. Esta situación es un factor agravante cuando se intenta cuantificar cantidades muy pequeñas de agua (inferior a 10 ppm), ya que se necesitan grandes cantidades de muestra para obtener resultados significativos utilizando montajes experimentales tradicionales. Aunque el método KFT se puede utilizar para determinar el contenido de agua en la mayoría de los RTILs, podría resultar inadecuado para algunos RTILs costosos o para RTILs con procesos complicados de síntesis ⁷⁰. Además, se sabe que el método de KFT presenta algunos inconvenientes para la determinación de agua en muestras que contienen ácidos carboxílicos o grupos ácidos. Estos problemas pueden dar lugar a errores sistemáticos, a pesar de las correcciones apropiadas que se pueden aplicar con el fin de obtener resultados precisos ⁷¹. En consecuencia, el análisis de agua en líquidos iónicos próticos (PRTILs) podría ser susceptible a dichos errores.

En este capítulo se describe la optimización de un método para la determinación de agua en RTILs mediante voltamperometría de barrido lineal con redisolución catódica (cathodic stripping linear sweep voltammetry, por sus siglas en inglés CSLSV), voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución catódica (cathodic stripping differential pulse voltammetry, por sus siglas en inglés CSDPV) y voltamperometría de onda cuadrada con redisolución catódica (cathodic stripping square wave voltammetry, por sus siglas en inglés CSSWV) en cinco líquidos iónicos a base de imidazolio: ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ y $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$), empleando el método de adiciones estándar añadiendo alícuotas de una disolución estándar de agua al RTIL correspondiente. El objetivo de este trabajo es proporcionar un método simple y rápido para la cuantificación del agua en RTILs, sin la necesidad de reactivos químicos adicionales, que permita determinar con precisión la cantidad de agua presente en un RTIL dado. Basándonos en el trabajo previo de Bond *et al.* ⁷², nuestro método emplea la electrooxidación de un electrodo

de oro sumergido en el RTIL ante la presencia de agua residual, lo que resulta en la formación de una capa de óxido de oro sobre el electrodo. La reducción posterior de este óxido, a medida que se aplica un barrido de potencial catódico, da lugar a una corriente de pico catódico que es directamente proporcional a la concentración de agua en el RTIL. Se utilizó un programa optimizado de SWV como técnica de redisolución, ya que mostró una mejor sensibilidad que la lograda utilizando voltamperometría cíclica o voltamperometría diferencial de pulsos como técnicas de redisolución ¹. Este método es susceptible a una optimización ulterior para su uso con nuevos RTILs, y se puede aplicar bajo diferentes condiciones de trabajo experimental.

1.2 Sección experimental.

1.2.1 Reactivos.

Se utilizaron cuatro RTILs de carácter aprótico y uno de carácter prótico para verificar la aplicabilidad de la metodología propuesta. Los líquidos iónicos apróticos (ARTILs) utilizados fueron bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, Aldrich, $p \geq 98\%$), bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-propil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$, Iolitec, $p > 99\%$), bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, ($[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$, Iolitec, $p > 99\%$) y tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$, Aldrich, $p > 98,5\%$) (Figura 1). El RTIL prótico (PRTIL) usado fue la bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etilimidazolio ($[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, Iolitec, $p > 98\%$) (Figura 1). También se utilizó cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, $p > 98\%$) así como ferroceno ($\text{Fe}(\text{Cp})_2$, bis(ciclopentadienil)hierro(II), $p > 98\%$) y hexafluorofosfato de colbalticinio (hexafluorofosfato de bis(ciclopentadienil)cobalto(III), $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$, $p > 98\%$) como compuestos redox de referencia interna. Estos tres últimos reactivos fueron utilizados tal como se recibieron de Aldrich y se mantuvieron dentro de un desecador. Todos los RTILs empleados se utilizaron sin purificación adicional. Se empleó agua ultrapura ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) dosificada de un sistema de agua Milli-Q, para preparar las disoluciones

estándar de agua requeridas. Para mantener una atmosfera inerte y seca durante las mediciones se utilizó nitrógeno 4.8 (N₂, Praxair, $p \geq 99.998\%$).

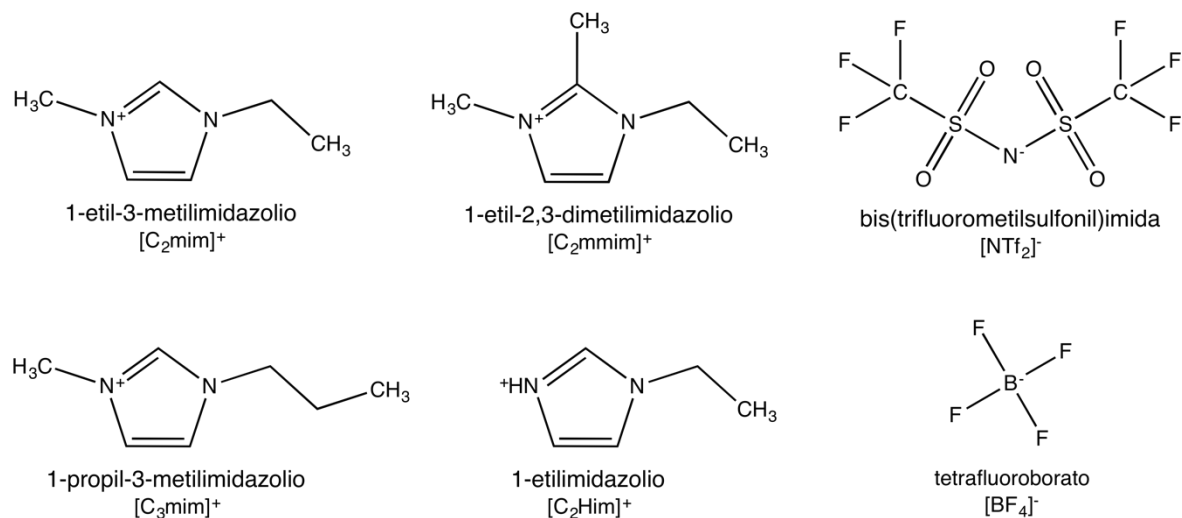


Figura 1. Cationes y aniones que componen a los RTILs usados en este apartado.

1.2.2 Instrumentos.

Se utilizó un bipotenciostato (modelo 920C, CH Instruments, Austin, TX) para los experimentos electroquímicos con una configuración de celda de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de oro (Au, CH Instruments, 1.5 mm de diámetro) como electrodo de trabajo (working electrode, por sus siglas en inglés WE) y se usó un alambre en espiral de platino como contraelectrodo. Los electrodos de oro se pulieron primero con alúmina en polvo (Buehler) con un tamaño de partícula de 0.3 μm y posteriormente con alúmina en polvo (Buehler) 0.05 μm sobre un paño microcloth (Buehler), después se limpiaron con agua desionizada ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) en un baño ultrasónico, cada uno y de manera separada durante 10 minutos. Los electrodos finalmente se enjuagaron con acetona y se dejaron secar bajo un flujo de N₂ seco a temperatura ambiente. Todas las masas se midieron usando una balanza Mettler XP105DR ($\pm 0.01 \text{ mg}$).

1.2.3 Mediciones electroquímicas.

Se utilizaron cinco electrodos de referencia a base de la interfase $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(s)}$ preparados en tubos de vidrio sellados con tapones de vidrio Vycor® para cada RTIL propuesto. La configuración de celda empleada fue $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^-|\text{RTIL}||$. Cada electrodo de referencia se llenó con una disolución interna de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ en el RTIL correspondiente, y todos ellos se almacenaron cinco días antes de su primer uso⁷³. La estabilidad de sus valores de potencial de electrodo a través del tiempo fue determinada mediante voltamperometría cíclica (CV) del ion cobalticinio, $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ sobre electrodos de oro, debido a que el par redox cobalticinio/cobaltoceno, $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$, es un estándar interno fiable para la calibración del potencial de electrodos de referencia (reference electrode, por sus siglas en inglés RE) en diferentes medios de tipo no acuoso, así como en RTILs^{58,74}. Se utilizó el par redox ferricinio/ferroceno, $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{+/0}$, como referencia redox interna para los experimentos llevados a cabo en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ ⁷⁵. La preparación de las disoluciones de los estándares redox se llevó a cabo pesando la cantidad suficiente de $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$ o $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ en cada RTIL de tal suerte que $C \geq 25 \text{ mmol L}^{-1}$, con agitación continua durante toda la noche en atmósfera de N_2 para conseguir la disolución completa. Todos los valores de potencial de esta sección están referidos al potencial de media onda del par redox $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$. Todas las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en atmósfera de N_2 seco con ayuda de una AtmosBag® (Aldrich), utilizando una celda electroquímica con un volumen máximo de 1 mL. De manera general, se compensó el 95% de la resistencia eléctrica de cada disolución como caída óhmica y los valores de dicha resistencia fueron encontrados por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), utilizando una señal sinusoidal de potencial en función de la frecuencia, con una amplitud pico a pico de 10 mV sobre el valor del potencial de circuito abierto (OCP). Los valores de la resistencia eléctrica encontrados a altas frecuencias fueron de entre 200 y 1000 Ω , dependiendo del material del electrodo, el RTIL estudiado, el contenido de agua y la disposición espacial de los electrodos en la celda. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente ($23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). El total de los errores gravimétricos y volumétricos fue menor del 4%. Para el análisis de agua por Karl Fischer y mediante la construcción de las curvas de calibración, los RTILs se secaron bajo

cualquiera de las siguientes tres condiciones: (1) secado al vacío a 60 °C en agitación continua a esta temperatura durante 12 horas; (2) secado a presión atmosférica (585 torr) a 90 °C durante 24 horas o (3) usados como son recibidos y guardados en un desecador en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente.

Para preparar las disoluciones estándar de agua en cada RTIL se usó una jeringa de vidrio (Hamilton, EE.UU.) de 10 μL para tomar un volumen apropiado de agua de Tipo I que fue añadida a una masa no mayor de 1.5 g de cada líquido iónico. La jeringa se lavó varias veces con metanol y acetona y se secó bajo vacío antes y después de la adición. La mezcla resultante se agitó bajo atmósfera de nitrógeno hasta que sólo fue visible una sola fase. La concentración de saturación de agua en cada RTIL se verificó previamente con el fin de evitar hacer adiciones demasiado grandes de agua como para producir sistemas heterogéneos^{40,51}. Con base en ese valor de saturación, se prepararon las disoluciones estándar de agua con valores de concentración cinco veces más bajos. Por ejemplo, para los análisis cotidianos ejecutados en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, se utilizó un volumen inicial de 1.5 mL de líquido iónico, que corresponde a una masa de 2.3566 g. Con el fin de hacer crecer la capa de óxido de oro sobre el electrodo de trabajo, se impuso un pulso cronoamperométrico (CA) a un valor de potencial cercano a la barrera anódica, de tal manera que los potenciales de polarización correspondieran a aquellos que dan lugar a los siguientes valores de corrientes anódica: 20, 50, 75, 100, 200, o 400 μA . Después de un tiempo de relajación de 5 s, se ejecutó un análisis voltamperométrico previamente optimizado (LSV, DPV o SWV) como técnica de redisolución. Para cualquiera de las técnicas previamente descritas, se compensó el 95% de la resistencia eléctrica de la disolución, determinada por EIS sobre el OCP como se ha descrito anteriormente, como caída óhmica. Entre cada pulso cronoamperométrico y su respectivo barrido voltamperométrico, se realizó una adición de 2.5 μL de la disolución estándar de agua en el líquido iónico con una micropipeta (Eppendorf, EE.UU.). La muestra se agitó hasta que se obtuvo una mezcla homogénea y justo después, se inició un nuevo experimento. En informes anteriores se ha utilizado LSV como método de descarga⁷². En el presente trabajo, se comparan los resultados obtenidos utilizando también DPV y SWV, centrándose en el tiempo de análisis,

la concentración de agua y la sensibilidad. Los parámetros de sensibilidad como el límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), límite de linealidad (LOL) y el intervalo de linealidad (LR), se calcularon de acuerdo con la recomendación de Miller & Miller para curvas de calibración adiciones estándar ⁷⁶.

1.2.4 Valoraciones mediante la metodología de Karl Fischer.

Las valoraciones coulombimétricas de Karl Fischer (KFT) se realizaron utilizando un equipo de KF construido específicamente para los fines de medición que nos competen ^{71,77}. La celda del equipo consiste en un vaso de 100 mL con un tapón ajustable de teflón con cuatro perforaciones. El sistema de los electrodos generadores comprende dos electrodos de Pt separados por un diafragma de vidrio poroso. Uno de estos electrodos se usó con forma helicoidal para aumentar el área dedicada a la producción de I₂, y el otro más grande se usó dentro del catolito para compensar la producción de hidrógeno. El sistema de electrodos detectores comprendía dos cables rectos e idénticos de Pt, pues se utilizó un método de detección de punto final bipotenciométrico ⁷⁸. Se evaluó la precisión y la eficiencia de este equipo KF usando pequeñas adiciones de agua Tipo 1 (1-5 µL) en el compartimento anódico, encontrando un recobro total del 100.2 ± 1.7%, con un volumen mínimo detectable (MDV) ⁷⁷ ligeramente inferior a 0.01 µL de agua y un límite inferior de cuantificación (LOQ) de 0.34 µL. Estos valores son comparables con aquellos reportados para instrumentos comerciales.

1.3 Resultados y discusión.

1.3.1 Formación de una capa de óxidos sobre la superficie del ET.

Es un hecho bien conocido que, a consecuencia de una polarización anódica sobre electrodos de oro en medio acuoso, crecen capas de óxido de oro sobre la superficie del electrodo. Estas capas de óxido, que comprenden hasta cuatro estados de oxidación distintos, pueden crecer siguiendo diferentes mecanismos de crecimiento que resultan de la combinación de parámetros tales como el potencial, el tiempo de polarización, la temperatura^{79,80}, los niveles de acidez y la rugosidad del electrodo de trabajo⁸¹⁻⁸³.

En disolución acuosa, en medio ácido, la capas de AuO pueden formar hasta 3 monocapas superpuestas ($1.158 \mu\text{C cm}^{-2}$) siguiendo una relación logarítmica que resulta ser inversamente proporcional con respecto al tiempo de oxidación. Este mecanismo está limitado por el intercambio entre los átomos de oxígeno electroadsorbido y el metal, y la subsecuente formación de una red cuasi-3D (Ecuación 4)⁷⁹⁻⁸¹.

Ecuación 4



Por otro lado, la imposición de un potencial de polarización mucho más oxidante sobre el electrodo conduce a la formación de una capa de Au_2O_3 que crece tanto tiempo como sea aplicada la perturbación, de acuerdo con la Ecuación 5.

Ecuación 5



En 2011, Billy *et al.* demostraron, por primera vez, la formación de óxidos de oro en líquidos iónicos del tipo imidazolio al depositar películas de oro sobre carbono vítreo⁸⁴. Ellos encontraron que la corriente de pico catódico de la reducción de la capa de óxidos de oro aumentaba de manera directamente proporcional con la cantidad de agua en el RTIL; sin embargo, ellos atribuyeron el cambio en la intensidad de corriente de pico catódico tanto

a una disminución de la viscosidad como a un incremento en la conductividad de la mezcla agua-líquido iónico, y no a la proporcionalidad directa entre la corriente de pico catódico y la concentración de agua en el líquido iónico. Más tarde, Zhao *et al.* aprovecharon el mismo fenómeno y propusieron una metodología para cuantificar el contenido de agua en varios RTILs ⁷² y en varios disolventes orgánicos moleculares ⁸⁵. Recientemente, Droessler *et al.* usaron esta metodología en bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-trimetil-N-butilamonio ([N1114][NTf₂]) para mostrar que el contenido de agua disminuye en el RTIL cuando se usan tamices moleculares de tipo 3A como agente de secado ⁸⁶.

En la Figura 2 se observan los voltamperogramas típicos de los dominios de electroactividad al emplear electrodos de Pt, Au y GC inmersos en [C₂mim][NTf₂] seco.

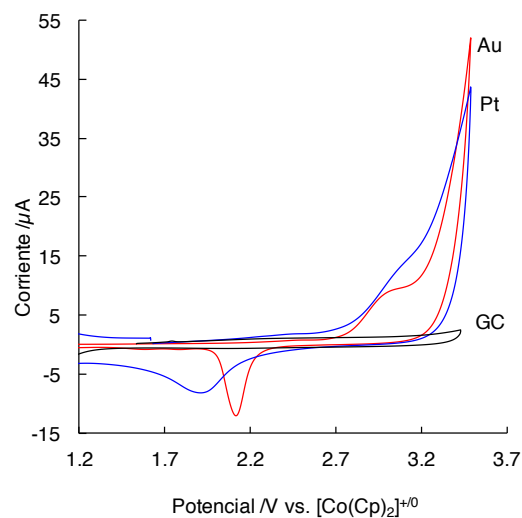


Figura 2. Voltamperogramas típicos (CV) obtenidos en [C₂mim][NTf₂] seco en un horno a 90 °C durante 24 h empleando una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹ y utilizando oro, platino o carbón vítreo como electrodos de trabajo. El barrido anódico de potencial se inició a partir del valor de OCP.

Únicamente se observan corrientes anódicas y corrientes de pico catódico para los electrodos de Pt y Au, que resultan de la oxidación del metal y de la reducción de la capa de óxido de metal formada previamente en el barrido anódico. Tanto las señales catódica y anódica dependen de la cantidad de agua presente en el RTIL y existe una relación directamente proporcional entre el contenido de agua y la corriente de pico catódico, como

se mostrará más adelante. No se observaron corrientes anódicas ni catódicas usando GC como electrodo de trabajo dentro de la ventana de potencial explorado (-0.2 a 3.4 V vs. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$), sin importar el contenido de agua del líquido iónico. La corriente de pico catódico, $i_{p,c}$, es útil para fines de análisis, ya que la señal es reproducible, estrecha, y no muestra ningún otro indicio que pueda denotar un estado de oxidación extra en la película. En este trabajo, el estado de oxidación relacionado con esta señal será etiquetado como OC1, de acuerdo con la notación utilizada por Angerstein-Kozłowska *et al.*⁸⁷. La formación de óxidos de oro en RTILs está condicionada a la presencia de agua residual, y se ha demostrado su influencia perjudicial sobre la electrodisolución de películas de oro en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$, puesto que la eficiencia de la oxidación es menor al 100%⁸⁸.

La Figura 3 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos empleando electrodos de oro inmersos en alguno de cuatro de los RTILs utilizados en este estudio. Con fines comparativos, el potencial de inversión en todos los casos se estableció como el potencial en el que la corriente anódica alcanzó un valor de 50 μA .

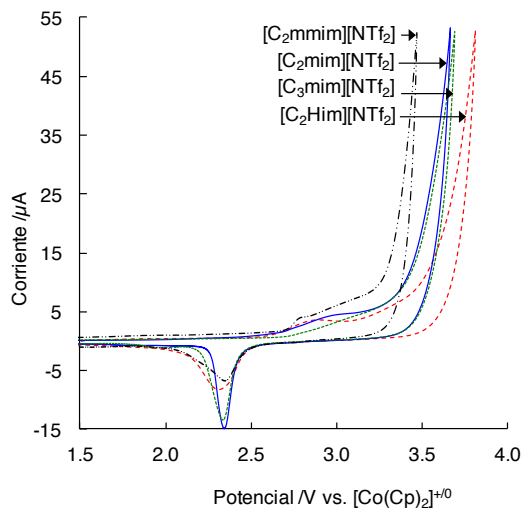


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$, empleando un electrodo de oro como WE. Todos los RTILs se secaron durante 24 h en un horno a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se observa una señal anódica correspondiente a la formación de la capa de óxidos de oro (Ecuación 4). Tras la inversión del barrido de potencial se detecta, en todos los casos, una señal asociada a la reducción de la capa de óxidos de oro previamente formada. Todos los RTILs basados en el anión $[\text{NTf}_2]^-$ mostraron prácticamente la misma diferencia de potencial entre el $E_{p,c}$ y el potencial de inicio de la reacción anódica asociado a la formación de óxido de oro, E_{OS} ($E_{OS} - E_{p,c} \approx 0.36 \text{ V}$). Según Conway *et al.*⁸⁹, este hecho implica que la estructura de óxido de oro se extiende sobre el sustrato de oro (el electrodo de trabajo de oro), a través del mismo mecanismo de intercambio de sitio activo interfacial en estos RTILs. Por el contrario, la barrera anódica de potencial es ligeramente diferente para cada RTIL. Alam *et al.*⁹⁰ propusieron que este efecto puede ser el resultado de la interacción entre los electrones π del anillo imidazolio y el electrodo de metal. Lockett *et al.*⁹¹ han sugerido que los cationes de imidazolio se adsorben en la superficie del electrodo de metal (Pt u Au), incluso a valores positivos de potencial. Debido a que los diferentes cationes tienen sustituyentes distintivos en el anillo imidazolio, se espera que se obtengan diferentes niveles de interacción catión-metal a medida que el potencial se incrementa. Por lo tanto, los cationes del tipo imidazolio poco sustituidos y con sustituyentes pequeños pueden tener interacciones más fuertes con la superficie de oro, lo que hace más fácil oxidar oro en $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ que en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Por el contrario, aparentemente deben existir interacciones entre los cationes $[\text{C}_2\text{Him}]^+$ que estabilizan la superficie del electrodo, dificultando la oxidación de la misma (o de los aniones del líquido iónico), por lo cual la barrera anódica en el $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ está desplazada cerca de 200 mV con respecto a la observada en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$.

El método analítico propuesto en este trabajo, para la determinación de agua en RTILs, se basa en la formación de una capa de óxidos de oro (Ecuación 4) sobre la superficie de un electrodo de oro utilizando un pulso cronoamperométrico (CA) a un valor de potencial lo suficientemente oxidante en presencia de trazas de H_2O presentes en los RTILs después de un proceso de secado determinado. La corriente de pico asociada a la reducción de esta capa de óxidos ($E_{p,c}$), producida por una técnica voltamperométrica (LSV, DPV, SWV) es directamente proporcional a la concentración de agua en el RTIL.

En este estudio se observó que, a medida que aumentan tanto el tiempo de polarización como el valor del potencial de polarización impuesto durante el experimento CA, la corriente de pico de reducción de la capa de óxidos de oro también aumenta. Para elegir la mejor combinación entre el potencial de polarización y el tiempo adecuado para la formación de esta capa de óxidos en el electrodo de trabajo, se llevó a cabo un estudio del efecto que tienen estas variables sobre la intensidad de corriente de pico catódico obtenido por voltamperometría de barrido lineal (LSV) en todos los RTILs analizados. La Figura 4 muestra el valor de la corriente de pico catódico (obtenido por LSV) asociado a una capa de óxido formada por CA empleando un $0 \text{ s} < t_{pol} < 20 \text{ s}$ y a un potencial de polarización, E_{pol} , asociado a un valor determinado de corriente próximo a la barrera anódica de potencial, dentro del intervalo de $20 \mu\text{A} < i_{barrier} < 400 \mu\text{A}$. Cada punto experimental se obtuvo a partir del promedio de tres mediciones, y las correspondientes gráficas de superficie de respuesta se obtuvieron mediante interpolación usando el software Microcal OriginPro 7.5. Las gráficas de superficie de respuesta muestran diferentes pendientes en la vecindad del máximo para los cuatro RTILs basados en el anión $[\text{NTf}_2]^-$. En particular, para $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ (Figura 4A) hay grandes cambios en la respuesta de la corriente de pico catódico si las condiciones óptimas ($E_{pol} = 3.8 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ y $t_{pol} = 20 \text{ s}$) se modifican incluso ligeramente, de modo que se requiere tener un control adecuado del potencial del electrodo durante todo el experimento. Sólo para $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ (Figura 4D) a medida que sea mayor el E_{pol} y más largo el t_{pol} , mayor será la $i_{p,c}$ para la reducción de la capa de óxido. Para los otros RTILs estudiados, el valor máximo de $i_{p,c}$ se obtiene a determinados valores de E_{pol} y t_{pol} , todos ellos reunidos en la Tabla 1. En $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (Figura 4C), el pico catódico aparece a valores de potencial significativamente inferiores (resultados no mostrados) para potenciales de polarización mayores altos que $3.7 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$, probablemente debido a la formación de una capa de óxido de oro con una composición diferente (Ecuación 5). En este caso, ya no se observa el pico catódico atribuido a OC1^{79} .

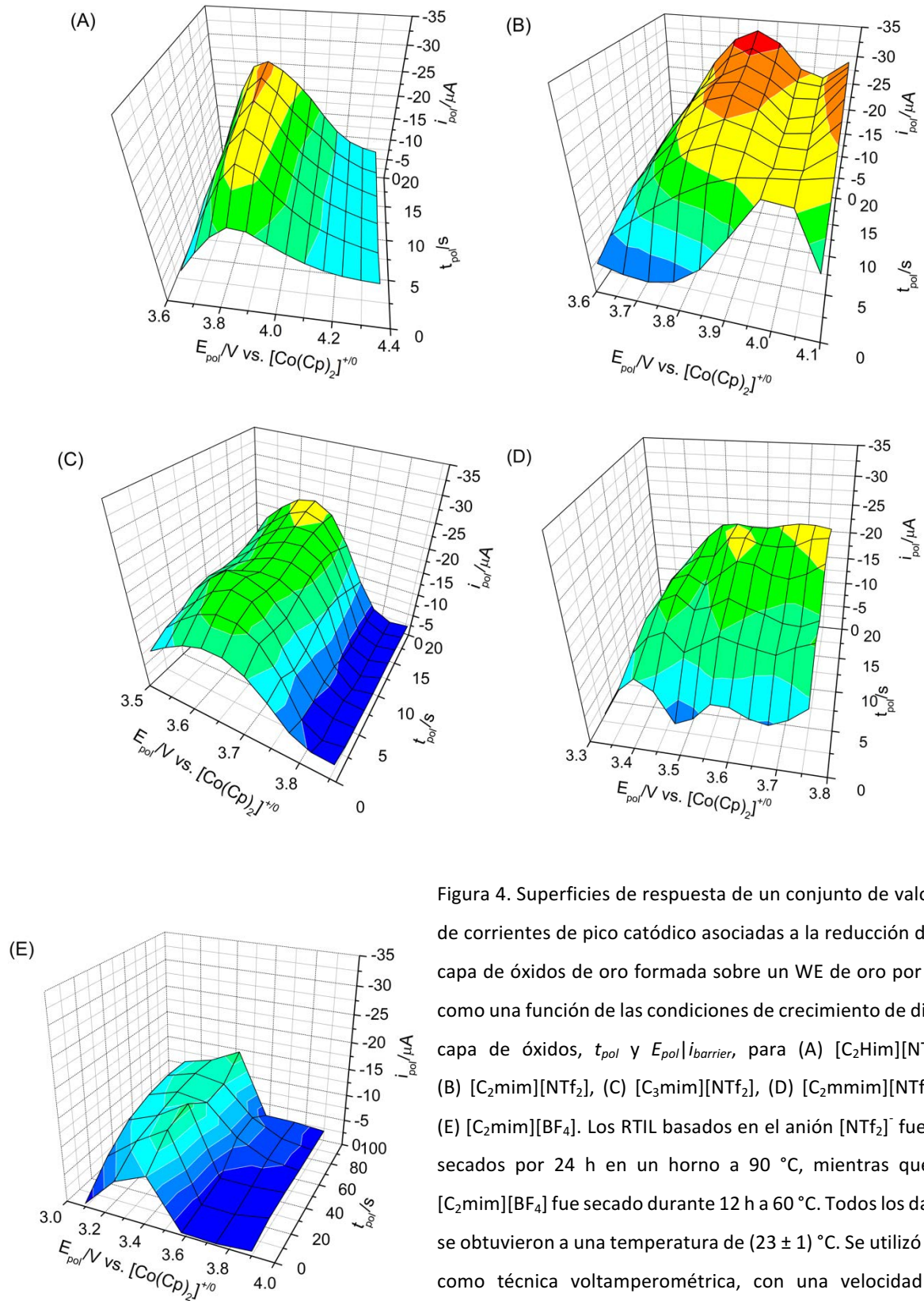


Figura 4. Superficies de respuesta de un conjunto de valores de corrientes de pico catódico asociadas a la reducción de la capa de óxidos de oro formada sobre un WE de oro por CA, como una función de las condiciones de crecimiento de dicha capa de óxidos, t_{pol} y $E_{pol}|i_{barrier}$, para (A) $[C_2Him][NTf_2]$, (B) $[C_2mim][NTf_2]$, (C) $[C_3mim][NTf_2]$, (D) $[C_2mmim][NTf_2]$ y (E) $[C_2mim][BF_4]$. Los RTIL basados en el anión $[NTf_2]^-$ fueron secados por 24 h en un horno a $90^\circ C$, mientras que el $[C_2mim][BF_4]$ fue secado durante 12 h a $60^\circ C$. Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de $(23 \pm 1)^\circ C$. Se utilizó LSV como técnica voltamperométrica, con una velocidad de barrido de $0.100 V s^{-1}$.

En [C₂mim][NTf₂] (Figura 4B), fue posible encontrar un valor de E_{pol} y un t_{pol} en los que la $i_{p,c}$ alcanzó el mayor valor entre todos los RTILs analizados, por lo que es de esperar que la sensibilidad del método sea máxima en este IL cuando se compare con los valores encontrados en el resto. Por el contrario, en [C₂mim][BF₄] (Figura 4E), se presentan los menores valores de $i_{p,c}$ entre todo el conjunto. Entre los últimos dos ILs la única diferencia es el anión que los compone, y pareciera que el proceso de formación y posterior reducción de la capa de óxidos de oro sobre el electrodo es dependiente, en mayor medida, de la naturaleza del anión que del catión que los compone, toda vez que en el resto de los registros de la Figura 4 no se observan cambios notorios al variar de entre un catión y otro.

Tabla 1. Parámetros óptimos del pulso cronoamperométrico asociados a los valores máximos de la corriente de pico catódico para la reducción de OC1.

RTIL ^a	t_{pol} óptimo (s)	E_{pol} óptimo /V vs. [Co(Cp) ₂] ^{+ /0}	$i_{barrera}$ / μ A asociado al E_{pol}
[C ₂ Him][NTf ₂]	20	3.80	50
[C ₂ mim][NTf ₂]	10	3.83	50
[C ₃ mim][NTf ₂]	20	3.63	50
[C ₂ mmim][NTf ₂]	20	3.48	75
[C ₂ mim][BF ₄]	20	3.43	50

^a Todos los RTILs se secaron por 24 horas en un horno a 90 °C, y los datos fueron tomados a (23 ± 1) °C. Se utilizó LSV como técnica voltamperométrica, con una velocidad de barrido de 0.100 V s⁻¹.

Dado que el estudio del comportamiento anódico de los metales en líquidos iónicos es un tema relativamente nuevo, y a la falta de datos sobre distintos tópicos, tales como los niveles de acidez, la formación de complejos, y la identidad de las especies químicas formadas al equilibrio⁸⁴, se realizó un estudio preliminar sobre la identidad del óxido de oro formado sobre el WE. En primer lugar, se determinó el factor de rugosidad promedio de los electrodos de oro, utilizando la metodología informada por Carvalho *et al.*⁸³. Posteriormente, se evaluó la densidad de carga de óxido, q_{ox} , asociada con la señal de reducción de la capa de óxidos formada por CA, mediante la integración del área del pico de reducción de óxido de oro obtenida usando LSV. En disolución acuosa, la densidad de

carga asociada a la formación de una monocapa (1 ML) de AuO es igual a $386 \mu\text{C cm}^{-2}$, mientras que los valores de q_{ox} de los óxidos cuyos espesores varían entre dos monocapas (2 ML) y tres monocapas (3 ML) son 772 y $1158 \mu\text{C cm}^{-2}$, respectivamente^{79-82,87,92,93}. Según Tremiliosi-Filho^{79,80}, la capa de óxido de oro crece hasta 1 ML cuando existe una relación directamente proporcional entre la densidad de carga de la reducción de la capa de óxido, q_{ox} , y el logaritmo del tiempo de polarización usado en la etapa de formación del óxido durante el pulso cronoamperométrico, $\log(t_{pol})$. De hecho, la q_{ox} de 1 ML de óxido para muchos metales nobles producidos como resultado de una polarización anódica suficientemente perceptible, muestra una relación directa con el $\log(t_{pol})$ ⁸⁹. No se observó tal comportamiento para los RTILs estudiados en este trabajo para cualquiera de las combinaciones de t_{pol} y E_{pol} propuestas; sin embargo, se observó una dependencia lineal para $1/q_{ox}$ en función de $\log(t_{pol})$, asociada a la formación de depósitos de óxido de oro del tipo 2 ML o 3 ML. En la Figura 5 se muestra que el recíproco de q_{ox} graficado en función de $\log(t_{pol})$ cae principalmente en la zona de un óxido 2 ML para $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ y $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$; mientras que los datos de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ caen sobre todo dentro de la zona de una capa de óxido 3 ML.

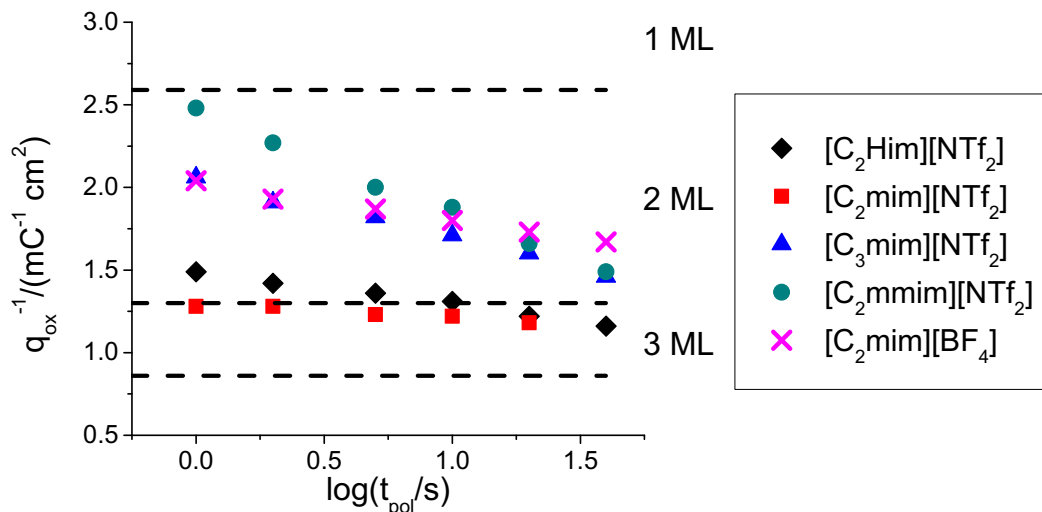


Figura 5. Gráficas de crecimiento de óxidos de Au expresadas como $1/q_{ox}$ vs. $\log(t_{pol})$ para un conjunto de valores de $E_{pol}|i_{barrier}$ a $T = (23 \pm 1) ^\circ\text{C}$. En $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, $E_{pol} = 3.80$ V; en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $E_{pol} = 3.83$ V; en $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $E_{pol} = 3.52$ V; en $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$, $E_{pol} = 3.48$ V y en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$, $E_{pol} = 3.43$ V. Todos los potenciales se midieron vs. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$.

Se ha reportado un modelo para películas delgadas y gruesas de óxido de oro formadas en disoluciones acuosas ácidas, que muestra que la película cuasi-2D tiene un espesor límite de 3 ML para la especie química AuO (el estado de oxidación etiquetado como OC1, de acuerdo a reportes previos⁸⁷). Como resultado, se tiene una película gruesa de óxido de Au con un arreglo en el óxido cuasi-2D y una estructura de óxido cuasi-3D, Au₂O₃ (el estado de oxidación OC2), predominando en la parte superior de la misma⁷⁹. De esta forma, si q_{ox} presenta valores inferiores a 1158 $\mu\text{C cm}^{-2}$ o si su recíproco, $1/q_{ox}$, tiene valores por encima de 0.8635 $\text{mC}^{-1} \text{cm}^2$, entonces podría crecer la capa de óxido de oro bajo la especiación AuO, de modo que la formación de una sola especie química con una relación estequiométrica Au:H₂O podría estar garantizada. La relación estequiométrica 1:1 de Au:H₂O para la formación de la capa de AuO en los RTILs (Ecuación 4), permite calcular cantidades de agua que son comparables con las encontradas por KFT, por lo que es de suponer que es la formación de esta especie química sobre la superficie del electrodo de oro, en lugar de la especie Au₂O₃, la que se produce incluso a potenciales relativamente oxidantes. Como era de esperar, un aumento de E_{pol} en los RTILs representados en la Figura 5, conduce a un incremento del espesor del óxido, de modo que en [C₂mim][NTf₂] ($E_{pol} = 3.83 \text{ V vs. [Co(Cp)}_2\text{]}^{+/0}$) crece una capa de óxido más gruesa que la formada en [C₂mmim][NTf₂] ($E_{pol} = 3.48 \text{ V vs. [Co(Cp)}_2\text{]}^{+/0}$) para cualquier valor de t_{pol} ejecutado. Por otra parte, se espera que, a tiempos de polarización muy largos, la capa de óxido producida en [C₂mim][BF₄] será más delgada que aquella obtenida en cualquiera de los RTILs basados en el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida. Droessler *et al.*⁸⁶ informaron que la corriente de pico de la primera señal anódica, muy probablemente asociada a la formación del estado OC1, permanece constante, mientras que una segunda señal anódica, con una elevada probabilidad para ser relacionada con la aparición del estado OC2, aumenta ante concentraciones de agua mayores que un determinado nivel en [N1114][NTf₂]. Estos resultados sugieren que es posible establecer intervalos de valores de t_{pol} en los que la formación de la capa de óxidos de oro conduzca únicamente al estado OC1, asociado a la especie AuO, en los RTILs analizados.

1.3.2 Optimización y construcción de las curvas de calibración por adiciones estándar para la determinación de agua en los RTILs.

Es difícil mantener un RTIL absolutamente seco fuera de una caja de guantes sin el uso de metodologías tales como los procesos de electrólisis⁵⁹ o la adición de materiales de secado tales como tamices moleculares^{86,94}. Por lo tanto, un estándar de un líquido iónico puro realmente seco no es fácilmente manipulable en estas condiciones, y su uso sería totalmente impráctico debido a que el RTIL adsorbe rápidamente el agua de la atmósfera⁹⁵. La determinación del contenido de agua en los RTILs por una metodología de curva de calibración por estándar externo no es factible, y en consecuencia el uso de una metodología de adiciones estándar se hace completamente necesaria.

Existen reportes sobre la determinación de agua en RTILs basados en el uso de electrodos de oro y un método de redisolución anódica, en los que la única técnica voltamperométrica de redisolución empleada es LSV^{72,85}; sin embargo, utilizando una técnica voltamperométrica impulsional DPV o SWV se podría obtener un método analítico mejorado.

Teniendo esto en cuenta, sería posible optimizar el análisis de agua en los RTILs, basado en el método de calibración por adiciones estándar, al realizar un estudio comparativo de LSV, DPV y SWV usadas como técnicas de redisolución tras la formación de la capa de óxidos de oro por CA. En las siguientes secciones se describe la optimización del método analítico para la determinación de agua en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Se observaron tendencias similares en todos los RTILs utilizados en este trabajo cuando se exploró el efecto que producía el aumentar la concentración de agua en el RTILs en los voltamperogramas, al hacer varias adiciones de una disolución estándar de agua en el correspondiente RTIL, utilizando LSV, DPV o SWV como técnicas de redisolución con parámetros experimentales previamente optimizados.

La Figura 6A muestra los registros obtenidos durante un análisis típico de agua usando LSV a una velocidad de barrido de 0.1 V s^{-1} , después de hacer adiciones sucesivas de alícuotas de una disolución estándar de agua en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (4282 ppm) y su respectivo pulso

cronoamperométrico. La Figura 6B muestra un registro típico cuando se utiliza DPV como la técnica de redisolución, con un programa de perturbación optimizado para ese propósito de acuerdo a las recomendaciones de la literatura ⁹⁶.

Las señales obtenidas por LSV, a $E_{p,c} = 2.67 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$, son más intensas que aquellas obtenidas por DPV; sin embargo, las primeras señales son mucho más anchas que las segundas. Durante la optimización del programa de perturbación de DPV, no logramos encontrar alguna combinación de parámetros que pudiera emular los niveles de sensibilidad alcanzados por LSV, sin aumentar en gran medida el tiempo total del análisis debido a la disminución en el valor del incremento del potencial entre cada pulso. Aunque la sensibilidad asociada a LSV es mayor que la obtenida por DPV, el poder de resolución de la primera técnica parece ser menor que el obtenido por DPV, ya que la señal catódica en LSV podría sobreponerse con señales a otras especies químicas si esta metodología fuera empleada en un análisis *in situ*.

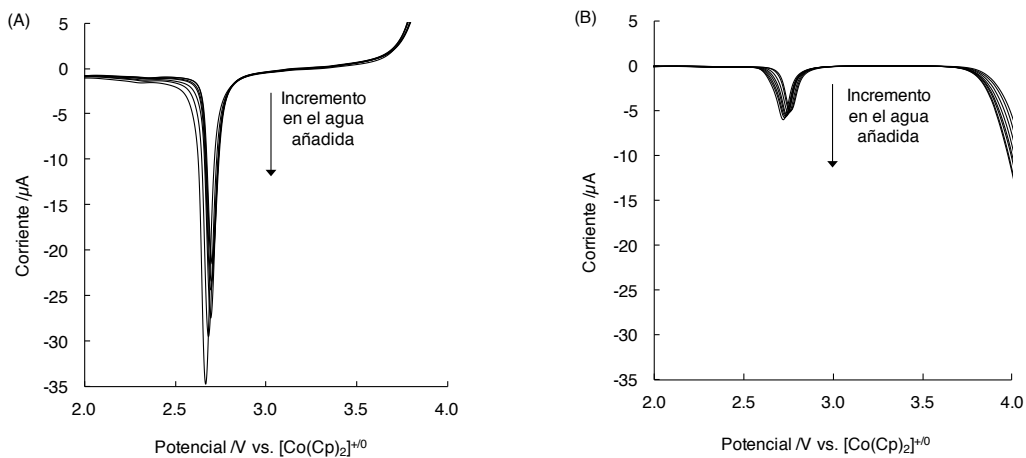


Figura 6. Comparación entre CSLSV y CSDPV para el análisis de H₂O en [C₂mim][NTf₂] secado al vacío con agitación por 12 h a 60 °C con adiciones consecutivas de una disolución estándar de agua preparada en el mismo RTIL. Parámetros para la formación de la capa de AuO: T = (23 ± 1) °C, $t_{pol} = 10 \text{ s}$ y $E_{pol} = 3.83 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$. Se utiliza la misma escala del eje x únicamente para efectos comparativos. (A) CSLSV, velocidad de barrido de 0.1 V s^{-1} , tiempo de análisis por adición de estándar: 39.5 s. (B) CSDPV, incremento del valor del potencial entre cada pulso 0.005 V, amplitud de 0.025 V, anchura de pulso 0.05 s, período de muestreo de 0.008 s, período de pulso de 0.2 s, tiempo de análisis por adición de estándar 103 s.

Para mejorar aún más la sensibilidad y el poder de resolución en la detección de agua, se empleó SWV como técnica de redisolución. Hasta el momento de la revisión, hay pocos ejemplos sobre el uso de SWV en RTILs^{63,97-104}. En el presente trabajo, los parámetros de SWV (ajustados a una amplitud de 0.025 V, un incremento en el valor del potencial entre cada pulso de 0.005 V y una frecuencia de 100 Hz) se optimizaron para obtener la mejor sensibilidad¹⁰⁵. Es bien sabido que los voltamperogramas de onda cuadrada se pueden presentar hasta en cuatro maneras diferentes, ya que los datos de corriente se obtienen de una serie de pulsos durante el barrido de ida (I_f , forward current, por sus siglas en inglés) y el barrido de regreso (I_b , backward current, por sus siglas en inglés). Consecuentemente, los datos de SWV se presentan y analizan habitualmente como las corrientes de ida o de regreso por sí solas, por ejemplo, como una herramienta potencial para estudios de los procesos cinéticos electroquímicos.^{106,107}; o como la diferencia de corrientes entre cada período de la onda cuadrada (respuesta neta, $\Delta I = I_f - I_b$), que se utiliza comúnmente en electroanálisis. Durante la electrólisis en un sistema reversible convencional, los componentes de la corriente de ida y de regreso tienen signos opuestos. En consecuencia, su diferencia produce una señal de mayor tamaño, mejorando la sensibilidad de la corriente¹⁰⁸. Sin embargo, para sistemas totalmente irreversibles el argumento anterior no es aplicable, pues los componentes de la corriente de ida y de regreso tienen el mismo signo para cualquier potencial, y su máximo no aparece porque este proceso es una fracción del mismo evento¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. En este caso, la suma de los dos componentes de la corriente ($\Sigma I = I_f + I_b$) aumentaría la sensibilidad de la corriente. De esta forma los registros de los sistemas irreversibles presentados en el modo de diferencia (ΔI) son contraproducentes y tienen un valor absoluto de corriente neta menor que el componente de la corriente de ida asociado (I_f). Por esta razón, en este trabajo se utilizan los datos de SWV en los formatos de I_f o ΣI , dado que la reducción de óxidos de oro es un proceso irreversible en las condiciones de trabajo seleccionados.

En la Figura 7 se presentan los registros típicos utilizando SWV como técnica de redisolución en sus cuatro diferentes formatos. Los valores absolutos de las corrientes de pico catódico en los voltamperogramas presentaron el siguiente orden: CSSWV- ΣI (Figura 7C) > CSSWV- I_f

(Figura 7A) > CSSWV- I_b (Figura 7B) > CSSWV- ΔI (Figura 7D). Evidentemente, el uso de la modalidad de suma de los registros permite obtener los cambios más notables en la intensidad de la corriente pico ante las adiciones de agua a los RTILs como se muestra en la Figura 7C. Por otro lado, la Figura 7A muestra cambios intermedios y la Figura 7D se asocia con los niveles más bajos de respuesta, a pesar de que emplear ΔI se aprovecha ampliamente para estudiar sistemas reversibles en agua y medios orgánicos⁹⁸.

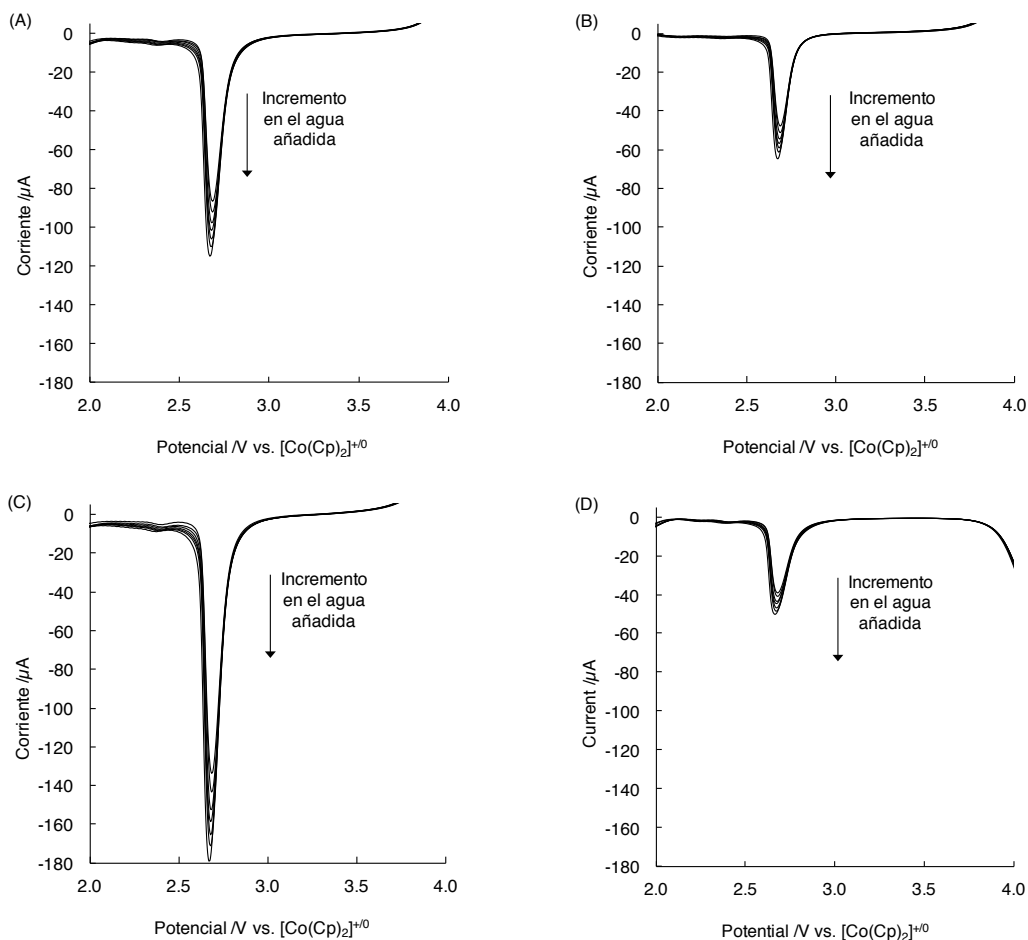


Figura 7. Comparación entre los diferentes tipos de registros de CSSWV resultado de la adición de una disolución estándar de agua en [C₂mim][NTf₂], secado al vacío con agitación por 12 h a 60 °C. Los parámetros utilizados para la producción de la capa de óxido de oro son: $T = (23 \pm 1) ^\circ\text{C}$, $t_{pol} = 10 \text{ s}$ y $E_{pol} = 3.83 \text{ V vs. [Co(Cp)}_2\text{]}^{+0}$. Se utiliza la misma escala del eje x únicamente para efectos comparativos. Los parámetros utilizados para el barrido de redisolución catódica por SWV son: amplitud 0.025 V, incremento en el valor del potencial entre cada pulso 0.005 V y una frecuencia de 100 Hz, tiempo de análisis por adición 28.9 s para (A) CSSWV- I_f , (B) CSSWV- I_b , (C) CSSWV- ΣI , (D) CSSWV- ΔI .

La Figura 8 muestra la forma general de los límites de confianza para las curvas de calibración, utilizando una regresión lineal no ponderada, en la determinación del contenido de agua en los RTILs.

Independientemente de la técnica de redisolución utilizada, hay una dependencia directamente proporcional entre la corriente de pico catódico (el pico de reducción de la capa de óxido de oro atribuible al estado OC1 que se muestra en la Figura 6 y la Figura 7 para $[C_2mim][NTf_2]$ utilizando DPV, LSV y SWV como técnicas de redisolución) y la concentración de agua añadida. Esta dependencia lineal también se conserva cuando se analizan tanto el comportamiento de la densidad de carga de óxido, como el área del pico catódico, frente a la concentración de agua añadida; incluso a diferentes velocidades de barrido (resultados no mostrados). Esta relación lineal sugiere que durante estos análisis se está formando el mismo estado de oxidación sobre la superficie del electrodo, a pesar de las diferentes cantidades de agua presente en el RTIL. La existencia de la capa de óxido en el electrodo está condicionada en mayor medida por su formación que por su reducción, ya que la energía de activación asociada al crecimiento de la capa de óxido es mucho mayor que la asociada al proceso de reducción. La corriente de pico de reducción aparece aproximadamente a $E_{p,c} = 2.68 \text{ V vs. } [Co(Cp)_2]^{+/0}$ para las técnicas electroquímicas mencionadas líneas arriba. La SWV tiene la ventaja, como se dijo anteriormente, de presentar la mejor sensibilidad y el mejor poder de resolución, produciendo picos más estrechos y más altos. Por lo tanto, el uso de SWV para la determinación de agua *in situ* disminuye la probabilidad de obtener registros con señales de reducción con valores de potencial superpuesto a aquellas asociadas a la reducción de la capa de óxido de oro.

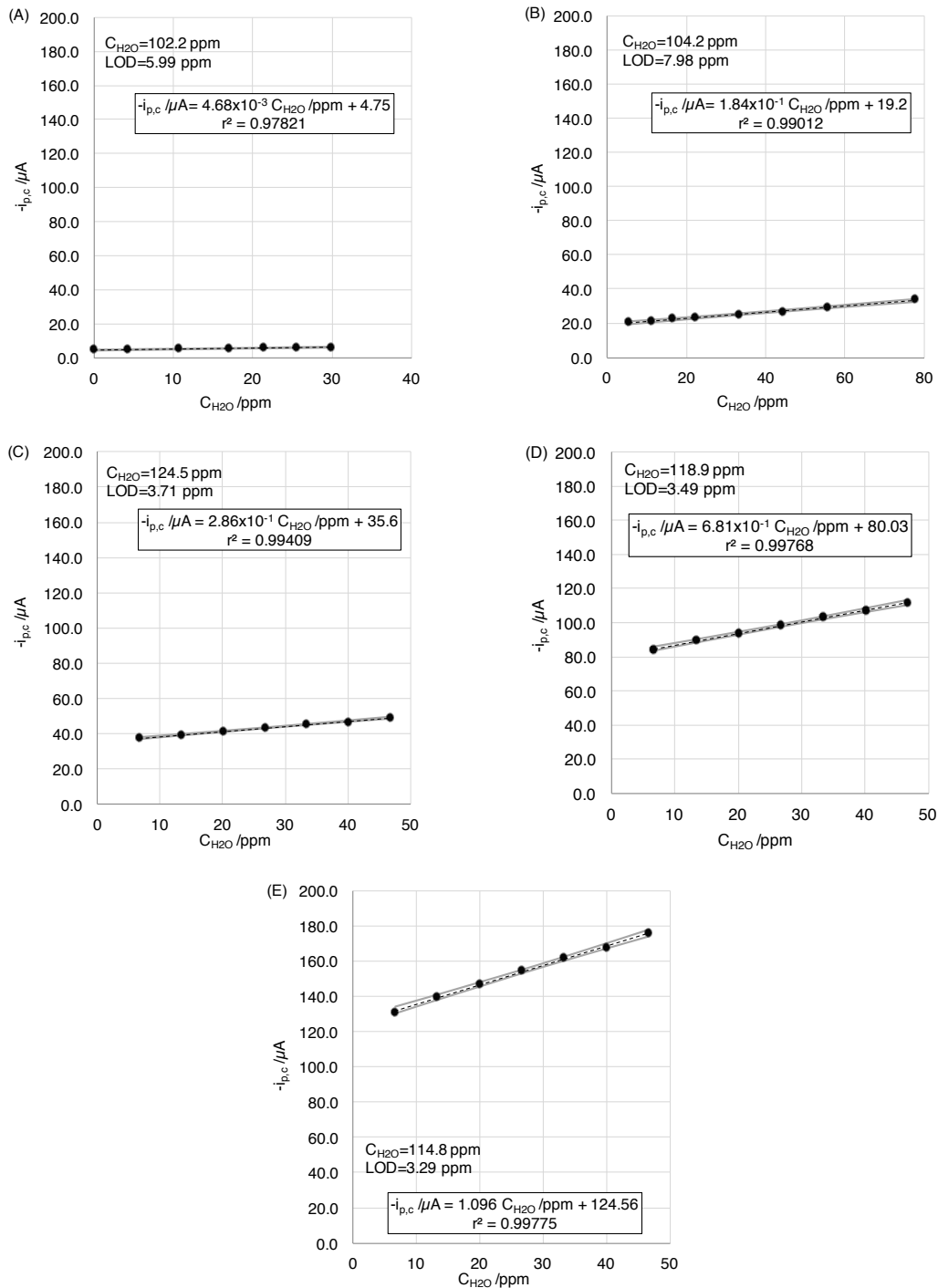


Figura 8. Dependencia de la corriente de pico catódico asociada a la redisolución de los óxidos de oro como una función de la concentración de agua añadida a $[C_2mim][NTf_2]$, secado al vacío con agitación por 12 h a $60^\circ C$ para (A) CSDPV, (B) CSLSV, (C) CSSWV- ΔI , (D) CSSWV- I_f , y (E) CSSWV- ΣI . Los parámetros de la redisolución catódica para la formación de la capa de óxidos de oro y su subsecuente reducción son los mismos que los mostrados en las dos figuras anteriores.

Además de la relación lineal presentada que existe entre la cantidad de agua presente y la corriente de reducción de la capa de óxido de oro, en todos los RTILs analizados, se encontró que hay una concentración de agua añadida por encima de la cual el valor absoluto de la corriente de reducción de la capa de óxido de oro crece a un ritmo más lento, estabilizándose en consecuencia un nuevo intervalo lineal con una pendiente diferente. Posiblemente este nuevo intervalo lineal esté asociado con un proceso oxidativo diferente a aquéllos descritos por la Ecuación 4 y la Ecuación 5 y probablemente corresponde a la reducción de un óxido de oro de estado de oxidación diferente al correspondiente al OC1. En estas condiciones parece formarse una nueva especie con una estequiometría diferente. Este segundo intervalo lineal también se utilizó para la determinación de agua en RTILs con un alto contenido de agua, es decir, muy húmedos; sin embargo, hemos encontrado que es ineficaz para la determinación de concentraciones de agua por debajo de 500 ppm (resultados no mostrados). El fenómeno que se ha asociado a la formación de la nueva capa de óxido de oro, no está claro. El principio de esta zona está asociado con el límite de linealidad (LOL) perteneciente al intervalo primer intervalo lineal observado.

En la Tabla 2 se presentan las pendientes, las ordenadas y abscisas al origen y los coeficientes de correlación obtenidos por el tratamiento de regresión lineal de mínimos cuadrados de las curvas de calibración por adiciones estándar para el agua en $[C_2mim][NTf_2]$ usando CSDPV, CSLSV, CSSWV- ΔI , CSSWV- I_f y CSSWV- ΣI . Los límites de detección (LOD) y los límites de cuantificación (LOQ) fueron calculados siguiendo las recomendaciones dadas por Miller y Miller para una curva de calibración por adiciones estándar⁷⁶, donde se menciona que el límite de detección, $LOD = |3 S_{y/x}/b|$ y el límite de cuantificación, $LOQ = |10 S_{y/x}/b|$, con $S_{y/x}$ como la desviación estándar residual y b como la sensibilidad, es decir, la pendiente de la gráfica. Los valores de LOD y LOQ se calcularon para cada RTIL usando las ecuaciones propuestas como se resume en la Tabla 2, Tabla 3 y Tabla 4. En este trabajo, la definición típica de LOD y LOQ referida en la literatura como múltiplos de S/b , donde S es la desviación estándar de las replicados de los experimentos del blanco (bajo las mismas condiciones de análisis) no se pueden utilizar, ya que no es posible utilizar en blanco real (es decir, un RTIL absolutamente anhidro).

Tabla 2. Criterios estadísticos y comparación estadística para la determinación de agua en [C₂mim][NTf₂] mediante cinco técnicas voltamperométricas de redisolución diferentes (calculados presentados para siete muestras, ± desviación estándar).

Parámetro ^a	CSLSV	CSDPV	CSSWV-ΔI	CSSWV- I _f	CSSWV-ΣI
Pendiente (b)/10 ⁻⁷ A ppm ⁻¹	1.84 ± 0.08	0.27 ± 0.01	2.86 ± 0.10	6.76 ± 0.22	10.9 ± 0.4
Intercepto (a)/10 ⁻⁵ A	1.92 ± 0.03	0.488 ± 0.002	3.56 ± 0.03	8.04 ± 0.07	12.5 ± 0.1
LOD/ppm	7.9 ± 0.7	3.4 ± 2.5	3.7 ± 0.3	3.5 ± 0.2	3.3 ± 0.2
LOQ/ppm	26.6 ± 2.3	11.4 ± 8.5	12.4 ± 0.9	11.6 ± 0.8	11.0 ± 0.7
LOL/ppm	252.7 ± 6.9	340.9 ± 10.8	308.4 ± 0.1	355.1 ± 0.1	314.3 ± 0.1
LR/ppm	7.9 – 252.7	3.4 – 340.9	3.7 – 308.4	3.5 – 355.1	3.3 – 314.3
Coeficiente de correlación (r)	0.9901	0.9951	0.9946	0.9946	0.9952
S _{y/x} /10 ⁻⁷ A	4.9	3.1	7.2	7.9	11.9
S _b %	4.1%	3.1%	3.4%	3.3%	3.1%

^a LOD es el límite de detección, LOQ es el límite de cuantificación, LOL es el límite de linealidad, LR es el intervalo de linealidad, S_{y/x} es la desviación estándar de los residuales, y S_b% es la desviación estándar relativa de la pendiente.

En [C₂mim][NTf₂], al igual que en el resto de la RTILs analizados, se observó que LSV y SWV (esta última en el modo de barrido de ida y en el modo de suma de registros), ofrecen los cambios más significativos en la corriente de reducción de la capa de óxido de oro a medida que la concentración de agua aumenta dentro del RTIL, ya que estas técnicas de redisolución presentan las mayores pendientes de acuerdo con la Tabla 2. DPV y SWV eliminan satisfactoriamente las contribuciones capacitivas que son todavía apreciables en la Figura 6A usando LSV, ya que en el programa de perturbación de potencial de las técnicas voltamperométricas impulsionales, dicha contribución puede ser minimizada. Este comportamiento es apreciable cuando se comparan los valores de LOD y LOQ en la Tabla 2.

A partir de estos resultados se observa que CSSWV-ΣI resulta ser la mejor técnica de redisolución toda vez que incrementa la sensibilidad y el poder de resolución en la determinación de trazas de agua en los RTILs. En la Tabla 3 se resumen los parámetros estadísticos asociados a la determinación de agua en todos los RTILs estudiados utilizando

únicamente CSSWV- Σ I como técnica de redisolución. Un parámetro estadístico importante que indica el error aleatorio en los valores estimados de "y" es la desviación estándar de los residuales, $S_{y/x}$. Cuanto menor sea el error estándar de la estimación, los puntos de los datos experimentales estarán más cerca de una línea recta. La desviación estándar de la intersección (S_a) y la pendiente (S_b) también se presentan en la Tabla 3 para cada RTIL utilizando el método propuesto. Además, se puede confirmar el bajo grado de dispersión de los puntos de datos experimentales en torno a las líneas de regresión por medio de los valores de las variaciones sobre las pendientes, S_b . Se observa que en $[C_2mim][NTf_2]$ el método presenta la mayor sensibilidad, de acuerdo a la Figura 4B, en donde las observaciones de la $i_{p,c}$ presentan los valores más grandes entre todo el conjunto de RTILs analizados.

Para realizar una confirmación cuantitativa de la linealidad, se aplicó la prueba t de Student¹¹⁰ para comprobar que tanto las pendientes experimentales (b) de las rectas de regresión lineal antes mencionados como sus respectivos coeficientes de correlación (r) fueran significativamente diferentes de la hipótesis nula en la que $b = 0$ y $r = 0$ (sin dependencia lineal). Los valores calculados de t, t_{calc} , tanto para b ($t_{calc} = ((b-\beta)/S_{y/x}) (S_{xx})^{1/2}$) y para r ($t_{calc} = r(n-2)^{1/2}/(1-r^2)^{1/2}$), no fueron superiores al criterio del 95% de $t = 3.18$ para cada muestra, por lo tanto la hipótesis de que (b) y (r) no son iguales a cero se confirma, es decir, para todos los casos presentados, la hipótesis nula fue rechazada.

Tabla 3. Criterios y parámetros estadísticos (\pm desviación estándar) para la determinación del contenido de agua usando CSSWV- Σ I como técnica de redisolución^a, junto con la comparación del análisis con la metodología de Karl Fischer (KF).

Parámetros ^b	[C ₂ Him][NTf ₂]	[C ₂ mim][NTf ₂]	[C ₃ mim][NTf ₂]	[C ₂ mmim][NTf ₂]	[C ₂ mim][BF ₄]
Pendiente (<i>b</i>)/10 ⁻⁷ A ppm ⁻¹	5.19 \pm 0.29	10.9 \pm 0.4	7.64 \pm 0.89	3.08 \pm 0.15	3.28 \pm 0.12
Intercepto (<i>a</i>)/10 ⁻⁵ A	24.8 \pm 0.2	12.5 \pm 0.1	8.84 \pm 0.42	5.33 \pm 0.09	6.02 \pm 0.07
LOD/ppm	20.6 \pm 2.3	3.3 \pm 0.2	16.1 \pm 3.8	14.8 \pm 1.4	7.9 \pm 0.6
LOQ/ppm	68.8 \pm 7.8	11.0 \pm 0.7	53.8 \pm 12.7	49.4 \pm 4.8	26.2 \pm 2.0
LOL/ppm	561.2 \pm 6.4	314.3 \pm 0.1	398.0 \pm 1.1	402.3 \pm 6.1	1127.2 \pm 1.9
LR /ppm	20.6 - 561.2	3.3 - 314.3	16.2 - 398.0	14.8 - 402.3	7.9 - 1127.2
Coefficiente de correlación (<i>r</i>)	0.9804	0.9952	0.9574	0.9906	0.9945
<i>S_{y/x}</i> /10 ⁻⁶ A	3.6	1.2	4.1	1.5	0.9
<i>S_b</i> %	5.8%	3.1%	11.8%	4.8%	3.7%
Test de linealidad para <i>b</i>	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado
Test de linealidad para <i>r</i>	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado
Recobro por KFT ^c	101.7%	100.3%	98.7%	99.1%	88.4%

^a Para cada RTIL se obtuvieron al menos 7 curvas de calibración utilizando al menos siete adiciones estándar.

^b LOD es el límite de detección, LOQ es el límite de cuantificación, LOL es el límite de linealidad, LR es el intervalo de linealidad, *S_{y/x}* es la desviación estándar de los residuales, y *S_b*% es la desv. estándar relativa de *b*.

^c El recobro por KFT% se calculó como $100(C_{H_2O, CSV}/C_{H_2O, KFT})$.

Debido a que CSSWV- Σ I permite obtener un máximo en la sensibilidad de las curvas de calibración, se muestran los parámetros estadísticos asociados a la detección de agua en todos los RTILs utilizando esta técnica de barrido de potencial en la Tabla 3; por otro lado, aunque CSSWV- Δ I es una técnica ampliamente utilizada en los métodos electroanalíticos, no ofreció los mejores resultados en cuanto a sensibilidad. A manera de comparación, se presenta la Tabla 4 con un resumen de los parámetros estadísticos relacionados con cada curva de calibración obtenida con esta técnica de redisolución.

Tabla 4. Criterios y parámetros estadísticos (\pm desviación estándar) para la determinación del contenido de agua usando CSSWV- ΔI como técnica de redisolución^a, junto con la comparación del análisis con la metodología de Karl Fischer (KFT).

Parámetros ^b	[C ₂ Him][NTf ₂]	[C ₂ mim][NTf ₂]	[C ₃ mim][NTf ₂]	[C ₂ mmim][NTf ₂]	[C ₂ mim][BF ₄]
Pendiente (b)/10 ⁻⁷ A ppm ⁻¹	2.91 \pm 0.09	2.86 \pm 0.10	2.78 \pm 0.50	1.11 \pm 0.09	0.64 \pm 0.04
Intercepto (a)/10 ⁻⁵ A	8.80 \pm 0.14	3.56 \pm 0.03	3.03 \pm 0.23	1.94 \pm 0.04	0.99 \pm 0.03
LOD/ppm	24.9 \pm 1.5	3.7 \pm 0.3	24.7 \pm 9.2	17.3 \pm 2.7	14.6 \pm 2.0
LOQ/ppm	82.9 \pm 5.2	12.4 \pm 0.9	82.3 \pm 30.7	57.6 \pm 9.1	48.5 \pm 6.7
LOL/ppm	579.7 \pm 5.1	308.4 \pm 0.1	465.6 \pm 1.8	398.0 \pm 1.9	975.7 \pm 1.5
LR /ppm	24.9 - 579.7	3.7 - 308.4	24.7 - 465.6	17.3 - 398.0	14.6 - 975.7
Coefficiente de correlación (r)	0.9940	0.9940	0.9850	0.9698	0.9766
S _{y/x} /10 ⁻⁶ A	2.4	3.5	2.3	0.6	0.3
S _b %	3.2%	3.5%	18.0%	7.9%	6.9%
Test de linealidad para b	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado
Test de linealidad para r	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado
Recobro por KFT ^c	115.6%	99.0%	101.6%	100.1%	74.2%

^a Para cada RTIL se obtuvieron al menos 7 curvas de calibración utilizando al menos siete adiciones estándar.

^b LOD es el límite de detección, LOQ es el límite de cuantificación, LOL es el límite de linealidad, LR es el intervalo de linealidad, S_{y/x} es la desviación estándar de los residuales, y S_b% es la desviación estándar relativa de la pendiente.

^c El recobro por KFT% se calculó como $100(C_{H_2O, CSV}/C_{H_2O, KFT})$.

En la Figura 9 se muestran los valores promedio de las pendientes de 30 muestras obtenidas de las curvas de calibración por adiciones estándar para la determinación agua en [C₂mim][NTf₂] y [C₂mim][BF₄], utilizando tres técnicas diferentes de redisolución. Se observa que en ambos RTILs la sensibilidad presenta el siguiente orden CSSWV > CSLSV > CSDPV. Con respecto a la voltamperometría de onda cuadrada, la modalidad de suma de los registros tiene siempre la mejor sensibilidad. Por lo tanto, la

sensibilidad del método es más alta cuando se utiliza CSSWV- Σ I como técnica de redisolución, sin importar el RTIL utilizado. Las pendientes asociadas a $[C_2mim][BF_4]$ son más bajas que las obtenidos para $[C_2mim][NTf_2]$, principalmente por que el $[C_2mim][BF_4]$ tiene una viscosidad más alta que se traduce en una conductividad eléctrica inferior que dificulta los procesos electroquímicos relacionados, tanto a la formación de la capa de óxido de oro sobre el electrodo de trabajo, como a su posterior reducción hasta cierto punto ^{8,15,23}. Adicionalmente se evaluó la linealidad mediante el cálculo de la desviación estándar relativa a la pendiente ($S_b\%$) y de la desviación estándar de los residuales ($S_{y/x}$) ⁷⁶.

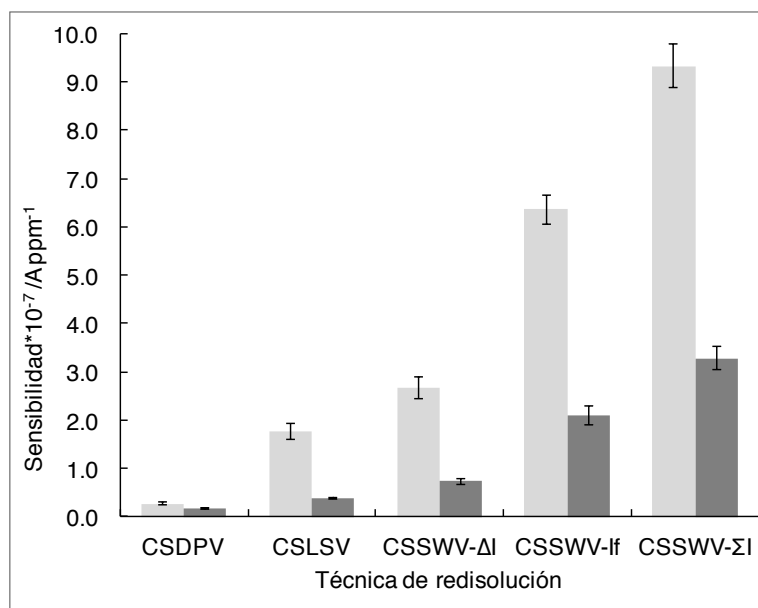


Figura 9. Comparación entre los valores promedio de las pendientes de las curvas de calibración por adiciones estándar para 30 muestras con sus respectivas desviaciones estándar promedio para $[C_2mim][NTf_2]$ (gris claro) y $[C_2mim][BF_4]$ (gris oscuro) usando CSDPV, CSLSV, CSSWV - Δ I, CSSWV-l_f y CSSWV- Σ I como técnicas de redisolución.

Con todas las comparaciones planteadas hasta este punto, se puede argumentar que CSSWV- Σ I es la mejor técnica de redisolución después del pulso cronoamperométrico, ya que proporciona la mejor sensibilidad, se le asocian pequeños valores de LOD y LOQ, presenta una fuerte correlación lineal y el porcentaje de desviación estándar relativa a la pendiente, $S_b\%$, es menor que el 5%.

Con la metodología propuesta, no es necesario conocer la cantidad inicial de agua en el líquido iónico con el que se prepara la disolución estándar de agua, ya que el resultado obtenido a partir de la curva de calibración por adiciones estándar puede ser revaluado con los parámetros iniciales. A todos los RTILs secos se les asignó una concentración inicial de agua con un valor arbitrario de 1000 ppm. Este valor se utilizó para cálculos posteriores con el fin de revelar el valor de la pendiente y la intersección de cada curva de calibración. El valor de la abscisa al origen, que se asoció con la concentración de agua en el líquido iónico, se determinó con estos dos parámetros y este nuevo valor de concentración de agua se volvió a evaluar para obtener un nuevo valor de concentración de agua en el RTIL. Con el uso de no más de cinco iteraciones se pudo obtener un valor constante de agua remanente en el RTIL que es consistente con los resultados determinados por KFT.

Es bien conocido que en algunos casos se presenta un efecto de no aditividad en la corriente farádica en RTILs cuando dos o más analitos están presentes¹⁴. En nuestro caso, es posible determinar el contenido de agua en $[C_2mim][NTf_2]$ puro, así como en disoluciones de $[Co(Cp)_2][PF_6]$ en el mismo RTIL sin obtener alguna diferencia notable dentro de los límites del error experimental, siempre y cuando el RTIL puro y la disolución de $[Co(Cp)_2][PF_6]$ sean analizadas siguiendo el mismo protocolo de secado (resultados no mostrados).

1.3.3 Precisión y exactitud.

La precisión en los diferentes RTILs se evaluó después de secarlos al vacío con agitación durante 12 horas a 60 °C. Se hicieron adiciones por triplicado de una disolución estándar de agua en el RTIL correspondiente para obtener tres o cuatro diferentes niveles de concentración de agua añadida dentro del intervalo de linealidad de la metodología.

Se obtuvieron recobros satisfactorios con errores relativos pequeños ($E_r\%$) y desviaciones estándar relativas pequeñas (RSD%), lo que indica la alta precisión del método utilizando DPV, LSV o SWV como técnica de redisolución, como se muestra en la Tabla 5 para la determinación de agua en $[C_2mim][NTf_2]$ en donde se presentan cuatro niveles de concentración de agua.

Tabla 5. Evaluación de la precisión de los métodos voltamperométricos con redisolución catódica propuestos para la determinación de agua en $[C_2mim][NTf_2]$, mostrando recobros^a y errores relativos^b para cuatro niveles de concentración de agua añadida.

Técnica de redisolución	Agua añadida/ppm	Encontrado* \pm SD/ppm	$E_r\%$
CSDPV	11.5	11.1 \pm 0.2	-3.48
	23.1	23.1 \pm 0.4	+0.00
	46.2	46.6 \pm 0.8	+0.87
	80.8	80.9 \pm 1.5	+0.12
CSLSV	11.1	10.9 \pm 0.2	-1.80
	22.2	22.5 \pm 0.3	+1.35
	44.4	44.3 \pm 0.6	-0.23
	77.7	79.1 \pm 1.1	+1.80
CSSWV- ΔI	11.1	10.9 \pm 0.2	-1.80
	22.2	22.3 \pm 0.4	+0.45
	44.5	45.6 \pm 0.7	+2.47
	77.8	77.3 \pm 1.2	-0.64
CSSWV- I_f	11.1	10.9 \pm 0.3	-0.18
	22.2	22.5 \pm 0.7	-0.45
	44.5	44.3 \pm 1.3	-0.45
	77.8	79.1 \pm 2.3	+0.26
CSSWV- ΣI	11.1	11.2 \pm 0.1	+0.61
	22.3	22.1 \pm 0.1	-0.58
	44.5	44.1 \pm 0.3	-0.95
	77.9	78.2 \pm 0.5	+0.36

^a Concentración promedio de agua \pm desviación estándar para tres réplicas.

^b Porcentaje de error relativo.

* Corregido para el agua residual determinada después del proceso de secado.

La Tabla 6 muestra datos similares relacionados con la determinación de agua en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ con tres niveles de concentración de agua añadida para todas las técnicas de redisolución propuestos.

Tabla 6. Evaluación de la precisión de los métodos voltamperométricos con redisolución catódica propuestos para la determinación de agua en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$, mostrando recobros^a y errores relativos^b para cuatro niveles de concentración de agua añadida.

Técnica de redisolución	Agua añadida/ppm	Encontrado* \pm SD/ppm	$E_r\%$
CSDPV	13.8	13.9 \pm 0.1	+0.43
	20.7	21.1 \pm 0.1	+1.93
	34.5	34.6 \pm 0.2	+0.29
CSLSV	11.8	11.8 \pm 0.1	-0.08
	23.6	23.5 \pm 0.2	-0.42
	35.4	35.7 \pm 0.2	+0.85
CSSWV- ΔI	13.2	12.7 \pm 0.5	-3.97
	26.5	26.9 \pm 0.4	+1.51
	39.7	40.2 \pm 0.5	+1.26
CSSWV- I_f	13.3	13.0 \pm 0.2	-2.26
	26.6	27.0 \pm 0.4	+1.50
	39.9	40.3 \pm 0.6	+1.00
CSSWV- ΣI	13.3	13.1 \pm 0.2	-1.50
	26.6	27.0 \pm 0.4	+1.50
	39.9	40.3 \pm 0.6	+1.00

^a Concentración promedio de agua \pm desviación estándar para tres réplicas.

^b Porcentaje de error relativo.

* Corregido para el agua residual determinada después del proceso de secado.

Se llevó a cabo un estudio similar utilizando sólo LSV y SWV como técnicas de redisolución con tres niveles de concentración de agua añadida en [C₂Him][NTf₂] (Tabla 7), [C₃mim][NTf₂] (Tabla 8) y [C₂mmim][NTf₂] (Tabla 9). Todos estos datos están disponibles en las siguientes tablas.

Tabla 7. Evaluación de la precisión de los métodos voltamperométricos con redisolución catódica propuestos para la determinación de agua en [C₂Him][NTf₂], mostrando recobros^a y errores relativos^b para tres niveles de concentración de agua añadida.

Técnica de redisolución	Agua añadida/ppm	Encontrado* ± SD/ppm	E,%
CSLSV	9.7	9.8 ± 0.1	+1.03
	19.3	19.7 ± 0.2	+2.07
	38.7	38.7 ± 0.3	+0.00
CSSWV-ΔI	9.7	9.5 ± 0.2	-2.06
	19.5	19.3 ± 0.2	-1.03
	39.0	39.1 ± 0.1	+0.26
CSSWV-I _f	9.9	9.9 ± 0.1	-0.30
	19.8	20.0 ± 0.1	+0.71
	39.6	40.3 ± 0.3	+1.77
CSSWV-ΣI	10.1	10.1 ± 0.0	-0.05
	20.3	20.4 ± 0.1	+0.49
	40.6	40.6 ± 0.2	+0.00

^a Concentración promedio de agua ± desviación estándar para tres réplicas.

^b Porcentaje de error relativo.

* Corregido para el agua residual determinada después del proceso de secado.

Tabla 8. Evaluación de la precisión de los métodos voltamperométricos con redisolución catódica propuestos para la determinación de agua en $[C_3mim][NTf_2]$, mostrando recobros^a y errores relativos^b para tres niveles de concentración de agua añadida.

Técnica de redisolución	Agua añadida/ppm	Encontrado* \pm SD/ppm	E_r %
CSLSV	15.8	15.8 \pm 0.1	-0.13
	23.8	23.6 \pm 0.1	-0.84
	55.5	55.7 \pm 0.2	+0.36
CSSWV- ΔI	15.8	15.9 \pm 0.1	+0.63
	23.7	23.8 \pm 0.1	+0.42
	55.4	56.2 \pm 0.8	+1.44
CSSWV- I_f	15.8	16.2 \pm 0.1	+2.53
	23.7	23.8 \pm 0.2	+0.42
	55.4	55.8 \pm 0.5	+0.72
CSSWV- ΣI	15.8	16.4 \pm 0.5	+3.80
	23.8	23.7 \pm 0.7	-0.42
	55.4	53.3 \pm 1.8	-3.79

^a Concentración promedio de agua \pm desviación estándar para tres réplicas.

^b Porcentaje de error relativo.

* Corregido para el agua residual determinada después del proceso de secado.

Tabla 9. Evaluación de la precisión de los métodos voltamperométricos con redisolución catódica propuestos para la determinación de agua en [C₂mim][NTf₂], mostrando recobros^a y errores relativos^b para tres niveles de concentración de agua añadida.

Técnica de redisolución	Agua añadida/ppm	Encontrado* ± SD/ppm	E,%
CSLSV	13.9	13.79 ± 0.08	-0.79
	20.8	21.0 ± 0.1	+0.96
	48.6	48.6 ± 0.3	+0.00
CSSWV-ΔI	13.9	13.8 ± 0.1	-0.72
	20.9	21.8 ± 0.9	+4.31
	48.8	48.7 ± 0.1	-0.20
CSSWV-I _f	13.9	13.8 ± 0.2	-0.72
	20.9	20.7 ± 0.3	-0.96
	48.7	49.7 ± 0.7	+2.05
CSSWV-ΣI	13.9	13.9 ± 0.2	+0.00
	20.9	21.1 ± 0.4	+0.96
	48.8	50.5 ± 0.8	+3.48

^a Concentración promedio de agua ± desviación estándar para tres réplicas.

^b Porcentaje de error relativo.

* Corregido para el agua residual determinada después del proceso de secado.

La exactitud del método analítico propuesto se evaluó comparando el contenido de agua encontrado en los RTILs con la concentración de agua correspondiente encontrada mediante la valoración coulombimétrica de Karl Fischer. El método de KFT se ha aplicado con éxito en la determinación de agua en muchas clases de compuestos orgánicos tales como alcoholes, cetonas, tioles, organofosforados y disolventes aromáticos^{61,64} así como en RTIL^{51,62,95}. Se realizó la prueba t de Student con el fin de comparar el contenido de agua encontrado experimentalmente en [C₂mim][NTf₂] y [C₂mim][BF₄] utilizando nuestros análisis por KFT contra los datos de reportes anteriores que utilizan la misma técnica^{51,111}. No fue posible encontrar en la literatura datos relacionados para cualquier otro de los RTILs utilizados en este trabajo. La t_{calc} ($t_{calc} = ((\bar{x} - \mu_0)n^{1/2}/s)$) no superó el valor crítico tabulado, $t = 2.57$ con un nivel de confianza del 95% (grados de libertad = 5).

La Tabla 10 muestra la cantidad de agua encontrada en $[C_2mim][NTf_2]$ para los tres niveles de secado descritos en este trabajo. Se obtuvieron porcentajes de recobro entre el 97.3% y el 105.8%, lo que indica que no hay diferencias significativas entre el método KFT y método propuesto, cuando se utilizan DPV, LSV o SWV como técnicas de redisolución. El contenido de agua que se encuentra en $[C_2mim][NTf_2]$ es cercano a aquel previamente informado, utilizando KFT⁵¹. Se encontraron recobros similares para todos los RTILs estudiados; excepto para $[C_2mim][BF_4]$, debido a su baja hidrofobicidad con respecto al resto de los RTILs estudiados⁴⁰. Cuando $[C_2mim][NTf_2]$ es secado al vacío con agitación, la velocidad de absorción de agua del ambiente es relativamente alta, lo que ocasiona que el porcentaje de recobro cuando se utiliza DPV como la técnica de redisolución sea relativamente bajo ya que esta técnica de redisolución implica un tiempo de análisis muy largo.

Tabla 10. Comparación entre el método propuesto para la determinación de agua en $[C_2mim][NTf_2]$ y el método clásico de la valoración de Karl Fischer.

Método de secado ^a	Concentración de agua encontrada por KFT/ppm	Concentración de agua determinada/ppm (porcentaje de recobro vs. KFT) por el método propuesto				
		CSDPV	CSLSV	CSSWV- ΔI	CSSWV- I_f	CSSWV- ΣI
1	105.0	102.2 (97.3%)	104.2 (99.3%)	110.5 (105.2%)	114.1 (108.7%)	110.5 (105.2%)
2	125.7	127.2 (101.2%)	126.2 (100.4%)	127.9 (101.7%)	128.9 (102.6%)	124.9 (99.3%)
3	183.0	182.4 (99.7%)	193.6 (105.8%)	185.4 (101.3%)	184.2 (100.6%)	188.3 (102.9%)

^a Métodos de secado: (1) Secado al vacío a 60 °C con agitación a esta temperatura durante 12 horas; (2) secado a presión atmosférica (585 torr) a 90 °C durante 24 horas; (3) almacenado en un desecador en atmósfera de nitrógeno.

Si bien en este trabajo se ha probado la metodología propuesta para el análisis de agua solamente con RTILs a base de imidazolio, existe una fuerte evidencia que indica que este método puede ser aplicado con éxito en otro tipo de RTILs, por ejemplo, aquellos a base de

amonio^{72,86}. Sin embargo, la exactitud método se verá comprometida si la oxidación de los RTILs se produce a potenciales más bajos que los observados para la oxidación del electrodo de Au, y para aquellos RTILs que tienen aniones relativamente reactivos frente a la hidrólisis. Los recobros de agua en [C₂mim][BF₄] (Tabla 3 y Tabla 4) son inferiores a los porcentajes de recuperación que se encontraron en los otros cuatro RTILs estudiados. Incluso Zhao *et al.*⁷² reportan datos correspondientes a recobros aún más bajos para un RTIL basado en el anión [BF₄]⁻. La hidrólisis del anión en [C₂mim][BF₄] puede ser responsable de estas observaciones, si se tiene en cuenta la alta rapidez de hidrólisis del [BF₄]⁻ informada por Freire *et al.*¹¹². Los RTILs basados en el anión [PF₆]⁻ pueden no sufrir los mismos efectos, ya que la hidrólisis de este anión se produce a tasas de reacción mucho más bajas¹¹². Como se mencionó anteriormente, se ha determinado el contenido de agua en disoluciones de [Co(Cp)₂][PF₆] en [C₂mim][NTf₂], sin encontrar diferencias significativas en el contenido de agua cuando se analiza el RTIL puro y formando esta disolución después del mismo procedimiento de secado.

Una vez que el estudio fue completado, se eligió un RTIL con el fin de verificar la metodología propuesta para la determinación del contenido de agua en el líquido iónico y el proceso de optimización del crecimiento de la capa de óxido de oro, que se describen en este documento. Se trabajó con [C₄mim][PF₆] secado durante 24 h en un horno a 90 °C. Se encontraron y usaron, tanto el tiempo ($t_{pol} = 10$ s) como el potencial óptimo de polarización ($E_{pol} = 3.4$ V vs. [Co(Cp)₂]⁺⁰) para generar la capa de óxido de oro necesaria para determinar el contenido de agua en el RTIL. Se utilizó DPV como técnica de redisolución y se encontró que la sensibilidad de la curva de calibración por adiciones estándar fue de $(1.97 \pm 0.13) \times 10^{-9} \text{ A}^{-1} \text{ ppm}$, con un LOD = 158.11 ppm, un LOL = 1225.63 ppm y $r^2 = 0.9968$. El contenido de agua encontrado fue de 473.3 ppm. Este valor se comparó con los valores que se encuentran en la bibliografía para procesos de secado similares ([H₂O] = 472 ppm)¹¹³ arrojando un error estimado de +0.27%.

1.4 Conclusiones.

En este trabajo se desarrolló un método optimizado para la determinación de agua en RTILs con base en la relación lineal que existe entre la corriente de reducción de la capa de óxido de oro y el contenido de agua remanente en RTILs del tipo imidazolio. En el presente estudio se muestran una serie de sencillos pasos que pueden ser seguidos y adaptados con el fin de llevar a cabo la optimización del método para diferentes RTILs a analizar. De manera general, se ejecuta un pulso cronoamperométrico a un valor de potencial cercano a la barrera de potencial anódico para favorecer el crecimiento de una capa de AuO en el electrodo de trabajo, y posteriormente se utiliza un barrido de potencial catódico por voltamperometría de onda cuadrada como técnica de redisolución idónea sobre voltamperometría de barrido lineal o diferencial de pulsos. Se usan adiciones de una disolución estándar de agua en el RTIL para obtener curvas de calibración por adiciones estándar. El método propuesto presenta una mejor sensibilidad que la reportada en un trabajo anterior sobre la determinación de agua en RTILs, basado también en la reducción de una capa de óxido de oro formado en presencia de agua. Nuestro método no es destructivo, se puede ejecutar sin reactivos adicionales, y permite el análisis del agua en RTILs de carácter prótico o aprótico *in situ*. Los porcentajes de recobro de la metodología propuesta en este trabajo, comparados con los análisis tradicionales para determinar el contenido de agua por la valoración de Karl Fischer, no mostraron diferencias significativas entre ellos. Este método podría ser aplicado con éxito en otro tipo de RTILs, siempre y cuando la oxidación de los RTILs tenga lugar a potenciales más altos que los observados para la oxidación del electrodo de Au, y para RTILs con aniones relativamente inertes frente a la hidrólisis.

Capítulo 2. Control y caracterización de electrodos de referencia verdaderos para su uso en RTILs.

2.1 Introducción.

Los líquidos iónicos son una amplia familia de compuestos con puntos de fusión menores a 100 °C. De manera general, están constituidos por un catión voluminoso y asimétrico de naturaleza orgánica y por un anión que puede ser orgánico o inorgánico¹⁰. La pureza, la proporción del tamaño de los aniones y los motivos químicos estructurales de éstos últimos define las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos^{9,114}, siendo su elevada conductividad iónica^{15,115} lo que los convierte en medios relevantes para la electrosíntesis y el electroanálisis, pudiendo participar como electrolitos o disolventes^{14,37}.

A pesar de la importancia del empleo de los RTILs como disolventes en electroquímica y de que el número de publicaciones relacionadas con líquidos iónicos ha crecido significativamente^{13,14,37} en años recientes, el control del potencial sobre el electrodo de trabajo no es trivial, toda vez que las escalas de potencial de referencia no están disponibles para muchos de ellos y no existen electrodos de referencia (RE) comerciales para cada uno de los RTILs utilizados¹¹⁶. En muchos casos, no se conoce con exactitud cómo fabricar y evaluar el comportamiento de electrodos de referencia verdaderos en RTILs. Esta situación se traduce en complicaciones experimentales para análisis no rutinarios en los que los RTILs actúan como disolventes.

En muchos casos, al llevar a cabo experimentos electroquímicos en RTILs se han usado celdas que emplean electrodos de pseudo o de cuasirreferencia (QRE) para propósitos variados. Aunque los trabajos reportados que utilizan QREs basados en plata^{115,117-122} o platino^{51,123-125} en líquidos iónicos son abundantes, se sabe que su potencial, por demás desconocido, tiende a variar no solo de ensayo a ensayo, sino incluso a lo largo de un mismo experimento. Para algunos RTILs se ha reportado que los cationes que componen al IL pueden actuar como ligantes precursores de la solubilización del metal del QRE en el RTIL.

Este proceso ocurre mediante la adición oxidativa del catión formando un complejo de metal-carbeno⁷⁰. Ante este tipo de fenómenos en los QRE, no se tiene certeza del par redox responsable del potencial del electrodo pues múltiples procesos sin control pueden ocurrir en la disolución circundante. Por esta razón, no es recomendable trabajar con QREs para establecer relaciones entre escalas de potencial, ni mucho menos para reproducir experimentos ejecutados en otros laboratorios. Incluso, Lockett *et al.* no recomiendan el uso de QREs para realizar medidas de capacitancia debido a que introducen errores en los potenciales medidos entre ensayo y ensayo, en algunos casos, de cientos de milivoltios⁹¹.

En cualquier caso, normalmente se utilizan sustancias electroactivas como compuestos de referencia extratermodinámica para ser utilizados como estándares internos para calibrar tanto los QREs como los REs, de acuerdo con la recomendación de la IUPAC¹²⁶, a fin de obtener escalas de potencial comparativas¹⁴. Para esto, se evalúa experimentalmente la reversibilidad electroquímica de un par redox en el RTIL mediante diversas técnicas electroquímicas tales como la voltamperometría cíclica^{58,74,75,118,120,127-129}, la voltamperometría de onda cuadrada¹⁰², la cronoamperometría^{120,127,129} o la cronopotenciometría y en cada caso, las respuestas en potencial, intensidad de corriente o tiempo representativos de cada técnica, obtenidas bajo condiciones experimentales bien definidas, permiten evaluar los parámetros termodinámicos del sistema redox de referencia interna, siempre y cuando las reacciones de intercambio electrónico sean rápidas en el tiempo ventana de las técnicas mencionadas anteriormente. En pocos casos, el valor del potencial normal condicional del par redox se utiliza para tener una idea de la evolución del potencial del QRE o RE analizado en el tiempo⁷³. Especialmente, el uso de los pares redox ferricinio/ferroceno^{75,102,120,127}, $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{+/0}$, y cobalticinio/cobaltoceno^{58,74,102,118,120}, $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$, se ha popularizado con este fin con resultados satisfactorios en RTILs.

La calibración mediante la determinación del potencial de un par redox de referencia permitiría conocer el potencial de un QRE; sin embargo, la calibración hecha es útil sólo al momento de la misma. Además no siempre es recomendable agregar cantidades de $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ o de alguna sal de $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ directamente a la disolución del RTIL en estudio a fin de realizar

una calibración *in situ* del electrodo de cuasirreferencia, toda vez que el potencial normal del par redox de referencia podría modificarse debido a reacciones químicas acopladas con el analito, modificando la composición del medio de reacción o la estructura a la doble capa eléctrica¹³⁰. Por esta razón son más útiles y reproducibles aquellos ensayos que utilizan electrodos de referencia verdaderos para ser usados en RTILs, que deben estar basados en el propio disolvente⁸, y que pueden ser de primera, segunda o tercera clase^{43,131}. Los problemas descritos al usar QREs se ven minimizados cuando se realizan determinaciones empleando electrodo de referencia verdaderos, correctamente diseñados y caracterizados¹¹⁶, además de ser viable la correlación de escalas de potencial entre disolventes usando REs verdaderos¹³².

Algunos grupos de investigación han propuesto el uso de REs verdaderos a partir, mayoritariamente, del sistema redox Ag^0/Ag^+ , empleando diversos montajes^{74,88,133,134} y evaluando su cinética comparativamente con otros sistemas redox tales como $\text{TMPD}/\text{TMPD}^+$ (N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilendiamina)¹²⁹. Son pocos los trabajos que describen la construcción de REs a base del par redox $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ en RTIL⁷⁴. Se han propuesto diversos arreglos de REs para ser utilizados en RTILs; sin embargo, algunos de ellos son poco robustos^{135,136} y utilizan montajes complicados que comprometen la hermeticidad del sistema¹³⁷, mientras que para otros se sugieren montajes complicados y de difícil reproducción^{73,138}. Así, se vuelve indispensable preparar y evaluar REs de fácil manejo para su uso en RTILs. Si bien la construcción y el uso de electrodos de referencia a partir del par $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ en RTILs no son novedosos, los montajes propuestos hasta ahora no cumplen algunas características básicas de un electrodo de referencia verdadero, tales como la caracterización del potencial a través del tiempo y la dependencia de éste en función de la composición y de la variación de la concentración de la disolución de llenado interior¹³³.

En electroquímica, es de vital importancia el empleo de electrodos de referencia verdaderos que brinden respuestas constantes, reproducibles y predecibles, por lo que su desarrollo en RTILs es una tarea imperativa. En ninguno de los trabajos anteriores se ha informado acerca

de la especiación química y estabilidad de los sistemas redox responsables del potencial al electrodo, y son pocos los trabajos que se han ocupado de la especiación química del sistema Ag(I)-cloruro en RTILs⁵⁵ o en disolventes moleculares orgánicos¹³⁹. En este aspecto, nos abocamos a la construcción de REs verdaderos para su empleo en RTILs con base en el estudio de la especiación del sistema Ag(I)-Cl⁻ en estos medios para brindar una explicación del porqué de la respuesta de potencial de las semiceldas Ag⁰|RTIL o Ag⁰|AgCl_(s)|RTIL.

Así, en este estudio se describe una metodología para llevar a cabo la especiación del sistema AgCl_(s)/[AgCl_n]⁽¹⁻ⁿ⁾ en RTILs en medio homogéneo y heterogéneo mediante ensayos potenciométricos de medición del potencial de circuito abierto (OCP) en disoluciones de Ag[NTF₂] y [C₂mim][Cl] en RTILs, empleando electrodos indicadores de Ag⁰ y Ag⁰|AgCl_(s) y algunas titulaciones representativas. Los valores encontrados de las constantes aparentes de equilibrio permiten justificar el proceso asociado al establecimiento del potencial en la interfase metal|RTIL. Para comprobar la utilidad de la información recabada en la especiación del sistema AgCl_(s)/[AgCl_n]⁽¹⁻ⁿ⁾, se construyeron veinticuatro electrodos de referencia verdaderos para su uso en cuatro RTILs del tipo imidazolio, basados en el anión bis(trifluorometilsulfonyl)imida y sus potenciales de electrodo fueron evaluados a través del tiempo con respecto al sistema [Co(Cp)₂]⁺⁰, usado como referencia redox interna. El objetivo de este trabajo es proporcionar una metodología simple para construir y caracterizar electrodos de referencia verdaderos para su uso en RTILs, evitando el uso de QREs, lo que resulta en la construcción de escalas de potencial comparables.

2.2 Sección experimental.

2.2.1 Reactivos.

Se usaron tres RTILs de carácter aprótico y uno de carácter prótico. Los líquidos iónicos apróticos (ARTILs) utilizados fueron bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ([C₂mim][NTf₂], Aldrich, *p* ≥ 98%), bis(trifluorometilsulfonyl)imida de

1-propil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$, lolitec, $p > 99\%$) y bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio ($[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$, lolitec, $p > 99\%$) (Figura 10). El RTIL prótico (PRTIL) utilizado fue la bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etilimidazolio ($[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, lolitec, $p > 98\%$) (Figura 10). Se utilizó un alambre de plata con un diámetro de 1.0 mm (Ag^0 , Aldrich, $p \geq 99.99\%$), cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, Aldrich, $p > 98\%$) y bis(trifluorometilsulfonil)imida de plata ($\text{Ag}[\text{NTf}_2]$, Aldrich, $p > 97\%$) para la especiación química del sistema $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$ y la construcción de los REs en los RTILs. Como compuestos redox de referencia interna se utilizaron ferroceno ($\text{Fe}(\text{Cp})_2$, bis(ciclopentadienil)hierro(II), Aldrich, $p > 98\%$) y hexafluorofosfato de cobalticio (hexafluorofosfato de bis(ciclopentadienil)cobalto(III), $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$, Aldrich, $p > 98\%$). Estos dos últimos reactivos fueron utilizados tal como se recibieron y se mantuvieron dentro de un desecador. Todos los RTILs empleados se utilizaron sin purificación adicional y fueron secados por 24 horas a 90°C antes de su uso. Para el lavado se empleó agua ultrapura ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) dosificada de un sistema de agua Milli-Q y acetona grado HPLC (J. T. Baker, $p \geq 99.5\%$). Se utilizó nitrógeno 4.8 (N_2 , Praxair, $p \geq 99.998\%$) para ejecutar las mediciones bajo una atmosfera controlada.

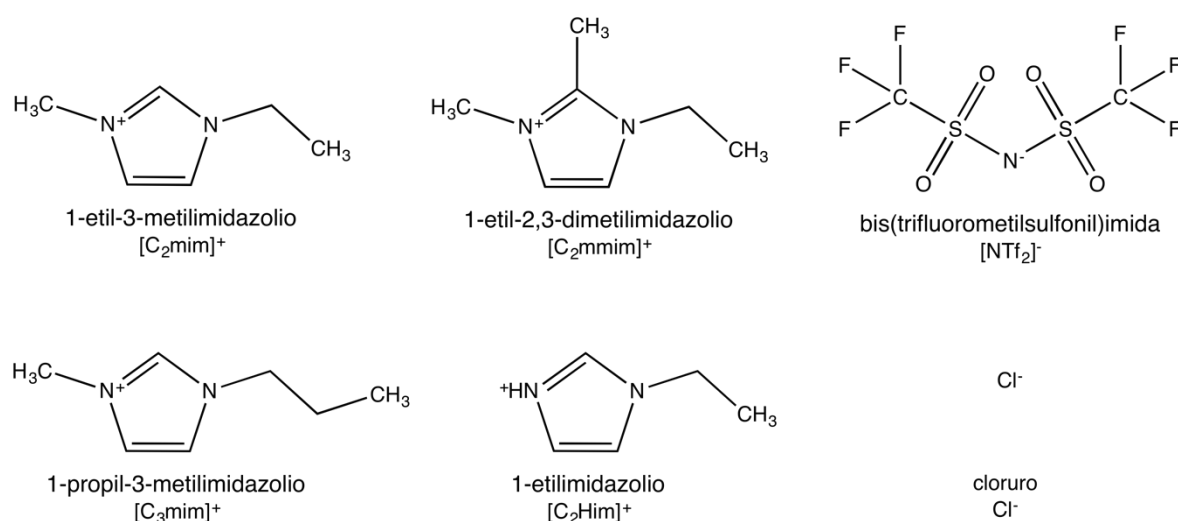


Figura 10. Iones que componen a los RTILs usados en este apartado.

2.2.2 Instrumentos.

Se utilizó un bipotenciostato (modelo 920C, CH Instruments, Austin, TX) para los experimentos electroquímicos, con una configuración de celda de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de oro (Au, CH Instruments, 2.0 mm de diámetro), un electrodo de platino (Pt, CH Instruments, 2.0 mm de diámetro), un electrodo de carbón vítreo (GC, CH Instruments, 3.0 mm de diámetro) y un electrodo de plata (Ag, CH Instruments, 2.0 mm de diámetro) como electrodos de trabajo (WE) y se usó un alambre en espiral de platino como contraelectrodo (CE). Los electrodos de trabajo se pulieron primero con alúmina en polvo (Buehler) con un tamaño de partícula de 0.3 μm , y posteriormente con alúmina en polvo (Buehler) 0.05 μm sobre un microcloth limpio (Buehler), después se lavaron con agua desionizada ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) en un baño ultrasónico, cada uno y de manera separada durante 10 minutos. Los electrodos fueron finalmente enjuagados con acetona y se dejaron secar bajo un flujo de N_2 seco a temperatura ambiente. Todas las masas se midieron usando una balanza Mettler XP105DR ($\pm 0.01 \text{ mg}$).

2.2.3 Descripción y preparación de electrodos indicadores y electrodos de referencia.

Para determinar el OCP de las disoluciones de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ o de $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ en los RTILs y para fabricar algunos REs, se prepararon varios alambres de plata pura o con recubrimiento electroquímico de AgCl .

Los alambres de Ag^0 , de aproximadamente 4.2 cm de largo, fueron pulidos a lo largo de toda su superficie con alúmina en polvo (Buehler) 0.3 μm sobre un microcloth limpio (Buehler); posteriormente fueron sumergidos en NH_3 concentrado por 2 minutos para luego ser lavados con una disolución de HNO_3 0.1 mol L^{-1} , agua y finalmente acetona.

El recubrimiento de AgCl sólido sobre Ag^0 fue preparado electroquímicamente en disolución acuosa, usando una disolución amortiguadora fresca 0.1 mol L^{-1} de $\text{HCl} - [\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ ($\text{pH} = 1.2$) y una celda de tres electrodos constituida por el alambre de plata (WE), un

alambre de platino (CE) y un RE comercial del tipo $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$. El crecimiento de la capa de AgCl sobre el alambre de Ag^0 se llevó a cabo por CV con barrido anódico, a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} dentro de una ventana de potencial explorado en disolución acuosa de -0.5 a $0.4 \text{ V vs. Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ ($n = 10$). Finalmente, los alambres de plata recubiertos fueron lavados con agua destilada y guardados en oscuridad dentro de un desecador por 15 horas para evitar una futura contaminación por agua.

Se fabricaron veinticuatro electrodos de referencia divididos en cuatro series, organizadas como sigue:

La primera serie, denominada Serie B, consta de cuatro electrodos de referencia de segunda clase basados en la semicelda $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}|[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ (RTIL)|| $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ (RTIL)||, contruidos para cada uno de los cuatro RTILs en estudio. Estos REs fueron preparados en tubos de vidrio sellados con tapones de vidrio Vycor®. La conexión eléctrica se aseguró soldando una terminal de bronce a los alambres de plata. Los alambres de Ag^0 o $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ se introdujeron dentro de los tubos de vidrio sellados con el Vycor®, previamente llenos con la disolución de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ en el correspondiente RTIL. En todos los casos se utilizó una segunda cámara a manera de compartimiento de guarda, llena del RTIL en estudio, para evitar la difusión de la disolución de prueba hacia el RE, empleando una unión líquida de vidrio Vycor®. Los REs fueron almacenados en la oscuridad, en un desecador lleno de N_2 seco durante cinco días antes de su primer uso⁷³ y entre ensayos posteriores para evitar la reducción de plata(I) por efecto de la luz. Se presenta una ilustración esquemática del ensamble final en la Figura 11. La concentración de las cámaras de llenado de los REs está basada en los diagramas de abundancia relativa para el sistema $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$ en los disolventes en estudio, de tal forma que existirá sólo un par conjugado de especies predominantes para establecer un equilibrio responsable del potencial a la interfase metal|RTIL en un valor específico de pCl . Se usó una $C = 0.0100 \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ en cada uno de los ARTILs y para el PRTIL, $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, se utilizó una $C = 1.0000 \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$.

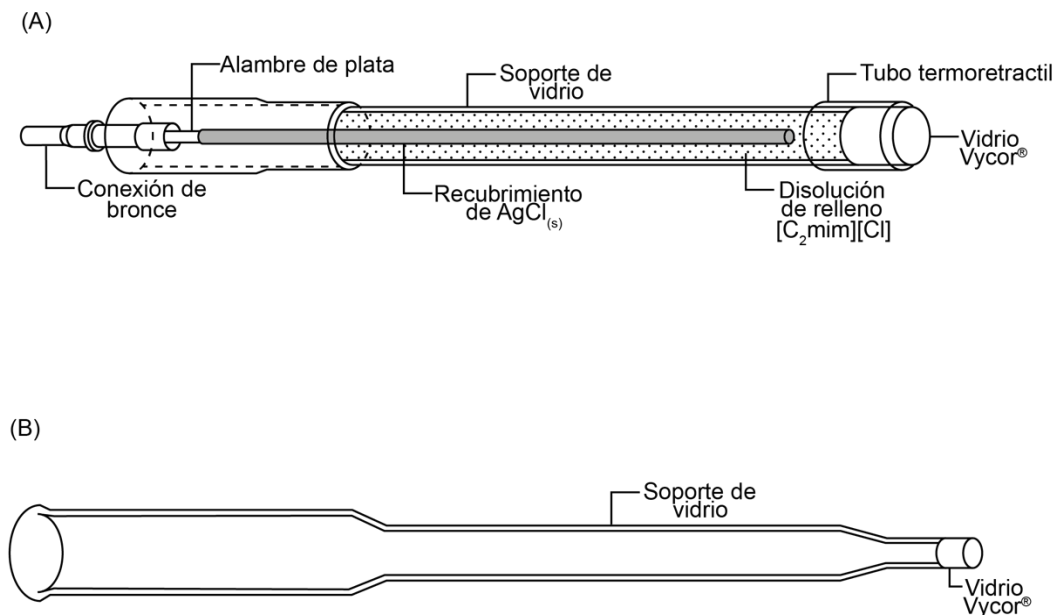


Figura 11. Representación esquemática de la construcción de los electrodos de referencia para la Serie B. (A) RE de segunda clase, con una semicelda $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)} | [\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ (RTIL) | | (B) Puente salino empleado entre cada RE y las disoluciones de prueba.

La segunda serie, denominada en este trabajo como Serie A, consta de ocho electrodos de referencia contruidos únicamente para $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (empleado como disolvente aprótico modelo), siguiendo un modelo común para electrodos de segunda clase^{14,43,131}: un núcleo de plata con recubrimiento electroquímico de AgCl sólido inmerso en un primer compartimento con una disolución de llenado de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ preparada en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Se utilizaron ocho valores de concentración molar de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, de acuerdo con la información de la Tabla 11, en donde se muestran las acotaciones individuales de los REs asociadas a sus concentraciones de llenado. La notación de celda que denota la configuración general de estos REs es: $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)} | [\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $0.0000 \text{ mol L}^{-1} \leq C \leq 3.0000 \text{ mol L}^{-1} | | [\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $0.0000 \text{ mol L}^{-1} \leq C \leq 3.0000 \text{ mol L}^{-1} | |$.

La tercera serie, etiquetada como Serie P, consta de ocho electrodos de referencia contruidos para el disolvente prótico $[C_2Him][NTf_2]$. Se trata también de electrodos de referencia de segunda clase basados en la semicelda $Ag^0|AgCl_{(s)}|[C_2mim][Cl]$ en $[C_2Him][NTf_2]$, $0.0000 \text{ mol L}^{-1} \leq C \leq 3.0000 \text{ mol L}^{-1} || [C_2mim][Cl]$ en $[C_2Him][NTf_2]$, $0.0000 \text{ mol L}^{-1} \leq C \leq 3.0000 \text{ mol L}^{-1} ||$. En este caso se utilizaron ocho valores diferentes de concentración de $[C_2mim][Cl]$ en $[C_2Him][NTf_2]$ para el llenado de las cámaras en los compartimientos de los REs, de acuerdo a la información de la Tabla 11.

Tabla 11. Composición de las disoluciones de llenado de los REs preparados en la Serie A, para $[C_2mim][NTf_2]$ y en la Serie P, para $[C_2Him][NTf_2]$.

Etiqueta de Electrodo de Referencia	Concentración de $[C_2mim][Cl]$ en el RTIL/mol L ⁻¹
Tipo Q	0.0000
Tipo H	0.0001
Tipo G	0.0010
Tipo F	0.0100
Tipo E	0.1000
Tipo D	1.0000
Tipo C	2.0000
Tipo B	3.0000

Finalmente, la cuarta serie, denominada como Serie S, consta de cuatro electrodos de referencia para ser empleados en $[C_2Him][NTf_2]$. Se basan en un alambre de plata inmerso en un primer compartimento con una disolución de llenado de $[C_2mim]Cl$ en $[C_2Him][NTf_2]$, utilizando cuatro valores de concentración molar, como puede verse en la Tabla 12. La notación de celda que indica la configuración general de estos REs es: $Ag^0|[C_2mim]Cl$ en $[C_2Him][NTf_2]$, $0.0000 \text{ mol L}^{-1} \leq C \leq 1.0000 \text{ mol L}^{-1} || [C_2mim]Cl$ en $[C_2Him][NTf_2]$, $0.0000 \text{ mol L}^{-1} \leq C \leq 1.0000 \text{ mol L}^{-1} ||$.

Tabla 12. Composición de las disoluciones de llenado de los REs preparados en la Serie S, para [C₂Him][NTf₂].

Etiqueta de Electrodo de Referencia	Concentración de [C ₂ mim]Cl en [C ₂ Him][NTf ₂]/mol L ⁻¹
Tipo Q	0.0000
Tipo H	0.0001
Tipo G	0.0010
Tipo D	1.0000

Los REs de la Serie A, Serie P y Serie S fueron fabricados como sigue: los cables de Ag⁰ o Ag⁰|AgCl_(s) se introdujeron en puntas de pipeta desechables con un tapón de algodón limpio a manera de unión líquida, previamente llenado con la disolución de [C₂mim]Cl en el correspondiente RTIL. Se utilizó una segunda punta de pipeta desechable a manera de segundo compartimento de guarda lleno del RTIL en estudio y usando otro tapón de algodón limpio como unión líquida. Estos REs se almacenaron en las mismas condiciones que aquellos descritos en la Serie B. Una ilustración esquemática del montaje final se presenta en la Figura 12. El algodón utilizado para generar las uniones líquidas fue lavado, con agua, etanol y acetona y finalmente fue secado a 30 °C antes de su uso. La masa utilizada de algodón en la preparación de los REs fue de 0.5 mg por cámara.

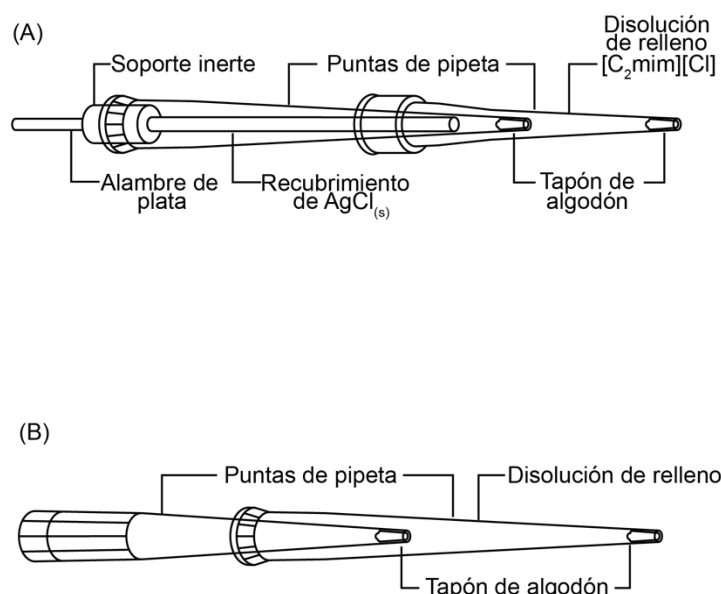


Figura 12. Representación esquemática de la construcción de los electrodos de referencia para Serie A, Serie P y Serie S. (A) RE de segunda clase, con una semicelda $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}|[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ (RTIL), $0.0000 \text{ mol L}^{-1} \leq C \leq 3.0000 \text{ mol L}^{-1}$, para los electrodos de la Serie S, el alambre $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ de fue remplazado por un alambre de Ag^0 . (B) Puentes salino empleado entre cada RE y las disoluciones de prueba.

2.2.4 Mediciones electroquímicas.

Todas las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en atmósfera de N_2 seco con ayuda de una AtmosBag® (Aldrich), utilizando una celda electroquímica con un volumen máximo de 1.0 mL. El contenido de agua residual, tanto en las disoluciones de prueba, como en las disoluciones de almacenaje de los REs, fue determinado por voltamperometría de onda cuadrada con redisolución catódica (CSSWV) empleando electrodos de oro¹.

La evolución de los valores de potencial de los electrodos de referencia a través del tiempo se determinó por voltamperometría cíclica (CV) a diez velocidades de barrido en V s^{-1} : 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, 0.100, 0.200, 0.400, 0.600, 0.800 y 1.000, y por voltamperometría

normal de pulsos (NPV) del ion colbalticinio, $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$, sobre electrodos de oro, toda vez que el par redox colbalticinio/cobaltoceno, $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$, es un estándar interno fiable para la calibración del potencial de electrodos de referencia en diferentes medios de tipo no acuoso, así como en RTILs^{58,74,120,140}. Se utilizó el par redox ferricinio/ferroceno, $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{+/0}$, como referencia redox interna para los experimentos llevados a cabo en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ ^{75,127}. La preparación de las disoluciones de los estándares redox se llevó a cabo pesando la cantidad suficiente de $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$ o $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ en cada RTIL para que $C \geq 25 \text{ mmol L}^{-1}$, con agitación continua durante toda la noche en atmósfera de N_2 para la disolución completa. Todos los valores de potencial de este trabajo están referidos al potencial de onda media, $E_{1/2}$, del par redox $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$. Se compensó el 95% de la resistencia eléctrica de cada disolución como caída óhmica y los valores de dicha resistencia fueron encontrados por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), utilizando una señal sinusoidal de potencial en función de la frecuencia, con una amplitud pico a pico de 10 mV sobre el valor del potencial de circuito abierto (OCP). Los valores de las resistencias eléctrica encontrados a altas frecuencias fueron de entre 200 y 1000 Ω , dependiendo del material del electrodo, el RTIL estudiado, el contenido de agua y de la geometría de la celda.

Se determinó el OCP de una serie de disoluciones de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ y $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ de diferentes concentraciones en los RTILs analizados, empleando como electrodos indicadores tanto los alambres de Ag^0 y los alambres de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$, para la especiación química del sistema $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$, como se resume en la Tabla 13. En cada caso, se registró el OCP en intervalos de muestreo de 0.1 s durante 600 s en una celda de tres electrodos empleando un RE conveniente recién calibrado con respecto al par redox $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ usado como referencia interna. Cada adquisición se realizó por triplicado.

Tabla 13. Clasificación de las combinaciones propuestas para los ensayos de caracterización de los procesos electroquímicos a la interfase metal|RTIL en cada uno de los disolventes propuestos.

Experimento	Electrodo indicador utilizado	Estándar empleado para preparar la disolución en el RTIL
Caso 1	$\text{Ag}^0 \text{AgCl}_{(s)}$	$[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$
Caso 2	$\text{Ag}^0 \text{AgCl}_{(s)}$	$\text{Ag}[\text{Ntf}_2]$
Caso 3	Ag^0	$\text{Ag}[\text{Ntf}_2]$
Caso 4	Ag^0	$[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$

Posteriormente, se efectuaron una serie de valoraciones volumétricas con monitoreo potenciométrico del valor del volumen al punto final de valoración (llamadas en lo sucesivo simplemente como titulaciones) en los RTILs analizados. Los datos fueron sujetos a la metodología sugerida por Gran *et al.*¹⁴¹⁻¹⁴⁵ para construir funciones específicas para cada operación analítica, válidas para antes y después del punto de equivalencia, durante la valoración de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ con adiciones de $\text{Ag}[\text{Ntf}_2]$ y viceversa, usando en cada caso un electrodo indicador conveniente, para obtener el parámetro pX a lo largo del avance de la operación analítica, de acuerdo con los ensayos resumidos en la Tabla 14. De la manipulación de las funciones obtenidas se extrajeron los valores de las constantes aparentes de equilibrio K_{sp} o β_n asociadas al sistema $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$.

Tabla 14. Descripción de las titulaciones potenciométricas propuestas para los ensayos de determinación de K_{sp} o β_n en los RTILs analizados.

Experimento	Disolución empleada como analito	Disolución empleada como valorante	Electrodo indicador utilizado
Caso 5	$[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$	$\text{Ag}[\text{Ntf}_2]$	Ag^0
Caso 6	$\text{Ag}[\text{Ntf}_2]$	$[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$	$\text{Ag}^0 \text{AgCl}_{(s)}$

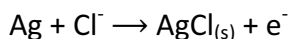
Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (23 ± 1 °C). El total de los errores gravimétricos y volumétricos fue menor del 4%.

2.3 Resultados y discusión.

2.3.1 Preparación de las interfases $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)}$.

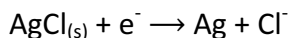
En la Figura 13 se observa el registró típico obtenido por CV durante la preparación de las interfases $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)}$ en medio ácido en disolución acuosa. El valor del OCP fue, en promedio de $E = -0.447 \text{ V vs. Ag}^0 / \text{AgCl}_{(s)}$. A medida que el potencial se incrementaba durante el barrido anódico, la evolución de hidrógeno sobre el CE fue incrementándose. La superficie de plata experimenta una primera reacción de oxidación, de acuerdo a la Ecuación 6, que corresponde al pico anódico observado en la Figura 13 en $E_{p,a} = 0.095 \text{ vs. Ag}^0 / \text{AgCl}_{(s)}$. Durante este proceso, se presenta la oxidación de la plata y la formación de la especie $\text{AgCl}_{(s)}$ insoluble que puede ser adsorbida al electrodo ¹⁴⁶. La presencia de complejos del tipo $[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$, con $2 \leq n \leq 4$, no está favorecida en el medio de reacción en disolución acuosa debido a que los valores de pCl impuestos no favorecen su especiación ^{43,147}.

Ecuación 6



Durante el barrido de inversión, se presenta la reducción de la capa de $\text{AgCl}_{(s)}$ de acuerdo a la Ecuación 7, que corresponde al pico catódico observado en la Figura 13 en $E_{p,c} = -0.255 \text{ vs. Ag}^0 / \text{AgCl}_{(s)}$.

Ecuación 7



La electrólisis de los recubrimientos fue detenida durante los últimos instantes del barrido anódico y la disolución del medio de reacción fue remplazada en su totalidad durante ensayos, a fin de asegurar la reproducibilidad de las interfases $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)}$.

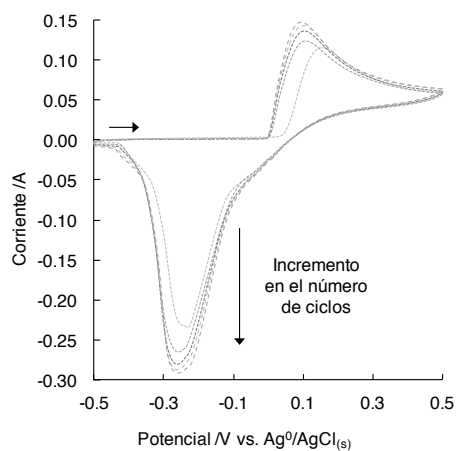


Figura 13. Registro típico obtenidos por CV obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} para la electrólisis de Ag^0 en 0.1 mol L^{-1} de $\text{HCl} - [\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ ($\text{pH} = 1.2$) en disolución acuosa. Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$. El barrido anódico de potencial se inició a partir del valor de OCP.

Todos los recubrimientos fueron inspeccionados visualmente y se observaron de tonalidad blanca, sin grietas ni motas de color oscuro. Tampoco se observaron zonas de metal sin recubrir. Los electrodos preparados fueron secados bajo flujo de N_2 y almacenados en la oscuridad antes de ser empleados en RTILs.

2.3.2 Ensayos potenciométricos en ARTILs.

En la Figura 14 se muestran el conjunto de datos obtenidos al analizar todos los casos descritos en la Tabla 13 para el RTIL [C₂mim][NTf₂]. Se observan tres comportamientos con características distintivas.

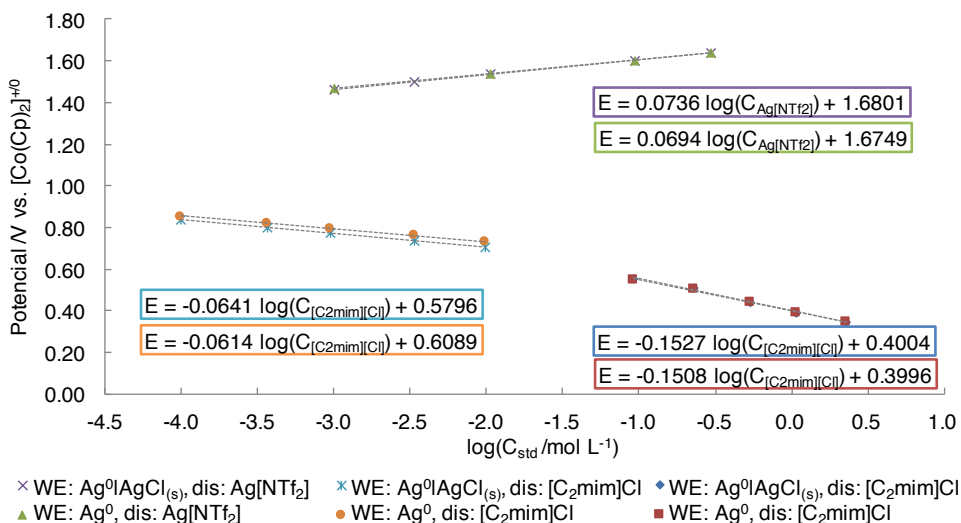
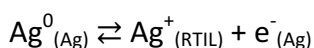


Figura 14. Dependencia del OCP de los electrodos indicadores de plata y plata – cloruro de plata como una función del logaritmo de la concentración del ión plata o del ión cloruro en [C₂mim][NTf₂]. Se anexan las desviaciones estándar promedio de cada punto de potencial representado. Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de (23 ± 1) °C.

En estos casos, la respuesta promedio del OCP de las celdas potenciométricas compuestas por los electrodos indicadores de Ag⁰ y Ag⁰|AgCl_(s) y el logaritmo de la concentración de las diversas disoluciones de [C₂mim]Cl y Ag[NTf₂] preparadas en [C₂mim][[NTf₂]] se puede aproximar a un ajuste de una recta. Dichas relaciones lineales están asociadas al arquetipo de la ecuación de Nernst, que puede ser completamente deducido para cada caso a partir de una condición de equilibrio termodinámico que asocia una reacción electroquímica que ocurre en la interfase metal|RTIL y que se cree responsable del potencial al electrodo ^{43,148-150}. El número de partículas intercambiadas en esta reacción debe estar relacionado con el valor de la pendiente de Nernst obtenida en cada caso a la temperatura de trabajo. Bajo este argumento, el potencial del electrodo indicador de Ag⁰ responde

reversiblemente a Ag^+ en el intervalo de concentraciones analizadas, de acuerdo con el equilibrio descrito en la Ecuación 8, representada en la Figura 14, en verde. Los subíndices describen la fase a la que está asociada cada especie química involucrada en este tipo de expresiones.



Ecuación 8

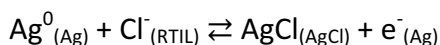
Este electrodo indicador también responde reversiblemente a Cl^- . Cuando el valor de $\log(C_{std} / \text{mol L}^{-1}) < -1.5$ (Figura 14, en naranja) el potencial del electrodo depende ahora del valor del K_{sp} del par $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^+$. Las expresiones que describen el potencial de los REs contruidos a partir de un alambre de Ag^0 inmersos en una cámara llena de una disolución de $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ o $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Ecuaciones de Nernst para la interfase $\text{Ag}^0 | [\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]^a$ cuando se utilizan disoluciones de $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ o $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$.

Interfase analizada	Estándar empleado para el llenado del RE	Ecuación de electrodo de referencia
Ag^0	$\text{Ag}[\text{NTf}_2]$	$E_{RE} = E'_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + \frac{RT \ln(10)}{F} \log [\text{Ag}^+]$
Ag^0	$[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$	$E_{RE} = E'_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + \frac{RT \ln(10)}{F} \log K_{sp} - \frac{RT \ln(10)}{F} \log [\text{Cl}^-]$

^a Válidas también interfases concomitantes con otros ARTILs.

Por otro lado, el electrodo indicador de $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)}$ responde reversiblemente a Cl^- para disoluciones diluidas en las que $\log(C_{std} / \text{mol L}^{-1}) < -1.5$ (Figura 14, en azul claro), con el mecanismo típico de reacción a la interfase descrito en la Ecuación 9:



Ecuación 9

En la Figura 14, en morado, se observa que este electrodo ($\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)}$) responde linealmente a $\log[\text{Ag}^+]$, con una respuesta a Ag^+ condicionada al valor de K_{sp} del par

$\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^+$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Las dos expresiones para determinar el valor del potencial de electrodo de los REs construidos con base en un alambre de plata con recubrimiento electroquímico del tipo $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$, inmersos en una cámara llena con una disolución de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ o $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ son mostrados en la Tabla 16.

Tabla 16. Ecuaciones de Nernst para la interfase $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)} - [\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]^a$ cuando se utilizan disoluciones de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ o $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$.

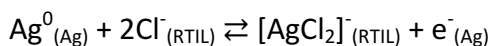
Interfase analizada	Estándar empleado para el llenado del RE	Ecuación de electrodo de referencia
$\text{Ag}^0 \text{AgCl}_{(s)}$	$[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$	$E_{RE} = E_{\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^0}^{0'} - \frac{RT \ln(10)}{F} \log [\text{Cl}^-]$
$\text{Ag}^0 \text{AgCl}_{(s)}$	$\text{Ag}[\text{NTf}_2]$	$E_{RE} = E_{\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^0}^{0'} - \frac{RT \ln(10)}{F} \log K_{sp} + \frac{RT \ln(10)}{F} \log [\text{Ag}^+]$

^a Válidas también interfases concomitantes con otros ARTILs.

Cuando se utilizan disoluciones con elevados valores de concentración de cloruro en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, empleando tanto los electrodos indicadores de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ como los de Ag^0 , el potencial del electrodo responde linealmente frente al logaritmo de la concentración de cloruro con valores de pendientes que presumen la formación de especies químicas del tipo $[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$ (Figura 14, en azul y rojo), tal como se describe en algunos disolventes no acuosos^{139,149}. Puesto que el anión $[\text{NTf}_2]^-$ es poco coordinante, la presencia de Cl^- en niveles de concentración suficientes permite la solubilización del $\text{AgCl}_{(s)}$ ¹⁵¹, dando como producto la especie $[\text{AgCl}_2]^-$. En tal caso, se asume al equilibrio de la Ecuación 10 como responsable del potencial a la interfase metal $|\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, cuando $\log(C_{std} / \text{mol L}^{-1}) > -1.0$.

Los electrodos indicadores de Ag^0 permiten obtener prácticamente los mismos valores de potencial que el ejemplo anterior porque la especie $\text{AgCl}_{(s)}$ se forma por acción del K_{sp} . Nuevamente, la elevada concentración de Cl^- en el RTIL permitiría la formación de $[\text{AgCl}_2]^-$, por lo que el potencial de estas interfases depende del equilibrio descrito en la Ecuación 10:

Ecuación 10



Para valores de concentración de cloruro en $[C_2mim][NTf_2]$ elevados, $C_{std} > 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, se tiene una expresión de Nernst que no depende, en principio, del recubrimiento de $AgCl_{(s)}$ en el metal, como se muestra en la Tabla 17.

Tabla 17. Ecuaciones de Nernst para las interfaces $Ag^0|[C_2mim][NTf_2]^a$ y $Ag^0|AgCl_{(s)}|[C_2mim][NTf_2]^a$ cuando se utilizan disoluciones de $[C_2mim]Cl$ con $C_{std} > 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.

Interfase analizada	Estándar empleado para el llenado del RE	Ecuación de electrodo de referencia
Ag^0 y $Ag^0 AgCl_{(s)}$	$[C_2mim]Cl$	$E_{RE} = E_{[AgCl_2]^-/Ag^0}^{0'} - \frac{2RT \ln(10)}{F} \log [Cl^-]$

^a Válidas también interfaces concomitantes con otros ARTILs.

El valor del OCP de los casos descritos fue verificado al medir el OCP de las mismas disoluciones empleando electrodos de oro, utilizados para determinar el contenido de agua remanente ¹. En todos los casos, los valores de potencial obtenidos fueron prácticamente independientes de la concentración del estándar añadido. El contenido promedio de agua encontrado en las disoluciones preparadas en $[C_2mim][NTf_2]$ fue de $(125.7 \pm 3.3) \text{ ppm}$.

Todos los ARTILs mostraron un comportamiento similar al exhibido en $[C_2mim][NTf_2]$. En todos ellos, el potencial de los electrodos indicadores respondió reversiblemente para las disoluciones de $Ag[NTf_2]$ en un solo intervalo de concentraciones con valor típico de pendiente de Nernst para una partícula intercambiada, de acuerdo a la Ecuación 8. Sin embargo, esos mismos electrodos presentaron valores de potencial que respondieron linealmente al logaritmo de la concentración de $[C_2mim]Cl$ en dos intervalos, uno de ellos de acuerdo a la Ecuación 9 y el otro a la Ecuación 10. Todas las relaciones fueron corroboradas por un conjunto de mediciones en triplicado.

2.3.3 Ensayos potenciométricos en el PRTIL.

La respuesta de los electrodos indicadores de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ es sensiblemente diferente cuando se utiliza $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ como disolvente. En la Figura 15 se observa que éstos se ajustan únicamente a un intervalo lineal.

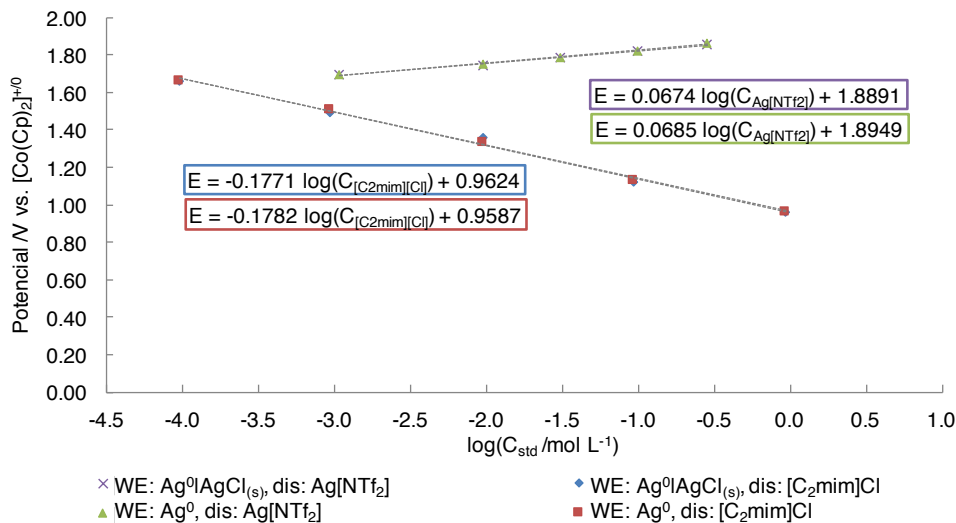


Figura 15. Dependencia del OCP de los electrodos indicadores de plata y plata – cloruro de plata como una función del logaritmo de la concentración de plata o cloruro en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$. Se anexan las desviaciones estándar promedio de cada punto de potencial representado.

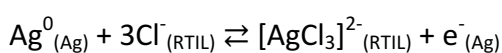
Se observó que el valor del potencial de las disoluciones de $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ responde reversiblemente a Ag^+ , tanto con el electrodo indicador de Ag^0 (Figura 15, en verde) como con el electrodo de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ (Figura 15, en morado). En el primer caso, cuando WE: Ag^0 , se establece el equilibrio mostrado en la Ecuación 8; en el segundo caso, cuando WE: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$, el equilibrio responsable del potencial a la interfase es el mismo que el descrito en la Ecuación 9, condicionado al valor del K_{sp} del par $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^+$ en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$. En la Tabla 18 se resumen las expresiones de Nernst que describen estos casos.

Tabla 18. Ecuaciones de Nernst para las interfases $\text{Ag}^0 | [\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)} | [\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ cuando se utilizan disoluciones de $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$.

Interfase analizada	Estándar empleado para el llenado del RE	Ecuación de electrodo de referencia
Ag^0	$\text{Ag}[\text{NTf}_2]$	$E_{RE} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^{0'} + \frac{RT \ln(10)}{F} \log [\text{Ag}^+]$
$\text{Ag}^0 \text{AgCl}_{(s)}$	$\text{Ag}[\text{NTf}_2]$	$E_{RE} = E_{\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^0}^{0'} - \frac{RT \ln(10)}{F} \log K_{sp} + \frac{RT \ln(10)}{F} \log [\text{Ag}^+]$

Cuando se utiliza un electrodo indicador de $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)}$ para determinar el potencial de la celda con disoluciones de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ con diferentes concentraciones, se presenta un mecanismo similar al que se ocurre en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ a valores elevados de concentración de Cl^- . Existe una diferencia notoria entre la estructura del catión del $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ con respecto al resto de los ARTILs estudiados (Figura 10), pues la falta del grupo metilo en el N3 trae como resultado la presencia de un átomo de hidrógeno adicional para un posible enlace de hidrógeno extra, provocando que se establezcan redes supramoleculares diferentes que las que se reportan para ILs a base de $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ ¹⁵². MacFarlane *et al.* han reportado que la conductividad de PRTILs a base de cationes similares presenta valores mayores a los que predice la regla de Walden, debido a la posible existencia de un mecanismo de transferencia de protones tipo Grotthuss¹⁵³. Con base en estos argumentos y a la evidencia experimental, es posible que la especie $\text{AgCl}_{(s)}$ se solubilice por el efecto combinado de las interacciones con el catión $[\text{C}_2\text{Him}]^+$ y el Cl^- . En consecuencia, se presupone la formación de especies coordinadas solubles del tipo $[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$, de acuerdo al equilibrio de la Ecuación 11, donde la formación de la especie $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ ha sido sugerida por otros grupos de investigación¹⁵¹ en sistemas que involucran RTILs.

Ecuación 11



Con electrodos indicadores de Ag^0 se observa el mismo fenómeno que, en este caso, está condicionado al valor del K_{sp} del par $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^+$ en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$. A partir de los datos mostrados en la Figura 15 se pueden deducir las expresiones de Nernst que aparecen en la Tabla 19 y que explican satisfactoriamente el comportamiento de estos electrodos.

Tabla 19. Ecuaciones de Nernst para las interfases $\text{Ag}^0 | [\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ y $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)} | [\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ cuando se utilizan disoluciones de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$.

Interfase analizada	Estándar empleado para el llenado del RE	Ecuación de electrodo de referencia
Ag^0 y $\text{Ag}^0 \text{AgCl}_{(s)}$	$[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$	$E_{RE} = E_{[\text{AgCl}_3]^{2-}/\text{Ag}^0}^{0'} - \frac{3RT \ln(10)}{F} \log [Cl^-]$

En las disoluciones de $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ también se determinó, con fines de control, el contenido de agua mediante el método propuesto por nuestro grupo ¹, encontrando que su valor promedio fue de (261.7 ± 21.3) ppm tras un secado por 24 h a 90 °C.

Las expresiones de la Tabla 15, Tabla 16 y Tabla 17 contienen elementos que permiten la determinación del valor de K_{sp} del par $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^+$ y el valor de β_2 del par $[\text{AgCl}_2]^-/\text{Ag}^+$ en los ARTILs; mientras que el valor de β_3 del par $[\text{AgCl}_3]^{2-}/\text{Ag}^+$ en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ puede ser estimado con la información de la Tabla 18 y de la Tabla 19. Para esto, se plantea la resta de las ecuaciones que describen el comportamiento del potencial de un mismo electrodo indicador al ser evaluado frente a diferentes dianas; o bien, es posible asignar el valor de potencial formal a las ordenadas al origen de las expresiones de Nernst encontradas en cada caso y determinar el valor de $\log K_{sp}$ o $\log \beta_n$ mediante la suma del $\log K_{reac}$ de equilibrios adecuados. En todos los casos se estará hablando de constantes aparentes de equilibrio, debido a las razones expuestas en la página 79.

2.3.4 Titulaciones potenciométricas.

Las valoraciones potenciométricas de Ag^+ o Cl^- mostraron un perfil típico en todos los RTILs analizados, sin importar las identidades del analito o del titulante. En la Tabla 20, a manera de ejemplo, se muestra el llenado de la tabla de variación de especies que contiene la información necesaria para construir las funciones de Gran^{141-145,147} para antes y después del punto de equivalencia, durante la valoración de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ con adiciones de $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$, utilizando un electrodo indicador de Ag^0 (Figura 16A).

Tabla 20. Tabla de variación de especies para la valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico del volumen del punto final de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ con adiciones de $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ empleando un Ag^0 como electrodo indicador.

Reacción operativa	Cl^-	+	Ag^+	\rightleftharpoons	$\text{AgCl}_{(s)}$
Inicio	C_0V_0				
Se agrega			VC_{Ag}		
Antes del punto de equivalencia ^a	$C_0V_0 - VC_{Ag}$		10^{-pAg}		VC_{Ag}
Después del punto de equivalencia	ε		$VC_{Ag} - C_0V_0$		C_0V_0

$$^a pAg \text{ definitivo como } pAg = -\log [\text{Ag}^+] = -\left(E_{RE} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^{0'}\right) \left(\frac{RT \ln(10)}{F}\right)^{-1}$$

Cuando la concentración del analito es mayor que la solubilidad intrínseca de la especie $\text{AgCl}_{(s)}$ ($C_0 > S_0$), se satisface la condición para el medio heterogéneo, y así se sustituyen los términos que aparecen en la Tabla 20 en la expresión de la ley de acción de masas del equilibrio de K_{sp} del par $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^+$. Se llega a dos funciones que pueden ser alimentadas con los valores de pAg obtenidos en el transcurso de la titulación, a medida que se realizan adiciones de volumen de titulante para antes (Ecuación 12) y después del punto de equivalencia (Ecuación 13).

Ecuación 12

$$G(V) = \frac{(V_0 + V)}{C_{Ag} \times 10^{-pAg}} = \left(-\frac{1}{K_{sp}}\right) V + \frac{C_0V_0}{C_{Ag}K_{sp}}$$

$$H(V) = \frac{10^{-pAg}(V_0 + V)}{C_{Ag}} = V - \frac{C_0 V_0}{C_{Ag}}$$

Los volúmenes de las expresiones anteriores fueron determinados a partir de la masa de disolución inicial o añadida, usando valores de densidad determinados experimentalmente bajo las condiciones de trabajo. Aplicando dichas funciones a los datos de la operación analítica de titulación, se obtienen dos rectas con una abscisa al origen común, cuando $C_0 V_0 = v C_{Ag}$, como se observa en la Figura 16B. El valor del K_{sp} del par $AgCl_{(s)}/Ag^+$ se calculó a partir del valor absoluto del inverso de la pendiente del ajuste lineal (Función $G(V)$, Figura 16B) para las adiciones antes del punto de equivalencia, según la Ecuación 12. Desde la primera adición de titulante, se observó la aparición de un sólido blanco insoluble en $[C_2mim][NTf_2]$, presumiblemente, $AgCl_{(s)}$.

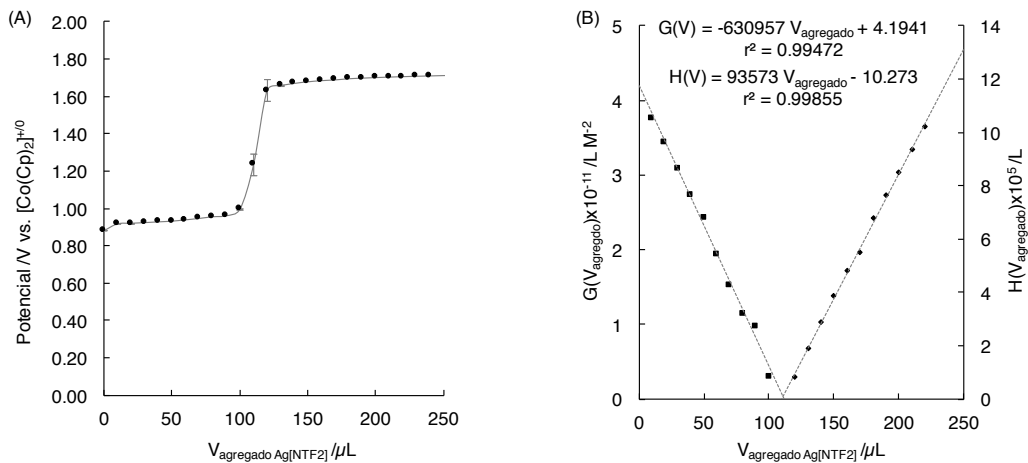


Figura 16. Registros típicos de (A) dependencia del OCP de un electrodo indicador de Ag^0 durante la titulación de $[C_2mim]Cl$ ($C_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) con adiciones de $Ag[NTf_2]$ en $[C_2mim][NTf_2]$ y (B) correspondientes gráficas de Gran para las adiciones antes del punto de equivalencia ($G(V_{agregado})$) y después de éste ($H(V_{agregado})$).

Cuando el valor de concentración del analito está por debajo de S_0 , la reacción que se produce durante la titulación de $[C_2mim]Cl$ con adiciones de $Ag[NTf_2]$, es la formación de la especie $AgCl$ soluble, es decir, se satisface la condición para el medio homogéneo: ($C_0 < S_0$), con una curva de titulación típica, como se observa en la Figura 17A, en la que no se observó la formación de algún sólido insoluble en el $[C_2mim][NTf_2]$ a lo largo de la operación analítica.

La expresión de la ley de acción de masas del equilibrio de β_1 de la especie AgCl puede ser formulada en términos de la Tabla 20 para generar la Ecuación 14 para las adiciones de titulante antes del punto de equivalencia y la Ecuación 13 para las adiciones después del punto de equivalencia, ambas, en función del pAg .

Ecuación 14

$$I(V) = \frac{V}{10^{-pAg}} = (-\beta_1)V + \beta_1 \frac{C_0 V_0}{C_{Ag}}$$

En la Figura 17B, se obtiene dos rectas que tienen una abscisa al origen común en $C_0 V_0 = V C_{Ag}$. El potencial de celda debido a la interfase $Ag^0 | [C_2Him][NTf_2]$ corresponde al predicho por la relación de Nernst de la Tabla 18. al 200% de la operación analítica, cuando se tiene un C_0 de exceso en cada caso. El valor del valor del β_1 del par $AgCl/Ag^+$ se determinó a partir del valor absoluto de la pendiente del ajuste lineal (Función $I(V)$, Figura 17B) para las adiciones antes del punto de equivalencia, según la Ecuación 14. Se observa que la recta de la Función $I(V)$ (Figura 17B, $r^2 = 0.98204$) es menos precisa que la obtenida para la Función $G(V)$ (Figura 16B, $r^2 = 0.99472$) porque fueron evaluadas para concentraciones diferentes de analito, en donde el caso con una concentraciones más diluida presenta una correlación lineal menos fuerte.

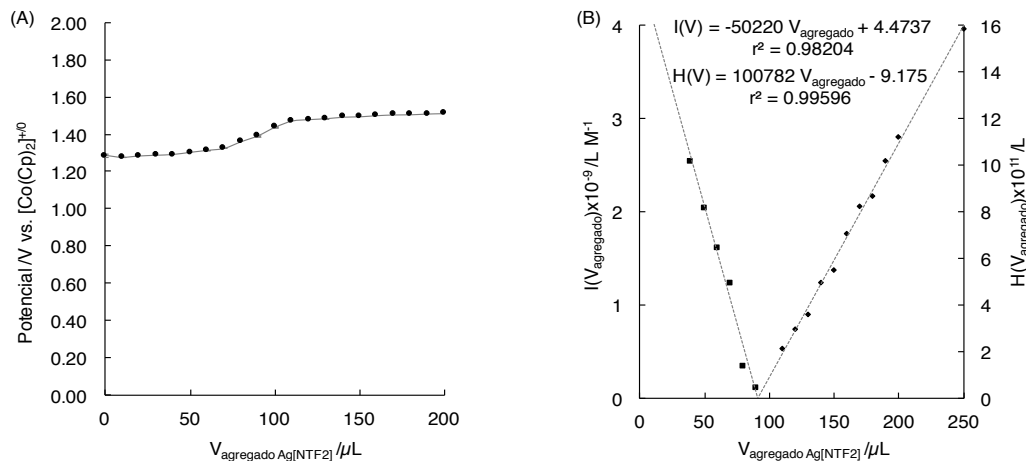


Figura 17. Registros típicos de (A) dependencia del OCP de un electrodo indicador de Ag^0 durante la titulación de $[C_2mim]Cl$ ($C_0 = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) con adiciones de $Ag[NTf_2]$ en $[C_2mim][NTf_2]$ y (B) correspondientes gráficas de Gran para las adiciones antes del punto de equivalencia ($I(V_{agregado})$) y después de éste ($H(V_{agregado})$).

En estos experimentos se emplearon electrodos de Ag^0 de disco y alambres de Ag^0 de distintas longitudes, sin que la forma o el tamaño de los electrodos modificara los valores estimados de los parámetros termodinámicos K_{sp} y β_1 .

En las titulaciones de disoluciones de $Ag[NTf_2]$ con adiciones de $[C_2mim]Cl$, utilizando un electrodo indicador de $Ag^0 | AgCl_{(s)}$ en los RTILs analizados, se corroboraron los valores del K_{sp} del par $AgCl_{(s)}/Ag^+$ y se determinó el valor de β_2 del par $AgCl/Ag^+$. En la Tabla 21 se muestra el llenado de la tabla de variación de especies que contienen la información para construir las funciones de Gran ^{141-145,147} asociables al proceso.

Tabla 21. Tabla de variación de especies para la valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico del volumen del punto final de $Ag[NTf_2]$ con adiciones de $[C_2mim]Cl$ empleando un $Ag^0 | AgCl_{(s)}$ como electrodo indicador.

Reacción operativa	Ag^+	+	Cl^-	\rightleftharpoons	$AgCl_{(s)}$
Inicio	C_0V_0				
Se agrega			VC_{Cl}		
Antes del primer punto de equivalencia ^a	$C_0V_0 - VC_{Cl}$		10^{-pCl}		VC_{Cl}
Reacción operativa	$AgCl_{(s)}$	+	Cl^-	\rightleftharpoons	$[AgCl_2]^-$
Inicio	C_0V_0				
Se agrega			VC_{Cl}		
Antes del segundo punto de equivalencia ^b	$C_0V_0 - V'C_{Cl}$		10^{-pCl}		$V'C_{Cl}$
Después del segundo punto de equivalencia	ε		$VC_{Cl} - 2C_0V_0$		C_0V_0

^a pCl definido como $pCl = -\log [Cl^-] = \left(E_{RE} - E_{AgCl_{(s)}/Ag^0}^{0'} \right) \left(\frac{RT \ln(10)}{F} \right)^{-1}$

^b $V' = V - V_{equivalencia}$.

Se procuraron las condiciones para un medio heterogéneo ($C_0 > S_0$) asegurando la formación de un precipitado. Antes del primer punto de equivalencia, se forma $AgCl_{(s)}$ y se utilizó la expresión de la ley de acción de masas de su K_{sp} para construir la Ecuación 15, al sustituir

los términos correspondientes de la Tabla 21. Un sólido blanco insoluble en [C₂mim][NTf₂] fue observado a lo largo de esta etapa de la titulación.

Ecuación 15

$$J(V) = \frac{(V_0 + V)}{C_{Cl} \times 10^{-pCl}} = \left(-\frac{1}{K_{sp}} \right) V + \frac{C_0 V_0}{C_{Cl} K_{sp}}$$

Adiciones subsecuentes de [C₂mim]Cl a la disolución provocan la redisolución del precipitado, presumiblemente en forma de la especie [AgCl₂]⁻, de acuerdo con los estudios de *E* vs. log(*C*_{std} / mol L⁻¹) (Figura 14 y Tabla 17). Esta especie predomina a lo largo de esta etapa, después del primer punto de equivalencia y antes del segundo. La Ecuación 16 fue planteada usando el equilibrio de formación de [AgCl₂]⁻ a partir de AgCl_(s), que aparece en la Tabla 21. El valor de β₂ del par AgCl/Ag⁺ se determinó mediante la suma conveniente de equilibrios y el valor de *K_f*.

Ecuación 16

$$K(V) = \frac{(V_0 + V) \times 10^{-pCl}}{C_{Cl}} = \left(\frac{1}{K_f} \right) V + \frac{v_{equivalencia}}{K_f}$$

Para la parte final de la titulación, cuando se tiene un exceso de cloruro, se deduce la Ecuación 17.

Ecuación 17

$$L(V) = \frac{10^{-pCl}(V_0 + V)}{C_{Cl}} = V - 2 \frac{C_0 V_0}{C_{Cl}}$$

En la Figura 18B se observa que las funciones de Gran propuestas se ajustan a tres rectas. La función *J(V)* representa los datos obtenidos de la Ecuación 15 y la función *K(V)*, los de la Ecuación 16. Existe una abscisa al origen común para estas expresiones, cuando *C₀V₀* = *VC_{Cl}*. Como en los casos anteriores, las constantes aparentes de interés fueron obtenidas del manejo adecuado de las pendientes obtenidas como resultado del ajuste lineal. Tras el segundo punto de equivalencia, se tiene un exceso de ión cloruro que impone el valor del *pCl*, donde el valor del potencial de celda a la interfase Ag⁰|AgCl_(s)|[C₂mim][NTf₂] es

coherente con la expresión de Nernst de la Tabla 16. La función $L(V)$ presenta los valores de la Ecuación 17, donde la abscisa al origen es $n_{Cl} = 2C_0V_0 = VC_{Cl}$, justificando la estequiometría de la reacción total planteada.

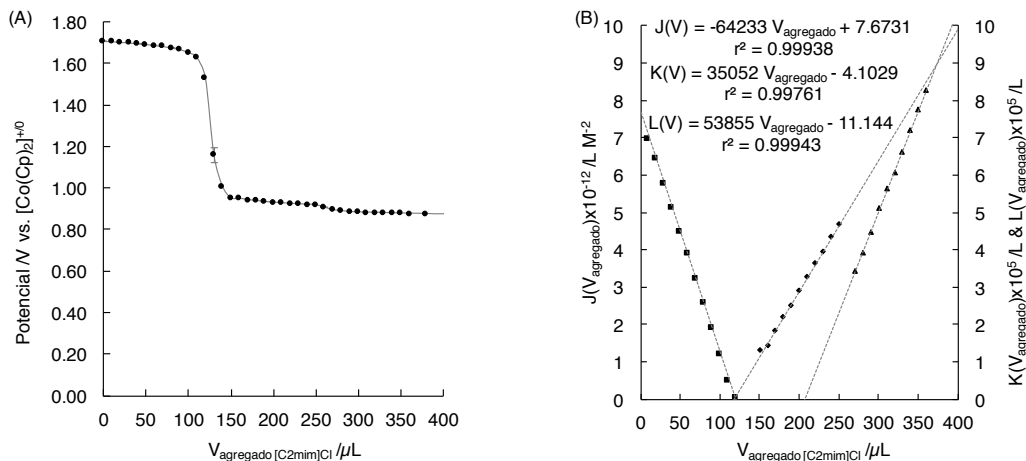


Figura 18. Registros típicos de (A) dependencia del OCP de un electrodo indicador de $Ag^0 | AgCl(s)$ durante la titulación de $Ag[NTf_2]$ ($C_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) con adiciones de $[C_2mim]Cl$ en $[C_2mim][NTf_2]$ y (B) correspondientes gráficas de Gran para las adiciones antes del primer punto de equivalencia ($J(V_{agregado})$), antes del segundo punto de equivalencia ($K(V_{agregado})$) y después de éste ($L(V_{agregado})$).

Se determinaron las expresiones explícitas que describen la forma de la curva de titulación de ciertos procesos en disolución acuosa¹⁵⁴, con el fin de comprobar que la metodología utilizada para deducir las funciones de Gran permite encontrar constantes aparentes comparables a las reportadas, obteniendo resultados satisfactorios. Así, los valores de pK_{sp} encontrados por medio de la manipulación de las funciones de Gran son semejantes a aquellos evaluados por medición potenciométrica directa, mediante el ajuste a relaciones de Nernst.

2.3.5 Consideraciones sobre las constantes de equilibrio de los sistemas $\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$ y $[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}/\text{Ag}^+$ en RTILs.

La Tabla 22 resume los parámetros medidos y calculados relacionados al sistema $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$ en cada uno de los RTILs estudiados.

Tabla 22. Parámetros termodinámicos obtenidos de la manipulación de las ecuaciones de electrodo y el ajuste usando las funciones de Gran convenientes en titulaciones representativas, en todos los casos $N = 4$.

Parámetro ^a	Par (donador / receptor)	[C ₂ Him][NTf ₂]	[C ₂ mim][NTf ₂]	[C ₃ mim][NTf ₂]	[C ₂ mmim][NTf ₂]
$E^{0'}/V$	Ag^0/Ag^+	1.895 ± 0.009	1.854 ± 0.001	1.857 ± 0.003	1.842 ± 0.003
$E^{0'}/V$	$\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$	-	0.758 ± 0.001	0.791 ± 0.007	0.676 ± 0.009
$E^{0'}/V$	$\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_2]^-$	-	0.579 ± 0.005	0.594 ± 0.004	0.619 ± 0.006
$E^{0'}/V$	$\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_3]^{2-}$	0.962 ± 0.022	-	-	-
pK_{sp}	$\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^+$	11.5 ± 0.8	16.9 ± 0.9	18.0 ± 0.9	18.1 ± 0.7
$\log(\beta_1)$	AgCl/Ag^+	-	13.5 ± 0.8	15.6 ± 0.8	16.2 ± 0.8^b
$\log(\beta_2)$	$[\text{AgCl}_2]/\text{Ag}^+$	-	17.3 ± 0.6	19.1 ± 0.5	18.4 ± 1.1
$\log(\beta_3)$	$[\text{AgCl}_3]^{2-}/\text{Ag}^+$	15.6 ± 0.6	-	-	-
Sistema del RE	-	$\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_3]^{2-}$	$\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$	$\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$	$\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$
C_{H_2O}/ppm^c	-	261.7 ± 21.3	125.7 ± 3.3	118.6 ± 18.2	164.1 ± 17.4

^a Se presentan todos los valores de $E^{0'}/V$ vs. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$.

^b No fue posible obtener el valor por medición experimental mediante titulación potenciométrica.

^c Agua residual tras el secado, determinada según *in situ*¹.

Toda vez que no es posible determinar los coeficientes de actividad, $\gamma_{i(RTIL)}$, de forma rápida y sistemática en RTILs^{30,155}, en este trabajo se reportan valores de potencial formal para los pares redox, $E^{0'}$ (Ecuación 18). Éstos pueden obtenerse de las curvas E vs. $\log [i]_{(RTIL)}$. Por esta razón no es posible reportar valores termodinámicos de constantes de equilibrio ($I = 0.0 \text{ mol L}^{-1}$)⁴³.

Ecuación 18

$$E_{O/R}^{0'} = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(\prod \gamma_i^{\nu_i})$$

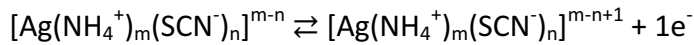
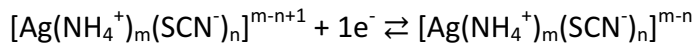
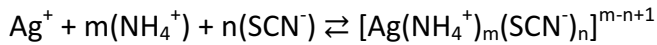
Aún a las concentraciones más altas usadas de los iones cloruro o plata(I) en el presente trabajo, no se obtienen concentraciones lo suficientemente grandes como para superar la concentración de los iones que componen a los RTILs. A pesar de que pueden formarse pares iónicos u otras especies asociadas iónicas en los RTILs ¹⁵², la concentración efectiva de iones, C_{eff} , es relativamente elevada en estos sistemas, y mayor a la concentración de los solutos disueltos en ellos en los experimentos realizados en el presente trabajo ¹⁵⁶. Así, la fuerza iónica en estos sistemas estaría impuesta por los iones que provienen del mismo disolvente, es decir, el IL fija este valor y las constantes de equilibrio reportadas son entonces constantes aparentes.

Los RTILs fueron secados por 24 horas a 90 °C en un horno antes de realizar las determinaciones de las constantes de equilibrio. El contenido de agua remanente se reporta en la Tabla 22. En estas condiciones, no se observó evidencia de posibles reacciones entre la plata(I) y el agua remanente en los RTILs para formar hidróxido u óxido de plata. Dichas especies son de color café o café oscuro y en ningún momento se observó tal coloración en las mezclas de trabajo en los RTILs.

2.3.6 Determinación electroquímica de plata total soluble en RTIL.

De acuerdo a la metodología propuesta, se determinó plata total de una alícuota de la fracción homogénea de una mezcla de RTIL y $AgCl_{(s)}$, donde la fracción soluble total, S_{max} , está dada por el aporte de la disociación iónica (modulada por el pK_{ps} del par $AgCl_{(s)}/Ag^+$) y por la solvatación molecular (descrita por el equilibrio de la solubilidad intrínseca, S_0). La solubilidad máxima, S_{max} , se determinó mediante voltamperometría de onda cuadrada con redisolución anódica (anodic stripping square wave voltammetry, por sus siglas en inglés ASSWV) sobre electrodo de carbono vítreo en medio coordinante en disolución acuosa ¹⁵⁷. Se utilizó SWV como técnica de redisolución con el objetivo de conseguir la mayor sensibilidad y el mejor poder de resolución en la detección de plata ^{108,158}. En la Ecuación 19 se muestra la formación del compuesto coordinado, la adsorción al electrodo durante el pulso cronoamperométrico del stripping y la redisolución mediante un pulso de SWV optimizado para obtener la mejor sensibilidad ¹⁰⁵:

Ecuación 19



En la Figura 19A se observa el conjunto de registros por ASSWV- ΔI obtenido para el dominio de electroactividad, la adición de la alícuota homogénea de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ con AgCl y las posteriores de una disolución estándar de AgNO_3 en disolución acuosa, presentadas de abajo hacia arriba. En la Figura 19B se presenta el ajuste de la $i_{p,a}$ obtenida en cada barrido de disolución, utilizando una regresión lineal no ponderada junto con la forma general de los límites de confianza para las curvas de calibración, en la determinación del contenido de plata total en los RTILs.

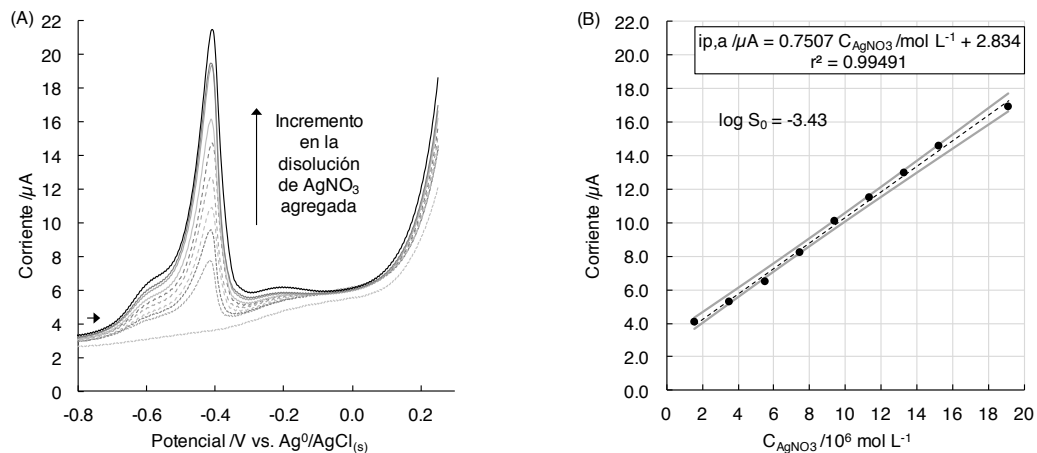


Figura 19. Determinación de plata total de una alícuota de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ en presencia de $\text{AgCl}_{(s)}$ en exceso mediante la formación y preconcentración de un compuesto coordinado de plata en medio amortiguado en disolución acuosa, $[\text{Ag}(\text{NH}_4^+)_m(\text{SCN}^-)_n]^{m-n}$. (A) Registros de ASSWV- ΔI para nueve adiciones de una disolución estándar de AgNO_3 en disolución acuosa. Los parámetros utilizados para la adsorción del compuesto coordinado son: $T = (23 \pm 1)^\circ\text{C}$, $t_{pol} = 90\text{ s}$ y $E_{pol} = -0.9\text{ V vs. Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$. Los parámetros utilizados para el barrido de redisolución anódica por SWV son: amplitud 0.100 V , incremento en el valor del potencial entre cada pulso 0.002 V y una frecuencia de 80 Hz , tiempo de análisis por adición 5.8 s . (B) Curva de calibración por adiciones estándar con base en la dependencia de la corriente de pico anódico obtenida por ASSWV- ΔI .

Mediante la metodología de adiciones estándar y la curva de calibración por estándar externo, se determinó el valor de S_0 a partir de la relación $S_{max} = S_0 + K_{ps}^{1/2}$. El valor de $\log S_0$ obtenido fue de -3.43 en $[C_2mim][NTf_2]$; -2.38 en $[C_3mim][NTf_2]$; -1.93 en $[C_2mmim][NTf_2]$ y finalmente, de -1.74 en $[C_2Him][NTf_2]$. Se observa que la especie $AgCl_{(s)}$ tiene elevados valores de solubilidad, S_{max} , en estos medios, debido, en parte, a la formación de especies coordinadas del tipo $[AgCl_n]^{(1-n)}$.

2.3.7 Descripción del sistema $AgCl_{(s)}/[AgCl_n]^{(n-1)}$ en RTILs.

La información termodinámica presentada permite justificar la arquitectura de los RE diseñados en los RTILs analizados, mediante la descripción de la especiación de la plata en los RTILs ante diversos valores de pCl impuestos, describiendo la transición entre medio homogéneo y heterogéneo con funciones algebraicas explícitas. Se construyeron los diagramas de abundancia relativa, ϕ_i en función del pCl para determinar las especies químicas del sistema $AgCl_{(s)}/[AgCl_n]^{(1-n)}$ que predominan y son responsables del potencial en la interfase metal|RTIL.

En la Ecuación 20 se presentan las funciones ϕ_i para describir la abundancia relativa en medio homogéneo^{43,44,147}, cuando $[Ag^+][Cl^-] < K_{sp}$ del par $AgCl_{(s)}/Ag^+$.

Ecuación 20

$$\phi_0 = \phi_{Ag^+} = (10^0 + \beta_1 10^{-pCl} + \beta_2 10^{-2pCl} + \beta_3 10^{-3pCl})^{-1}$$

$$\phi_1 = \phi_{AgCl} = \phi_0(\beta_1 10^{-pCl})$$

$$\phi_2 = \phi_{[AgCl_2]^-} = \phi_0(\beta_2 10^{-2pCl})$$

$$\phi_3 = \phi_{[AgCl_3]^{2-}} = \phi_0(\beta_3 10^{-3pCl})$$

Por otro lado, en la Ecuación 21 se enlistan las expresiones de ϕ_i^0 que describen la abundancia relativa en medio heterogéneo cuando $[Ag^+][Cl^-] > K_{sp}$ del par $AgCl_{(s)}/Ag^+$. Dichas expresiones se construyen a partir de un balance de materia en donde la solubilidad intrínseca de la especie $AgCl_{(s)}$ es un término común en cada uno de los sumandos formulados¹⁴⁷. Se recuerda que el sistema se distribuye ahora con una especie química adicional, definiendo el término $\phi_{AgCl_{(s)}}^0$.

Ecuación 21

$$\phi_0^0 = \phi_{Ag^+}^0 = \left(\frac{S_0}{C_{Ag^+}} \right) \frac{1}{[Cl^-]\beta_1}$$

$$\phi_1^0 = \phi_{AgCl}^0 = \left(\frac{S_0}{C_{Ag^+}} \right)$$

$$\phi_2^0 = \phi_{[AgCl_2]^-}^0 = \left(\frac{S_0}{C_{Ag^+}} \right) \frac{\beta_2 [Cl^-]}{\beta_1}$$

$$\phi_3^0 = \phi_{[AgCl_3]^{2-}}^0 = \left(\frac{S_0}{C_{Ag^+}} \right) \frac{\beta_3 [Cl^-]^2}{\beta_1}$$

$$\phi_{AgCl_{(s)}}^0 = 1 - \left(\phi_{[AgCl_3]^{2-}}^0 \right) - \left(\phi_{[AgCl_2]^-}^0 \right) - \left(\phi_{AgCl}^0 \right) - \left(\phi_{Ag^+}^0 \right)$$

En la Figura 20 se observan las fracciones distributivas del sistema $AgCl_{(s)}/[AgCl_n]^{(1-n)}$ en cada uno de los RTILs estudiados a las condiciones de trabajo, cuando $C_0 > S_0$. Se usaron los valores de las constantes aparentes de la Tabla 22.

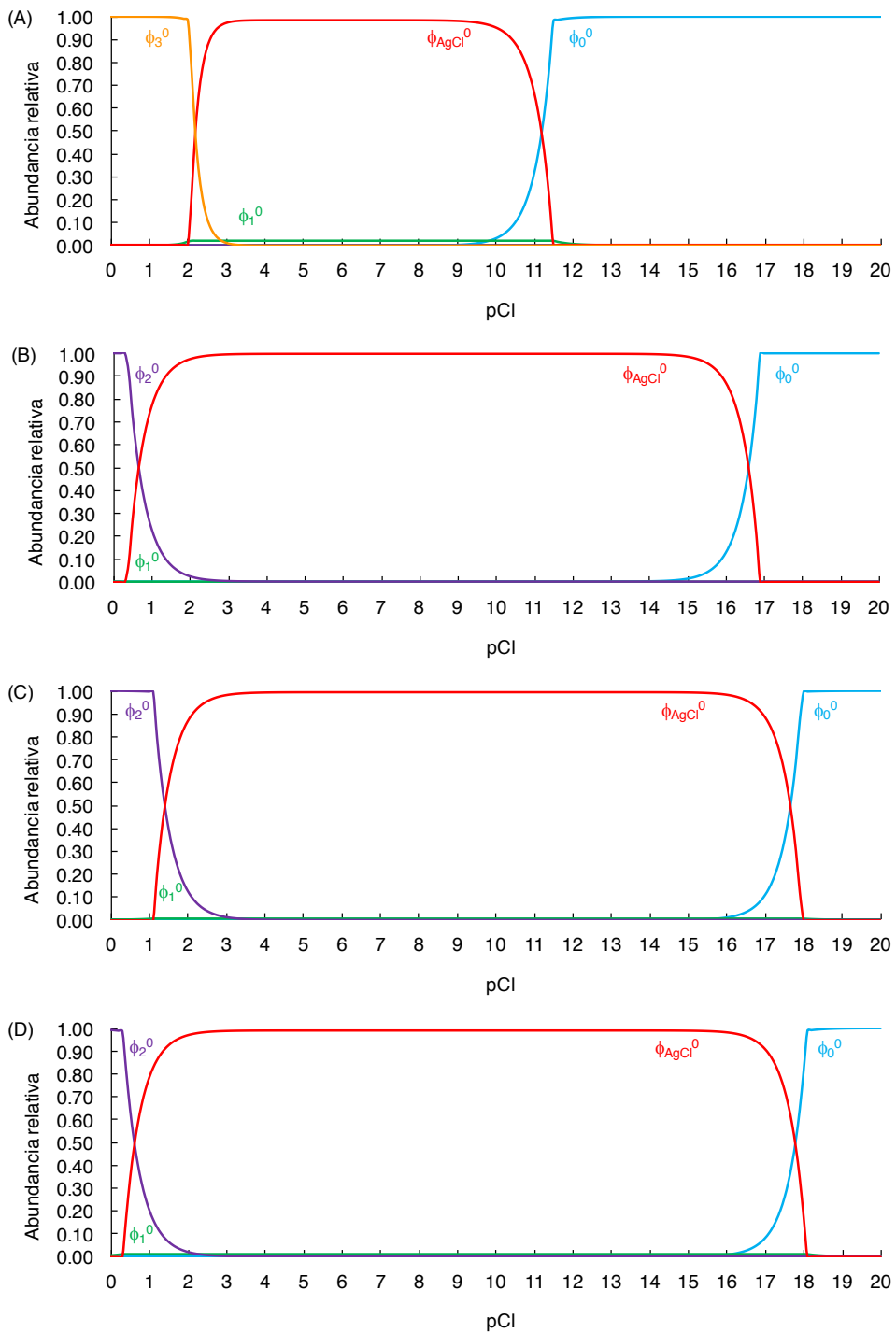


Figura 20. Diagramas abundancia relativa para las especies químicas involucradas en el sistema $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$ en (A) $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, (B) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, (C) $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y (D) $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$. Se representa en azul la ϕ_0^0 para Ag^+ ; en rojo la ϕ_{AgCl}^0 para $\text{AgCl}_{(s)}$; en verde la ϕ_1^0 , para AgCl soluble; en morado la ϕ_2^0 para $[\text{AgCl}_2]^-$; en naranja la ϕ_3^0 para $[\text{AgCl}_3]^{2-}$. Las disoluciones de los RTILs se secaron por 24 horas en un horno a 90°C . Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$.

La especie $\text{AgCl}_{(s)}$ presenta el menor intervalo de predominancia, en términos de pCl , en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, donde la abundancia relativa del AgCl soluble es cercana al 1.8%. En este disolvente, para valores de $pCl \leq 2.0$ se tiene esencialmente un 100% en la forma $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ (Figura 20A) debido a la acidez intrínseca del $[\text{C}_2\text{Him}]^+$ que permite estabilizar dichas especies químicas¹⁵². En este sentido, resulta conveniente emplear concentraciones elevadas de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ para asegurar que la especie $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ exista y que el equilibrio responsable del potencial a las interfases $\text{Ag}^0 | [\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ y $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)} | [\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ suceda como se describe en la Ecuación 11. Para valores de $2.2 \leq pCl \leq 3.0$ se tendrán procesos mixtos que bien pueden llevar a elegir incorrectamente el equilibrio responsable del potencial al electrodo.

Los diagramas de abundancia relativa para los ARTILs presentan semejanzas. En todos, la especie $\text{AgCl}_{(s)}$ predomina en amplios intervalos de concentraciones de cloruros y tanto en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ como en $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$, la abundancia relativa de la especie AgCl soluble es completamente despreciable, mientras que en $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$, alcanzó sólo el 1.0%. La abundancia del $\text{AgCl}_{(s)}$ es mayor al 50% en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ cuando $pCl \geq 0.6$ (Figura 20B); en $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ cuando $pCl \geq 1.4$ (Figura 20C) y en $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ cuando $pCl \geq 0.6$ (Figura 20D). En todos los ARTILs, se tiene sustancialmente un 100% en la forma $\text{AgCl}_{(s)}$ cuando $2.0 \leq pCl \leq 16.0$, esto sugiere que la especie $\text{AgCl}_{(s)}$ puede asegurarse para concentraciones de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl} = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ en los ARTILs, y de esta forma el equilibrio responsable de los potenciales a las interfases $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)} | \text{ARTIL}$ queda descrito como la Ecuación 9 muestra, para electrodos segunda clase^{43,131}. En $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ la especie $\text{AgCl}_{(s)}$ predomina en el intervalo de valores de pCl más amplio entre todos los RTILs estudiados, probablemente a que la metilación sobre C2 en el catión evita que este RTIL promueva interacciones para solubilizarlo.

2.3.8 Evaluación de REs para su uso en RTILs.

Con el fin de evaluar la estabilidad del valor de potencial de electrodo de los REs construidos, se determinó el $E_{\frac{1}{2}}$ del par $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ por CV y NPV en los RTILs durante varios meses usando los REs de la Serie B. En la Figura 21 se muestran los valores de los potenciales usando tales electrodos en función del tiempo.

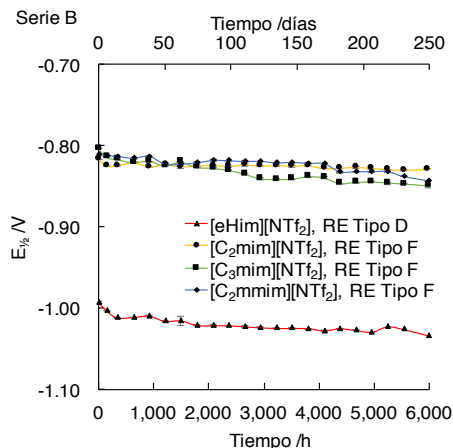


Figura 21. Variación del potencial de los electrodos de referencia de la Serie B a lo largo de 6000 h, utilizando disoluciones de llenado de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ con valores de $C = 1.0000 \text{ mol L}^{-1}$ en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ y de $C = 0.0100 \text{ mol L}^{-1}$ para los ARTILs. Se reportan los valores de $E_{\frac{1}{2}}$ encontrados por CV para el par $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ utilizando los REs descritos.

Se obtuvieron valores de potencial de electrodo prácticamente constantes desde los primeros días de fabricación de los REs. La pequeña deriva de potencial en función del tiempo observada para los REs en los ARTIL para $t < 2500$ horas, hace suponer que la adsorción de agua en estos medios sigue una cinética lenta, al contrario de lo que se encuentra para el PRTIL¹⁵⁹; sin embargo, para periodos superiores, es decir, si $t > 2500$ horas, la deriva de los REs de segunda clase comienza a incrementarse sutilmente, probablemente debido al efecto de la radiación UV que incide sobre los recubrimiento de $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)}$, provocando la reducción de parte del recubrimiento a Ag^0 ¹⁶⁰. Esta situación no parece alterar al RE preparado en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ porque el par redox que suponemos responsable del potencial al electrodo es el par $[\text{AgCl}_3]^{2-} / \text{Ag}^0$.

En [C₂mim][NTf₂] se observó que tal deriva fue de (-0.8317 ± 0.0134) V (es decir, un aproximado de $2.2 \mu\text{V h}^{-1}$); en [C₃mim][NTf₂] fue de (-0.8397 ± 0.0191) V ($3.2 \mu\text{V h}^{-1}$); en [C₂mmim][NTf₂] de (-0.8275 ± 0.0198) V ($3.3 \mu\text{V h}^{-1}$); mientras que en [C₂Him][NTf₂] de (-1.0218 ± 0.0107) V ($1.8 \mu\text{V h}^{-1}$), durante el periodo total de análisis de 6000 horas (250 días). Las derivas de potencial en los RE preparados en RTILs resultaron comparables a aquellas que se obtienen en disolución acuosa, usando un RE construido en las mismas condiciones con una configuración de celda $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}|\text{KCl sat}||\text{KCl sat}||$, donde se determinó el valor de $E_{\frac{1}{2}}$ del par $[\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{MeOH}]^{+/0}$ (ferrocenometanol) 0.5 mmol L^{-1} y cuya deriva de potencial a las 2,500 horas fue de (0.7150 ± 0.0034) V ($1.4 \mu\text{V h}^{-1}$ resultados no mostrados). El par redox $[\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{MeOH}]^{+/0}$ presenta una reacción reversible de oxidación monoelectrónica en $E^0 = 0.78 \text{ V vs. ENH}^{161}$.

Los valores de los potenciales de electrodo pueden determinarse utilizando la información termodinámica adecuada de la Tabla 22 con la expresión de Nernst de la Tabla 16, para el sistema $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^0$ en los ARTILs, y con la ecuación de electrodo de la Tabla 19 para el sistema $[\text{AgCl}_3]^{2-}/\text{Ag}^0$ en el PRTIL. De esta manera se justifica porqué los REs funcionan como lo hacen a partir de la construcción de las funciones explícitas de potencial de celda. Las diferencias entre los potenciales calculados por las relaciones anteriores y los observados experimentalmente se deben al uso del puente salino adicional en los REs para protegerlos de posibles eventos de difusión. Inspecciones visuales periódicas permiten juzgar que los REs de la Serie B se mantuvieron incorruptos.

Cuando se evaluaron REs construidos con base en el arreglo mostrado en la Figura 11 y con uniones líquidas de vidrio Vycor[®], no se observó difusión de iones cloruro desde el interior de los REs hacia las disoluciones en que eran utilizados, toda vez que la determinación electroquímica de la concentración de cloruro en tales disoluciones⁹⁸, antes y después de introducir los REs en ellas, no reveló cambio alguno en los registros observados.

El comportamiento de los REs de la Serie B fue analizado en RTILs ante distintas concentraciones de agua para demostrar que su construcción es lo suficientemente robusta. En la Figura 22 se observa la variación de $E_{\frac{1}{2}}$ del par $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ encontrado por CV y

asociado a la deriva de potencial de otro RE Tipo F construido para $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. El potencial del RE se estabiliza hacia valores cercanos a los señalados por la relación de Nernst de la Tabla 16 entre las primeras horas de su construcción y hasta las 4000 horas, en las que el RE fue utilizado y almacenado en disoluciones de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ con contenidos de agua aproximados de (125.7 ± 3.3) ppm. Sin embargo, durante periodos 4200 horas $< t < 6000$ horas, el RE fue utilizado y almacenado en disoluciones muy húmedas de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, con contenidos de agua superiores a las 500 ppm (Figura 22, serie en rojo). El cambio que se observa en el valor $E_{1/2}$ se debe a que el potencial del RE se desplaza hacia valores más positivos, debido a que el agua contenida en IL de almacenamiento perfundió a través de los tapones de vidrio Vycor® hasta la cámara interior donde se colocó el alambre de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$. La máxima deriva de potencial se obtuvo cuando $t \approx 6000$ horas. Posteriormente el RE fue abierto y secado por 48 horas a 90°C en un horno para reducir la cantidad de agua que se encontraba en la cámara interior. El potencial del RE volvió a sus valores originales para $t < 6000$ horas, sin mostrar histéresis ante las condiciones húmedas a las que fue expuesto. Debido a estos resultados, se realizó el control del agua remanente en las disoluciones empleadas en el estudio de los equilibrios que existen en los RTILs y el sistema Ag(I) -cloruro, como se menciona en las páginas 69 y 72.

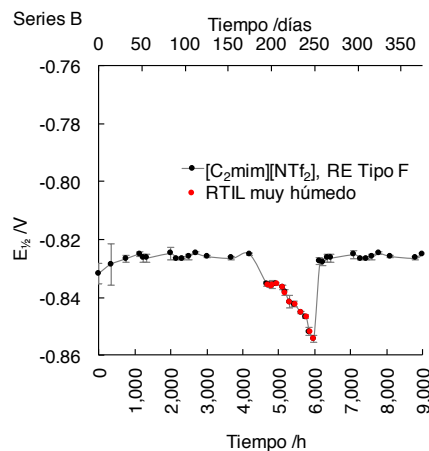


Figura 22. Variación del potencial de un electrodo de referencia de la Serie B a lo largo de 9000 h, utilizando una disolución de llenado de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ $C = 0.0100 \text{ mol L}^{-1}$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Se reportan los valores de $E_{1/2}$ encontrados por CV para el par $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ utilizando el REs descrito. En rojo, deriva de potencial observada cuando el RE se almacena y usa con RTILs muy húmedos.

Se construyeron tres series adicionales de REs para corroborar que las ecuaciones de electrodo definidas en la Tabla 16 para ARTILs y en la Tabla 19 para [C₂Him][NTf₂] permiten predecir los valores de sus potenciales de electrodos de referencia para diversas concentraciones de llenado de [C₂mim]Cl en las cámaras señaladas en la Figura 12.

La Serie A se preparó únicamente en [C₂mim][NTf₂] debido a que posee la temperatura de fusión más baja y es el menos viscoso entre los ARTILs estudiados¹⁵, por lo que sería posible la preparación y control en el tiempo de la cantidad de agua remanente¹ de múltiples disoluciones de [C₂mim][Cl].

En la Figura 23 se observa que aquellos REs de la Serie A con concentraciones de [C₂mim]Cl con valores de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \leq C \leq 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ presentan valores de potencial de electrodo constantes en función del tiempo, con las siguientes derivas de potencial: RE Tipo D, $(-0.6481 \pm 0.0186) \text{ V}$ (es decir, $3.7 \mu\text{V h}^{-1}$); RE Tipo E, $(-0.8138 \pm 0.0258) \text{ V}$ ($5.2 \mu\text{V h}^{-1}$); RE Tipo F $(-0.9206 \pm 0.0051) \text{ V}$ ($1.0 \mu\text{V h}^{-1}$); RE Tipo G $(-1.0584 \pm 0.0806) \text{ V}$ ($16.1 \mu\text{V h}^{-1}$). Los valores de los potenciales de estos electrodos dependen del par redox responsable del potencial a la interfase, $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^0$, por medio de la relación de Nernst de la Tabla 16 y la información apropiada de la Tabla 22.

No se observó alguna tendencia bien definida para el RE preparado en [C₂mim][NTf₂] con una concentración de [C₂mim]Cl de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Tipo H) y el comportamiento de la deriva de su potencial fue similar al del Tipo Q que en esencia es un QRE en un compartimento, como se observa en la Figura 23 en rojo, Serie A Tipo Q. La preparación de REs en ARTILs con valores de concentraciones de Cl⁻ por debajo del valor de S_0 no tiene utilidad práctica ya que no existe un sistema heterogéneo efectivo que permita amortiguar el valor del potencial; por otro lado, REs construidos con valores elevados de concentraciones de Cl⁻ (ceranos a la saturación como el Tipo C y Tipo B) presentan fases sólidas que se producen a los pocos días de la preparación de los REs, lo que provoca rupturas en el interior de la cámara de llenado; además, el potencial de electrodo en estas circunstancias no queda descrito por la ecuación de Nernst para el par $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^0$.

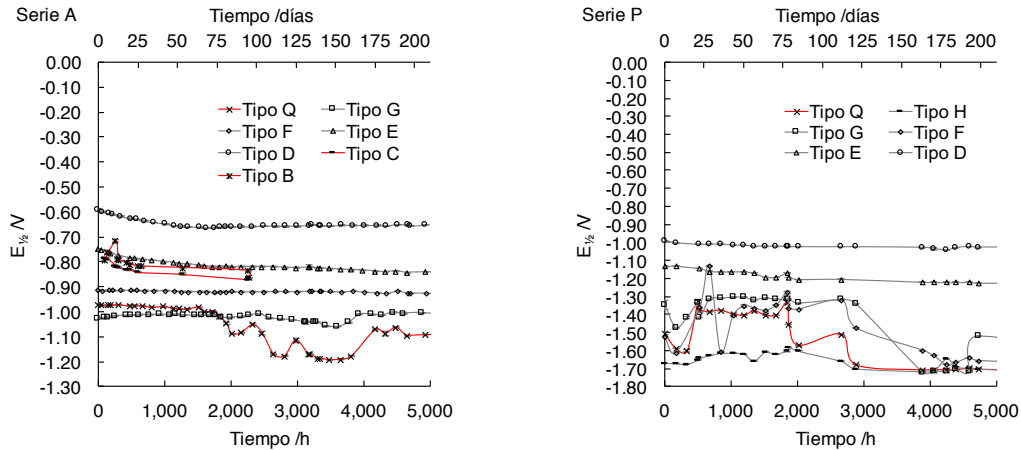


Figura 23. Variación del potencial de los electrodos de referencia en los IL a lo largo de 5000 h. Izquierda: Serie A, utilizando disoluciones de llenado de $[C_2mim][Cl]$ en $[C_2mim][NTf_2]$ a diversas concentraciones. Derecha: Serie P, utilizando disoluciones de llenado de $[C_2mim][Cl]$ en $[C_2Him][NTf_2]$ a diversas concentraciones. Se reportan los valores de $E_{1/2}$ encontrados por CV para el par $[Co(Cp)_2]^{+/0}$ utilizando los REs descritos.

En la Figura 23 se observan las derivas de los potenciales de electrodo de la Serie P preparada para $[C_2Him][NTf_2]$. Únicamente los electrodos de referencia Tipo D y Tipo E presentaron potenciales estables desde los primeros días de fabricación y al cabo de 5000 horas de monitoreo se obtuvieron los siguientes potenciales con sus derivas: RE Tipo D, $(-1.0228 \pm 0.0117) V$ ($2.3 \mu V h^{-1}$) y RE Tipo E, $(-1.1921 \pm 0.0345) V$ ($6.9 \mu V h^{-1}$). En estos REs se utilizaron elevados valores de concentraciones de cloruro ($pCl \leq 2$) en sus cámaras de llenado. En estos casos, la forma predominante en disolución es la especie química $[AgCl_3]^{2-}$, de acuerdo con el diagrama de abundancia relativa para el sistema $AgCl_{(s)}/[AgCl_n]^{(1-n)}$ en $[C_2Him][NTf_2]$, mostrado en la Figura 20. En estas condiciones, el potencial de electrodo queda descrito por la Ecuación 11 asociada al par $[AgCl_3]^{2-}/Ag^0$. Para valores de $pCl \geq 3$ se presentaría un incremento en la abundancia de $AgCl_{(s)}$; sin embargo, se establecería una condición en la que $C_0 < S_0$, por lo que el potencial a la interfase no está definido el par redox $AgCl_{(s)}/Ag^0$ ni por la ecuación de Nernst asociada a éste.

La Serie S fue preparada para verificar que el sistema $[AgCl_3]^{2-}/Ag^0$ es efectivamente responsable del potencial a la interfase. La interfase de los REs de la Serie S no presenta el

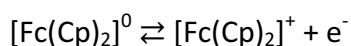
recubrimiento electroquímico de $\text{AgCl}_{(s)}$ de los REs de la Serie P; sin embargo, el equilibrio alcanzado no depende de la presencia de $\text{AgCl}_{(s)}$ sino de la concentración de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ en las cámaras de llenado, cuando $pCl \leq 2$. En este sentido, el RE Tipo D de la Serie S presentó el mismo potencial de electrodo que el RE Tipo D de la Serie P, por lo que se ratifica que la expresión de la Ecuación 11 describe este sistema. El resto de los REs de esta serie presentó valores de potencial de electrodo con pronunciadas derivas de potencial y se observó que sus potenciales de electrodo son altamente sensibles al contenido de agua en el PRTIL, por lo que no podrían funcionar bien como posibles REs para este disolvente.

Se sabe que el número de transporte de un ión en un disolvente es una función de la concentración molar efectiva de todos los iones presentes ¹⁶². Bajo este supuesto, el número de transporte de los iones que componen a un RTIL sería mucho más grande que el de cualquier otro ión disuelto en él y, de acuerdo a la ecuación de Henderson, el potencial de unión líquida en estas condiciones sería despreciable ¹³¹.

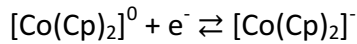
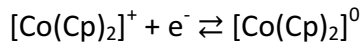
2.3.9 Comportamiento electroquímico de $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ y $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ en los RTILs.

La reducción de $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ y la oxidación de $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^0$ se llevaron a cabo sobre electrodos de Au debido a que este material permite determinar exitosamente el contenido de agua residual en las disoluciones en los RTILs antes y después de las mediciones electroquímicas sin la necesidad de agregar algún reactivo adicional ¹. El $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^0$ presenta un proceso de oxidación reversible monoelectrónico ^{75,131}, como sigue:

Ecuación 22



Por otro lado, el $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ presenta dos procesos de reducción reversibles monoelectrónicos ^{58,140}, como se observa en la Ecuación 23. Únicamente la primera reducción se considera para este estudio debido a que se ha reportado que el segundo proceso de reducción es dependiente del disolvente ¹⁴⁰.



La electrólisis del $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ en ARTILs presenta un registro típico parecido al obtenido en disolventes moleculares convencionales y el agua¹⁴⁰, como se observa en la Figura 24B para las diez velocidades de barrido analizadas.

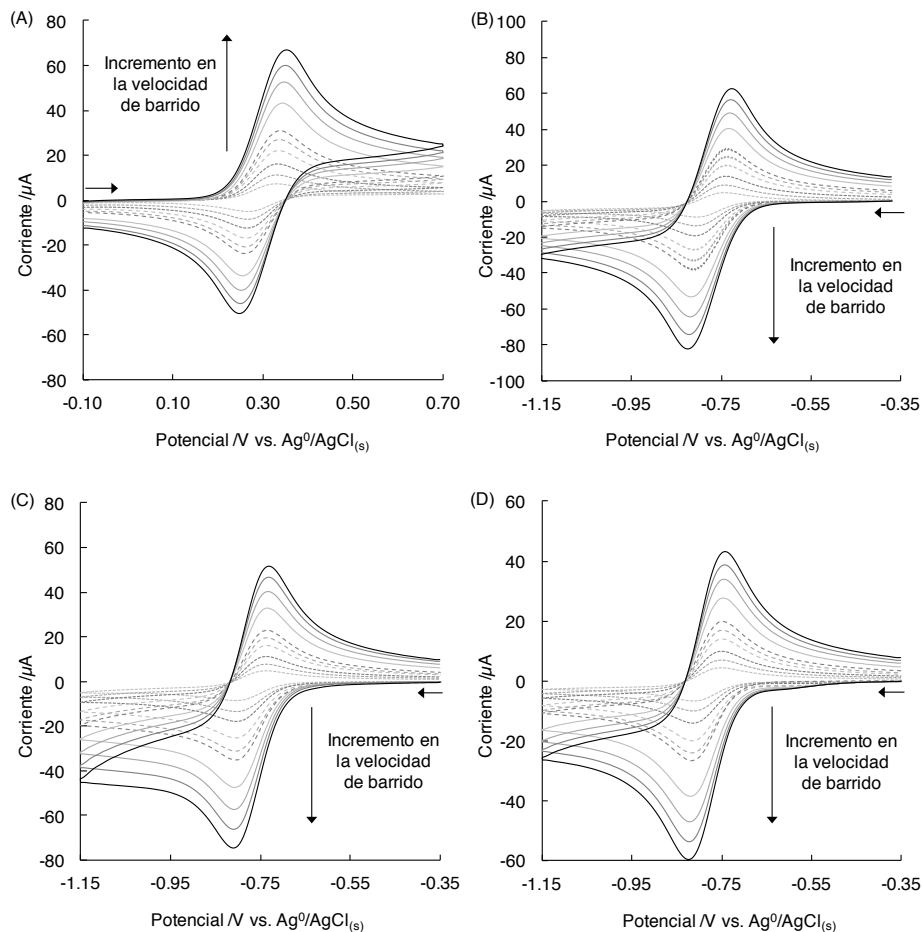


Figura 24. Registros típicos obtenidos por CV para la electrólisis de $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ en (A) $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, y la electrólisis del catión $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ en (B) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, (C) $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y (D) $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$. Las disoluciones de $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$ en los ARTILs se secaron por 24 h en un horno a 90°C , mientras que la disolución de $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ fue preparada al alcanzar temperatura ambiente. Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$. Las flechas horizontales indican el inicio y sentido del barrido. Se utilizaron los REs de la Serie B para estos ensayos electroquímicos.

La diferencia de potenciales entre picos para $v \leq 0.1 \text{ V s}^{-1}$ es aproximadamente igual a 66 mV, típica para un sistema reversible y controlado por difusión. Esta diferencia tiende a aumentar a medida que la velocidad de barrido se incrementa hacia 1 V s^{-1} , debido a que los efectos del incremento de la C_{dl} , de la resistencia óhmica sin compensar y de la cinética de transferencia de carga interfacial son más significativos a velocidades relativamente rápidas. En todos los RTILs fue posible identificar el isopunto, que se caracteriza por ser aquel valor de potencial en el que todos los voltamperogramas presentan el mismo valor de corriente, independientemente de la velocidad de barrido en que se hayan obtenido. Este punto es cercano a un valor de $i = 0 \text{ } \mu\text{A}$ tras el barrido de inversión y es característico de un sistema reversible regido por difusión ¹⁶³.

El potencial de media onda, $E_{1/2}$, fue calculado como el promedio de los valores de potencial de los picos de reducción ($E_{p,c}$) y oxidación ($E_{p,a}$) y es aproximadamente igual al potencial formal del par, $E^{0'}$, cuando los valores del coeficiente de difusión para las especies reducida (D_R) y oxidada (D_O) del par redox son similares ¹³¹, como lo muestra la Ecuación 24:

Ecuación 24

$$E_{1/2} = E^{0'} + (RT/nF) \ln (D_R^{1/2}/D_O^{1/2})$$

En los RTIL analizados, $\Delta E = |E_{1/2} - E^{0'}|$ fue típicamente menor a 9 mV. Cuando los valores de D_O y D_R llegan a diferir en más del doble el uno del otro, entonces $\Delta E > 9 \text{ mV}$ (para más del triple, $\Delta E > 14 \text{ mV}$). Los valores de D_O y D_R de los pares redox en RTILs no son exactamente iguales y de manera general se observó que el coeficiente de difusión de una especie química con carga es menor que el coeficiente de difusión una especie neutra, como se registra en la Tabla 23. Este fenómeno ocurre porque la especie cargada tiende a interactuar más con el medio iónico circundante, a diferencia de la especie sin carga, que interactúa menos. Para el par redox $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ se encontró que $D_O < D_R$ o bien, $D_R/D_O > 1$. Esta observación es consistente con los reportes de Rogers *et al.* para el mismo sistema redox en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ¹²⁰. Se observa la misma tendencia para otros RTILs a base de diferentes aniones como $[\text{PF}_6]^-$ o $[\text{BF}_4]^-$, cuando se estudia el par redox $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ y $[\text{Fe}(\text{Cp}(\text{CH}_3)_5)_2]^{+/0}$ (decametilferroceno) ¹¹⁶. El valor de $E_{1/2}$ resultó ser independiente del

material del electrodo, así como de la velocidad de barrido; sin embargo, depende del RE empleado, aun en el mismo RTIL.

Los valores del coeficiente de difusión del oxidante (D_O) y el coeficiente de difusión de la especie reducida (D_R) para el par redox $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ fueron calculados por la relación de Randles-Ševčík^{131,149} a partir de los datos de CV (Ecuación 25).

Ecuación 25

$$i_p = 0.4463nF(nF/RT)^{1/2}AD^{1/2}Cv^{1/2}$$

Si $i_p = i_{p,c}$, entonces $D = D_O$; por otro lado, si $i_p = i_{p,a}$, entonces $D = D_R$. Además, $n = 1$, A es el área del electrodo, y otros símbolos tienen su significado usual. Se observa una relación lineal entre i_p y $v^{1/2}$ para todas las velocidades de barrido propuestas, lo que significa que el transporte de materia ocurre esencialmente por difusión lineal bajo nuestras condiciones experimentales, como se observa en la Figura 25, para el $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$.

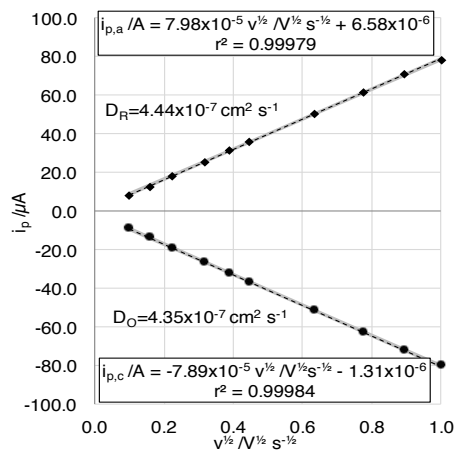


Figura 25. Dependencia de la corriente de pico anódico y catódico con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para una serie de CV de la electrólisis de par redox $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ a diferentes velocidades de barrido.

Los valores de D_O para el $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ son comparables con aquellos obtenidos por Rogers *et al.*¹²⁰. Se observó un comportamiento similar para el resto de los ARTILs estudiados. Los valores de los D son independientes del WE y RE empleados; sin

embargo, son sensiblemente dependientes de la concentración de agua en el RTIL¹⁶⁴. En este trabajo, el contenido de agua fue determinado periódicamente por CSSWV empleado electrodos de Au¹ y su valor promedio en cada RTIL se reporta en la Tabla 23. Para garantizar un contenido de agua constante, las disoluciones ya preparadas de [Co(Cp)₂][PF₆] en los RTILs fueron secadas por 24 horas a 90 °C antes de su uso, sin observarse degradación química ni cambios en los valores de C , D_O o D_R al efectuar la determinación a una temperatura de (23 ± 1 °C). Para evaluar la estabilidad de las disoluciones de [Co(Cp)₂][PF₆] preparadas en los diferentes RTILs analizados se evaluó la consistencia de los valores del D_O determinados experimentalmente y se verificó que no variaran significativamente del promedio reportado en la Tabla 23. Los valores de D son menores a aquellos reportados en disolventes moleculares convencionales, debido a los elevados valores de la viscosidad en RTILs^{15,165}. Por ejemplo, para el [Co(Cp)₂][PF₆], $D_O = (4.35 \pm 0.02) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en [C₂mim][NTf₂] ($\eta = 3.4 \times 10^{-1} \text{ P}$); mientras que $D_O = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en CH₃CN ($\eta = 3.45 \times 10^{-4} \text{ P}$)¹⁶⁶.

Los RTILs analizados tienden a seguir la relación de Stokes – Einstein, debido a que el producto de Walden, $D\eta$, se mantiene prácticamente constante (Tabla 23), con base en la hipótesis que el tamaño de las especies que difunden es similar al tamaño de los iones que componen a los RTILs⁵⁷.

El valor de la constante estándar heterogénea de transferencia de electrones, k^0 , fue estimado haciendo uso de los datos colectados por CV y ajustándolos a las consideraciones sugeridas por Lavagnini *et al.*¹⁶⁷, en las que se determinó el parámetro adimensional Ψ a partir de una ecuación empírica, con base en la curva de Nicholson¹⁶⁸ y del trabajo de Klinger *et al.*¹⁶⁹. La Figura 26A presenta la variación del parámetro cinético Ψ vs. $\Delta E \times n$, donde $\Delta E = |E_{p,c} - E_{p,a}|$, para la electrólisis del par [Co(Cp)₂]⁺⁰ en [C₂mim][NTf₂]. La tendencia observada es típica para sistemas reversibles regidos por difusión; mientras que en la Figura 26B se ejemplifica la determinación del parámetro k^0 para el par el par redox [Co(Cp)₂]⁺⁰ en el mismo IL, mediante la relación Ψ vs. $[\pi D_O n v F / (RT)]^{-1/2}$. Por simplicidad, en esta figura, $f = F/RT$. Los valores obtenidos de k^0 para los pares redox [Co(Cp)₂]⁺⁰ y

$[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ usando los diferentes RTILs estudiados, se enlistan en la Tabla 23 y dichos valores están en el mismo orden de magnitud que aquellos encontrados para sistemas reversibles en RTILs similares¹²⁹; sin embargo, difieren significativamente de los valores reportados por Compton *et al.* a partir de mediciones empelando electrodos de canal de alta velocidad (high-speed channel electrode, por sus siglas en inglés HSChE)¹⁷⁰.

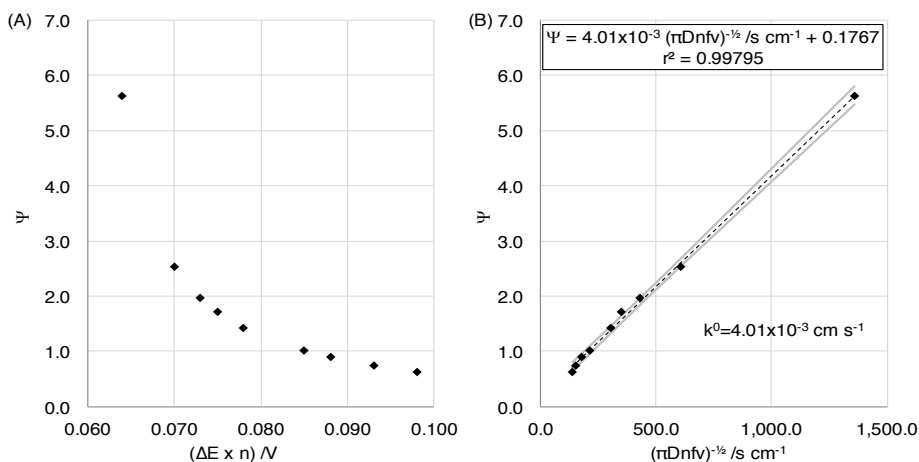


Figura 26. (A) Variación del parámetro adimensional Ψ vs. $(\Delta E \times n)$, obtenido por CV para la electrólisis del par redox $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, con una concentración de 25 mmol L^{-1} , sobre un electrodo de oro. (B) Determinación de k^0 el par redox $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ mediante el método de Nicholson. El valor del coeficiente de difusión del oxidante utilizado fue de $4.27 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y fue obtenido por CV en las mismas condiciones experimentales.

En la Tabla 23 se enlistan los valores de $E^{0'}$, D_O , D_R y k^0 encontrados para el par redox $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ en los ARTILs utilizados. Se evaluaron, tanto el cociente $|i_{p,a}/i_{p,c}|$ para el estudio de la electrólisis del $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$ en los ARTILs, así como el cociente $|i_{p,c}/i_{p,a}|$ para el estudio de la electrólisis del $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ en el PRTIL. Se observó que su valor es constante y cercano a la unidad para cada una de las velocidades de barrido ensayadas (Tabla 23). Si bien, el valor de éste no es exactamente la unidad, debido a las diferencias entre D_O y D_R ; su valor constante es característico de procesos electroquímicamente reversibles sin reacciones químicas acopladas¹⁷¹.

Se observó que la solubilidad de especies sin carga como $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ es menor que la de especies iónicas como el $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$ en los RTILs analizados. Es probable que el cobaltoceno neutro ($[\text{Co}(\text{Cp})_2]^0$) pueda ser ligeramente menos soluble que las especies con carga. En este sentido, la reducción de $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ hacia $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^0$ podría provocar la precipitación de la especie química reducida sobre el electrodo. El uso de NPV aminora estos efectos debido a que cada uno de los pulsos inicia en un valor de potencial $E_i > E^{0'}$, por lo que se favorece la especiación hacia la forma oxidada. Durante la serie de pulsos, eventualmente $E < E^{0'}$, y la forma reducida aparece. En caso de ocurrir la precipitación, el siguiente pulso redissolverá la especie neutra cuando el potencial del WE regresa a su valor inicial¹⁷². En este trabajo también se determinó el $E_{1/2}$ del par redox $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ mediante NPV. Para $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, se observan los registros típicos en la Figura 27A. Los valores de $E_{1/2}$ se evaluaron mediante la Ecuación 26 para los valores de potencial de electrodo que están en la zona rígida por la transferencia de carga^{131,173}:

Ecuación 26

$$E = E^{0'} + (RT/nF) \log ((i_d - i)/i)$$

Donde E = potencial de electrodo, i = corriente al potencial de electrodo, i_d = corriente de difusión límite y otros símbolos tienen su significado habitual. En los RTILs analizados $D_O \approx D_R$, por lo que $E_{1/2} \approx E^{0'}$. Existe una relación lineal entre E y $\log ((i_d - i)/i)$ para los procesos de reducción, con pendientes cercanas a 59.7 mV (Figura 27B), lo que sugiere que se la reducción del catión $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ es monoelectrónica y ocurre sin complicaciones cinéticas, como describe la Ecuación 23. Como no existen diferencias significativas entre los valores de $E_{1/2}$ determinados bajo condiciones transitorias (CV) con respecto a los registros en estado estacionario obtenidos por NPV, se sugiere que la especie $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^0$ generada *in situ* al electrodo no precipita apreciablemente, aún a bajas velocidades de barrido por CV. Bajo condiciones de estado estacionario, cuando $E = -1.0$ V vs. $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$, se observa que la intensidad de corriente de difusión límite, i_d , para la reducción de 25 mmol L⁻¹ del catión $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ en los ARTILs en estudio sigue la misma tendencia que la magnitud de los coeficientes de difusión (D_O) enlistados en la Tabla 23, de tal manera que las magnitudes de

i_d y D_O presentan el siguiente orden: $[C_2mim][NTf_2] > [C_3mim][NTf_2] > [C_2mmim]$. Éste es inverso al orden de los valores de sus viscosidades (ver Tabla B). Se sugiere que la corriente de difusión en estado estacionario es directamente proporcional al valor de los coeficientes de difusión para un mismo valor de concentración.

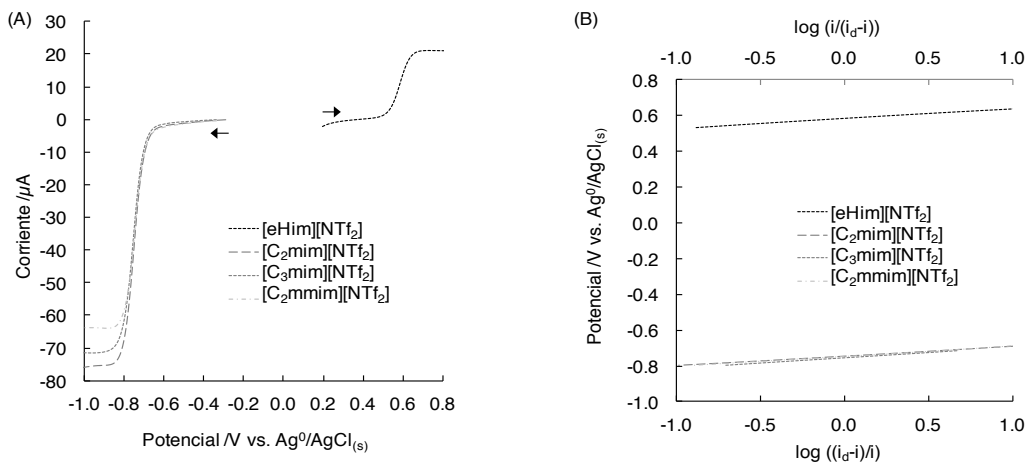


Figura 27. (A) Registros típicos obtenidos por NPV para la oxidación de $Fe(Cp)_2$ en $[C_2Him][NTf_2]$, y la reducción del catión $[Co(Cp)_2]^+$ en $[C_2mim][NTf_2]$, $[C_3mim][NTf_2]$ y $[C_2mmim][NTf_2]$. Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de $(23 \pm 1) ^\circ C$. Se utilizaron los REs de la Serie B para estos ensayos electroquímicos. (B) Análisis de la relación E vs. $\log ((i_d - i)/i)$ para la reducción del catión $[Co(Cp)_2]^+$ en los ARTILs y de la relación E vs. $\log (i/(i_d - i))$ para la oxidación de $Fe(Cp)_2$ en el PRTIL.

No fue posible emplear $[Co(Cp)_2]^{+/0}$ como sistema redox de referencia en $[C_2Him][NTf_2]$ porque no es electroactivo debido a que su potencial de media onda está por debajo de la barrera catódica del $[C_2Him][NTf_2]$, por lo que se tuvo que emplear $Fe(Cp)_2$ en su lugar. A pesar de esto, se correlacionaron los valores de potencial entre el par redox $[Fe(Cp)_2]^{+/0}$ y $[Co(Cp)_2]^{+/0}$ en este disolvente mediante la diferencia de sus potenciales de media onda reportada por Lewandowski *et al.*⁵⁸, $\Delta E = 1.35 \pm 0.02$ V, que además resultó ser reproducible en el resto de los ARTILs analizados. Esta diferencia de potenciales parece ser independiente del disolvente empleado^{116,118,133}. La reversibilidad del par $[Fe(Cp)_2]^{+/0}$ en $[C_2Him][NTf_2]$ se evaluó por la misma metodología que la reversibilidad del par $[Co(Cp)_2]^{+/0}$ en los ARTILs. En la Figura 24A se observa que los voltamperogramas siguen la misma forma que aquellos obtenidos en disolventes moleculares. Los valores de los parámetros encontrados se

enlistan en la Tabla 23. El $E_{1/2}$ del par $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ no muestra diferencias significativas cuando fue determinado por NPV, como se observa en la Figura 27A. Para un proceso de oxidación reversible, hay una relación lineal entre E y $\log(i/(i_d - i))$, como se observa en la Figura 27B. En todos los casos, se corroboró que se trata de un proceso de oxidación electroquímicamente reversible sin reacciones químicas acopladas¹⁷¹.

Tabla 23. Parámetros electroquímicos para el par $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ en los ARTILs y para el par $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ en el PRTIL, medidos por CV sobre un electrodo de oro usando los RE de la Serie B.

Parámetro	Especie	$[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$
E^0/V^a	$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$	-1.0218 ± 0.0107 ^d	-0.8317 ± 0.0134	-0.8397 ± 0.0191	-0.8275 ± 0.0198
$D_O/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$	-	4.35 ± 0.02	3.48 ± 0.04	2.14 ± 0.03
$D_R/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^0$	-	4.44 ± 0.01	4.25 ± 0.03	2.16 ± 0.02
D_R/D_O	$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$	-	1.02	1.22	1.01
$D_O\eta/10^{-6} \text{ g cm s}^{-2}$	-	-	14.8	15.9	18.8
$k^0/10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$	$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$	-	6.70 ± 0.31	4.19 ± 0.10	6.38 ± 0.36
$ i_{p,a}/i_{p,c} $	$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$	-	0.98 ± 0.02	0.86 ± 0.04	0.97 ± 0.02
R_s/Ω	Disolución	-	488.8 ± 109.7	698.7 ± 127.7	803.8 ± 94.7
E^0/V^b	$[\text{Fc}(\text{Cp})_2]^{+/0}$	0.334 ± 0.029	0.5183 ± 0.022	0.5103 ± 0.0191 ^d	0.5225 ± 0.0198 ^d
$D_R/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$[\text{Fc}(\text{Cp})_2]^0$	3.53 ± 0.04	-	-	-
$D_O/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$[\text{Fc}(\text{Cp})_2]^+$	2.84 ± 0.05	-	-	-
D_R/D_O	$[\text{Fc}(\text{Cp})_2]^{+/0}$	1.24	-	-	-
$D_R\eta/10^6 \text{ g cm s}^{-2}$	-	19.0	-	-	-
$k^0/10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$	$[\text{Fc}(\text{Cp})_2]^{+/0}$	5.80 ± 0.27	-	-	-
$ i_{p,c}/i_{p,a} $	$[\text{Fc}(\text{Cp})_2]^{+/0}$	0.97 ± 0.04	-	-	-
R_s/Ω	Disolución	1211.0 ± 117.4	-	-	-
$C_{\text{H}_2\text{O}}/\text{ppm}^c$	Disolución	261.7 ± 21.3	125.7 ± 3.3	118.6 ± 18.2	164.1 ± 17.4

^a E^0/V vs. $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ en ARTILs.

^b E^0/V vs. $\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_3]^{2-}$ en PRTIL.

^c Agua residual tras el secado, determinada según *in situ*¹.

^d Parámetro no determinado experimentalmente.

2.4 Conclusiones.

En este capítulo se describe una metodología sencilla para caracterizar el proceso electroquímico responsable del potencial observado en las interfases $\text{Ag}^0|\text{RTIL}$ y $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}|\text{RTIL}$ para electrodos de referencia de segunda clase contruidos a base de disoluciones de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ preparadas en RTILs con diferentes valores de concentración. La caracterización química del sistema $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$, en términos de la determinación de los parámetros E° (potencial normal condicional), K_{sp} (producto de solubilidad), β_n (constante n-ésima de formación) y S_0 (solubilidad intrínseca), permite comprender el comportamiento de los REs preparados en los RTILs en estudio mediante la construcción de ecuaciones de Nernst empleadas para describir el potencial de los electrodos de referencia al variar la concentración de las disoluciones internas de cloruro utilizadas para su construcción, con el fin de obtener REs verdaderos para su uso en estos disolventes, que sean reproducibles, robustos y cuyo potencial de electrodo sea conocido y justificable. Este método puede ser usado en cualquier RTIL donde sea posible solubilizar el anión cloruro en un amplio intervalo de concentraciones y la especie $\text{AgCl}_{(s)}$ sea ligeramente insoluble. Los resultados sugieren que REs a base de la semicelda $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}|\text{RTIL}$, con una disolución interna de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, $C = 0.0100 \text{ mol L}^{-1}$, preparada en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ o bien en $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$, y con una junta de vidrio sinterizado (Vycor[®]), tienen un mejor desempeño electroquímico, con una menor deriva de potencial de electrodo, que aquellos REs preparados con valores inferiores de concentración de cloruros y con uniones líquidas de naturaleza orgánica. REs preparados con disoluciones internas en condiciones de saturación no resultan aptos para el análisis debido a la formación de una fase cristalina sólida al interior de la cámara de llenado.

El par redox $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$, utilizado como referencia interna, resultó apto para su uso en ARTILs, con desempeños electroquímicos similares a los que se reportan para disolventes moleculares tales como el CH_3CN . En todos los casos, la reducción del catión estuvo regida por difusión y se llevó a cabo en ausencia de reacciones químicas acopladas. El par redox $[\text{Fc}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ fue empleado como un estándar alternativo en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, debido al limitado dominio catódico de este RTIL.

La caracterización de RE verdaderos para su uso en RTIL permite crear escalas de potencial para evaluar las posibles diferencias en la reactividad química en estos disolventes relativamente poco explorados.

Capítulo 3. Estudio de las interfases entre conductores electrónicos y RTILs del tipo imidazolio.

3.1 Introducción.

Actualmente, los RTILs son una de las principales alternativas a los disolventes moleculares convencionalmente utilizados para aplicaciones electroquímicas, tales como dispositivos conversión y de almacenamiento de energía, electrosíntesis y electroanálisis. Dondequiera que se puedan utilizar, es necesario caracterizar las interfases concomitantes entre los RTILs los conductores electrónicos, en términos de los procesos capacitivos y farádicos que tienen lugar en ellas, ya que estos fenómenos podrían limitar su uso para una tarea específica.

Los fenómenos fisicoquímicos (formación de la doble capa eléctrica, adsorción, desorción) que acontecen en la interfase conductor electrónico|RTIL, resultan de particular importancia para comprender cabalmente el comportamiento electroquímico de dichas interfaces, y pueden ser estudiados tanto por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) como por voltamperometría cíclica (CV)^{90,174-176}.

El objetivo de este capítulo es caracterizar la interfase entre conductores electrónicos y RTILs del tipo imidazolio basados en el anión bis(trifluorometilsulfonyl)imida, mediante CV y EIS con el fin de obtener nueva información sobre la posible adsorción específica de especies químicas para explicar el comportamiento anómalo del valor del potencial en las inmediaciones de la barrera anódica observado en algunos casos.

3.2 Sección experimental.

3.2.1 Reactivos.

Se usó bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ([C₂mim][NTf₂], Aldrich, $p \geq 98\%$), bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-propil-3-metilimidazolio ([C₃mim][NTf₂], lolitec, $p > 99\%$), bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, ([C₂mmim][NTf₂], lolitec, $p > 99\%$) y bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etilimidazolio ([C₂Him][NTf₂], lolitec, $p > 98\%$) (Figura 28) para el estudio de las interfases resultantes entre cada uno de estos RTILs y conductores electrónicos. Antes de cada medición, los RTILs fueron secados por 24 horas a 90 °C. También se utilizó cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ([C₂mim]Cl, Aldrich, $p > 98\%$) para el mantenimiento de los REs, así como ferroceno (Fe(Cp)₂, bis(ciclopentadienil)hierro(II), Aldrich, $p > 98\%$) y hexafluorofosfato de colbalticio (hexafluorofosfato de bis(ciclopentadienil)cobalto(III), [Co(Cp)₂][PF₆], Aldrich, $p > 98\%$) como compuestos redox de referencia interna. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación posterior. Se empleó agua ultrapura ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) dosificada de un sistema de agua Milli-Q y acetona grado HPLC (J. T. Baker, $p \geq 99.5\%$), para el pulido de los WEs. Se utilizó nitrógeno 4.8 (N₂, Praxair, $p \geq 99.998\%$) para mantener una atmosfera inerte y seca durante las mediciones.

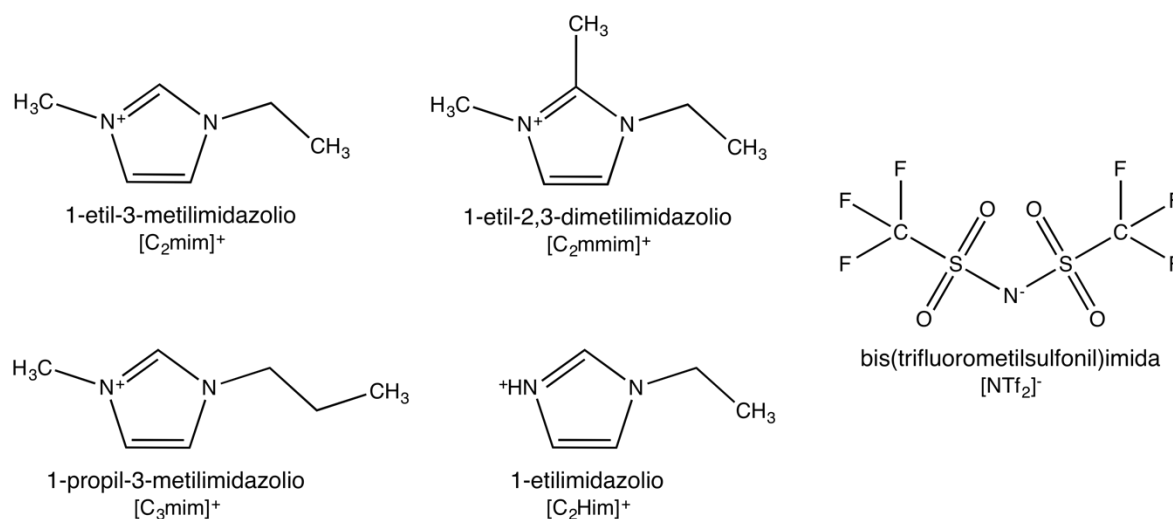


Figura 28. Iones que componen a los RTILs usados en este apartado.

3.2.2 Instrumentos.

Se utilizó un bipotenciostato (modelo 920C, CH Instruments, Austin, TX) para los experimentos electroquímicos con una configuración de celda de tres electrodos. Para minimizar el impacto de impurezas como el agua y algunos gases durante las mediciones, se construyó un contenedor hermético de materiales inertes para introducir la celda, el soporte y los electrodos, en el que se aplicó un flujo controlado de N₂ seco antes y durante los experimentos, a fin de controlar los niveles de humedad en los RTILs. Todo flujo de N₂ utilizado se hizo pasar por dos trampas de humedad conectadas en serie, llenas gel de sílice azul empleado como agente desecante.

El contenido de agua remanente en los RTILs fue determinado usando el método electroquímico propuesto por nuestro grupo ¹, sin que se observaran cambios significativos en la concentración del agua en el IL antes y después de la ejecución de todo el conjunto de ensayos.

Se utilizaron electrodos de oro (Au, CH Instruments, 1.5 mm de diámetro), de platino (Pt, CH Instruments, 1.5 mm de diámetro) y de carbono vítreo (GC, CH Instruments, 2.0 mm de diámetro) como conductores electrónicos (WEs). Como contraelectrodo (AE), se usó un alambre en espiral de platino con gran superficie de contacto (aproximadamente 1.19 cm²). Los electrodos de referencia (RE) fueron hechos con tubos de vidrio sellados con tapones de vidrio sinterizado (Vycor[®]) y llenados con el RTIL apropiado. La semicelda asociada al arreglo de los REs fue del tipo Ag⁰|AgCl_(s)|Cl⁻, RTIL|| y la deriva de sus potenciales de electrodo a través del tiempo fueron determinadas por CV con respecto al potencial del par redox cobalticinio/cobaltoceno, [Co(Cp)₂]⁺⁰, ya que se trata de un estándar interno fiable para la calibración del potencial de electrodos de referencia en diferentes medios de tipo no acuoso ¹⁴⁰, así como en RTILs ^{58,74}. Los electrodos de trabajo se pulieron primero con alúmina en polvo (Buehler) con un tamaño de partícula de 0.3 μm y posteriormente con alúmina en polvo (Buehler) 0.05 μm sobre un microcloth limpio (Buehler), después se limpiaron con agua desionizada (> 18 MΩ cm⁻¹) en un baño ultrasónico, cada uno y de

manera separada durante 10 minutos. Los electrodos se enjuagaron finalmente con acetona y se dejaron secar bajo un flujo de N₂ seco a temperatura ambiente. Todas las masas se midieron usando una balanza Mettler XP105DR ($\pm 0,01$ mg).

3.2.3 Mediciones electroquímicas.

Los dominios de electroactividad (EW) para cada RTIL fueron obtenidos por voltamperometría cíclica (CV) usando Au o GC como los conductores electrónicos, iniciando los registros a partir del valor del potencial de circuito abierto (OCP). Los potenciales de inversión fueron seleccionados de tal manera que el valor de la corriente a las barreras fuera de 50 o 100 μ A. Para determinar los intervalos finales de potencial, se ejecutó una serie de ensayos de prueba por LSV, comenzando sobre el valor del OCP e incrementando el potencial de forma gradual en 0.2 V tanto en la dirección anódica como en la catódica, hasta obtener valores absolutos de corrientes de electrólisis de 100 μ A. Una vez definidos los límites de la EW para una interfase RTIL|conductor electrónico, se desmontó la celda electroquímica, se pulieron nuevamente los ET y se utilizó una masa nueva del RTIL en cuestión para obtener los registros por CV que finalmente se muestran. En todos los ensayos se determinó la resistencia eléctrica de cada disolución por EIS empleando frecuencias superiores a 10³ Hz e inferiores a 10⁶ Hz, con una amplitud pico a pico de 10 mV sobre el valor del OCP. Se usó el 95% del valor de la R_s encontrada por EIS como compensación por caída óhmica en cada caso analizado.

Las curvas de capacitancia diferencial, C_{diff} , se obtuvieron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) usando dos diferentes enfoques, de acuerdo con Lockett *et al.*⁹¹ y con Alam *et al.*⁹⁰. En el primer enfoque, al que por fines prácticos se le llamará en este trabajo como App1, se impuso una señal sinusoidal con una amplitud de pico a pico de 10 mV y con valores de frecuencias desde 10⁻¹ Hz hasta 10⁶ Hz sobre una serie de valores de potencial determinados, E_{im} , comenzando desde el OCP e incrementando el potencial del electrodo de trabajo en 0.2 V hacia el valor del potencial en la barrera anódica.

Para reducir el impacto de la histéresis en los experimentos, se ejecutó un barrido de potencial por CV desde OCP hasta el valor de E_{im} utilizado en el registro por EIS previamente obtenido; posteriormente se permitió que el potencial del electrodo regresara por sí sólo al valor del OCP antes de iniciar la adquisición del registro del siguiente valor de potencial. Este tiempo de relajación, t_{rel} , varió entre 60 y 2500 segundos y durante este periodo se agitó el contenido de la celda. Se realizó el mismo procedimiento para obtener los datos del dominio catódico. El valor de la C_{diff} se obtuvo mediante el ajuste de los espectros completos a siete circuitos equivalentes diferentes, como se muestra más adelante. El error en cada punto fue evaluado por la propagación de la incertidumbre de las desviaciones estándar asociadas a cada uno de los valores de los parámetros ajustables en los modelos¹⁷⁷.

En el segundo enfoque, denominado en este trabajo como App2, se ejecutó un barrido de potencial bajo un valor de frecuencia fija (10^4 , 10^3 ó 10^2 Hz) con incrementos de potencial de 50 mV comenzando a partir del OCP y con dirección hacia las barreras. En estos valores de frecuencias no se observan fenómenos de transporte de masa^{178,179}. El valor de la C_{diff} fue determinado a partir de la parte imaginaria de los espectros, toda vez que ésta no tiene ningún aporte asociado a la resistencia de la disolución.

3.3 Resultados y discusión.

3.3.1 Hermeticidad del sistema.

Los experimentos para determinar la amplitud de los dominios de electroactividad y la forma de las curvas de capacitancia diferencial en los RTILs, fueron llevados a cabo en celdas electroquímicas colocadas dentro de un dispositivo hermético, alimentado con un flujo constante de N_2 seco, como se observa en la Figura 29.



Figura 29. Montaje experimental empleado para controlar los niveles de humedad en la celda electroquímica durante los ensayos a largos periodos de análisis. Se utilizaron dos trampas de humedad conectadas en serie, un agitador magnético interno y conexiones selladas para evitar abrir el arreglo innecesariamente.

Para corroborar que se mantuvieran niveles de humedad bajos y controlados, además de garantizar la mínima movilidad de los electrodos en el montaje experimental, se analizaron muestras de los RTILs secados a 90 °C durante 24 horas y se determinó la variación de la cantidad de agua remanente durante un periodo de 8 horas continuas, mediante el seguimiento de la intensidad de corriente de redisolución de la capa de óxidos de oro ($i_{p,c}$) en la que se basa el método alternativo para determinar agua en RTILs reportado por nuestro equipo ¹. En la Figura 30A se observan una serie de voltamperogramas obtenidos por CSSWV- Σ I para una muestra de [C₂mim][NTf₂], donde la $i_{p,c}$, que es directamente proporcional a la cantidad de agua en el IL, se mantuvo prácticamente sin cambios para cada una de las adquisiciones de datos. En la Figura 30B se observa un diagrama de Shewhart ⁷⁶ para la variación de la cantidad de agua en el RTIL. Más de dos terceras partes de los datos se encuentran dentro de la zona de limitada por las líneas de acción (en punteado largo en gris), dadas por los límites de confianza al 99.7%, $\mu = \bar{x} \pm 2.97\sigma/n^{1/2}$.

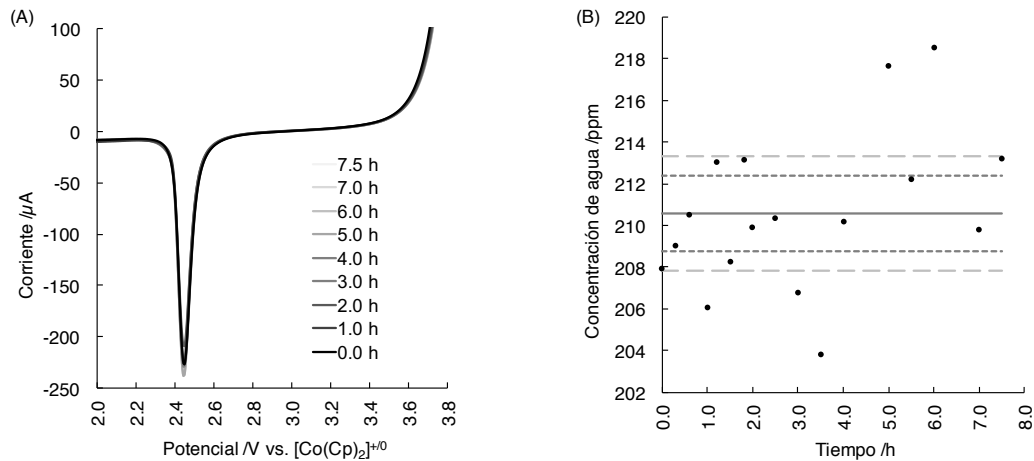


Figura 30. Análisis de la variación de la cantidad de agua en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ secado a 90°C durante 24 h en un horno y mantenido en las condiciones de análisis por 8 h. (A) CSSWV- Σ I empleando un electrodo de Au. Los parámetros utilizados para la producción de la capa de óxido de oro son: $T = (23 \pm 1)^\circ\text{C}$, $t_{pol} = 10$ s y $E_{pol} = 3.83$ V vs. $[\text{Co(Cp)}_2]^{+/0}$, mientras que los parámetros utilizados para el barrido de redisolución catódica por SWV son: amplitud 0.025 V, incremento en el valor del potencial entre cada pulso 0.005 V y una frecuencia de 100 Hz, tiempo de análisis por adición 28.9 s. (B) Diagrama de Shewhart. Se muestran el valor promedio (línea en continuo en negro), las líneas de aviso (punteado corto en gris) y las líneas de acción (punteado largo en gris).

Con respecto al valor promedio, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 210.6$ ppm, los límites del diagrama de Shewhart están dentro del LOD asociado a la determinación analítica, por lo que las variaciones observadas se deben a limitantes en la técnica y, en consecuencia, el contenido de agua en el RTIL dentro del dispositivo de análisis se mantiene prácticamente constante.

3.3.2 Dominios de electroactividad de RTIL puros.

Los EWs de cada RTIL fueron determinados por CV como se observa en la Figura 31 para los registros obtenidos utilizando un WE de GC. No existen señales importantes en un amplio intervalo de potencial entre 0 V vs. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ y 3 V vs. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$.

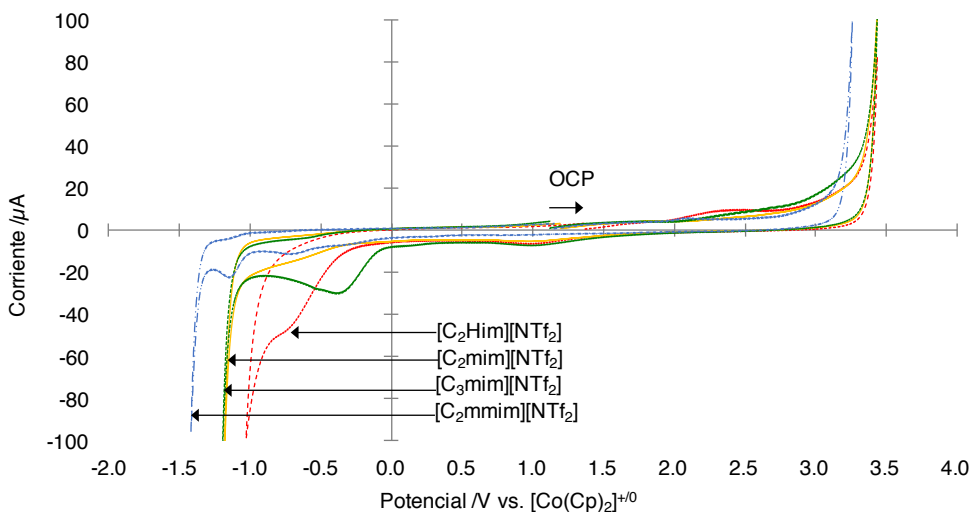
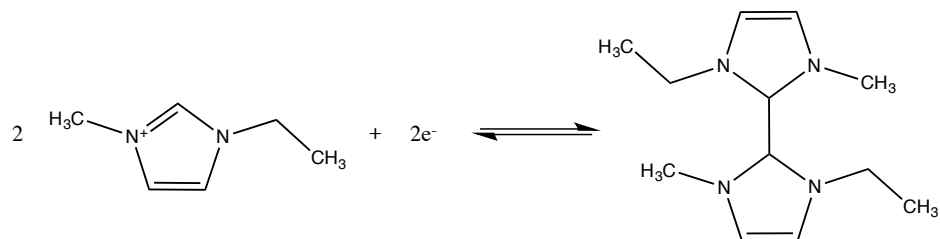


Figura 31. Dominios de electroactividad típicos obtenidos por CV para $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ (en rojo), $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (en amarillo), $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (en verde) y $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ (en azul) secados en un horno a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h empleando una velocidad de barrido anódico de 100 mV s^{-1} y utilizando carbono vítreo como WE. El barrido anódico de potencial se inició a partir del valor de OCP.

La barrera catódica de ILs a base de $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ ha sido estudiada y está dada por la reducción del catión sobre C2 para producir un dímero, como se muestra en la Ecuación 27^{97,180}.

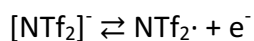


Este proceso es común tanto para $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ como para $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$, debido a su similitud química, por lo que su barrera catódica se observa en el mismo valor de potencial

en $E = -1.19 \text{ V vs. [Co(Cp)}_2\text{]}^{+/0}$ cuando $i_{\text{barrier}} = 100 \mu\text{A}$. En el caso de $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, la reducción del protón ácido de este RTIL es responsable de su barrera catódica ¹⁰, como se observa en la Figura 31, cuando $i_{\text{barrier}} = 100 \mu\text{A}$ en $E = -1.03 \text{ V vs. [Co(Cp)}_2\text{]}^{+/0}$. La metilación sobre C2 en $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ evita que la reducción de este IL esté dada por el mismo proceso que se describió para los casos anteriores, por lo que la reducción deberá estar asociada a un mecanismo diferente y energéticamente más demandante y he ahí por qué se observa la barrera catódica en valores de potencial más bajos, cuando $i_{\text{barrier}} = 100 \mu\text{A}$ en $E = -1.41 \text{ V vs. [Co(Cp)}_2\text{]}^{+/0}$.

La barrera anódica de un IL está dada por la oxidación del anión que lo compone ^{8,10,14,116}, por lo que se espera que el valor del potencial en el que se observa la barrera anódica sea común para todos los RTILs en estudio ya que están compuestos por el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida ($[\text{NTf}_2]^-$); sin embargo, sólo $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ muestran una barrera con una $i_{\text{barrier}} = 100 \mu\text{A}$ en $E = 3.44 \text{ V vs. [Co(Cp)}_2\text{]}^{+/0}$, por un proceso que resume la Ecuación 28 ¹⁸¹.

Ecuación 28



A pesar que $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ está compuesto por el mismo anión que los otros RTILs, su barrera anódica está desplazada ligeramente hacia potenciales negativos, debido posiblemente a que la metilación sobre C2 provoca que la se manifiesten interacciones supramoleculares más débiles entre los iones de este RTIL ¹⁵², facilitando la oxidación del anión. La amplitud de las barreras observadas al utilizar WE de GC coincide con reportes previos ^{14,181}.

En la Figura 32 se observan los dominios de electroactividad obtenidos al emplear un WE de Au. Se observa que en todos los RTILs aparecen las señales de reducción de la capa de óxidos de oro en $E = 2.3 \text{ V vs. [Co(Cp)}_2\text{]}^{+/0}$ y que permiten determinar el agua en estos disolventes mediante CSSWV ¹.

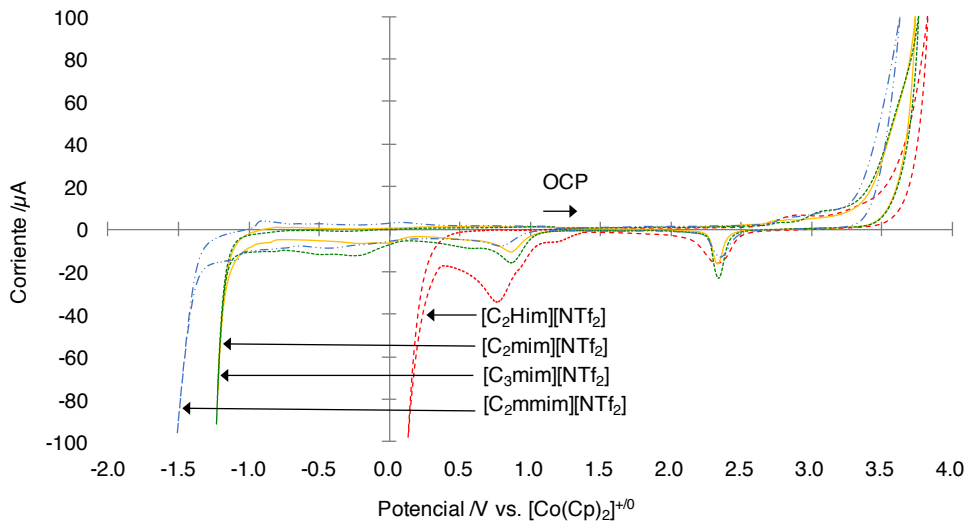


Figura 32. Dominios de electroactividad típicos obtenidos por CV para $[C_2Him][NTf_2]$ (en rojo), $[C_2mim][NTf_2]$ (en amarillo), $[C_3mim][NTf_2]$ (en verde) y $[C_2mmim][NTf_2]$ (en azul) secados en un horno a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h empleando una velocidad de barrido anódico de 100 mV s^{-1} y utilizando oro como WE. El barrido anódico de potencial se inició a partir del valor de OCP.

Las barreras catódicas están asociadas a los procesos de reducción del catión de acuerdo al siguiente orden: $[C_2Him][NTf_2] < [C_2mim][NTf_2] = [C_3mim][NTf_2] < [C_2mmim][NTf_2]$. La barrera catódica para los ARTILs en Au se observa en los mismos valores de potencial que al utilizar un WE de GC; sin embargo, la reducción de $[C_2Him]^+$ aparece a valores de potencial mayores ($E = 0.14\text{ V vs. } [Co(Cp)_2]^{+/0}$), debido a que la sobretensión de la reducción del protón es menor sobre electrodos policristalinos. Este efecto se ve acentuado cuando se emplean WE de Pt (resultados no mostrados). Se observa un desplazamiento anómalo de los valores de potencial en la barrera anódica en los registros por CV, a pesar de que este proceso está asociado a la oxidación del mismo anión. Sobre WE metálicos, este fenómeno está influenciado por la formación de óxidos del metal en presencia de agua remanente tras el proceso de secado en los RTILs, provocando una aparente disminución en la amplitud total de su valor. Este comportamiento no fue observado cuando se usaron WE de GC. En este sentido, existe una correlación entre la estructura de los cationes de los RTILs en estudio y su posible interacción con la capa de óxidos de oro formada, observando la siguiente tendencia: $[C_2mmim][NTf_2] < [C_2mim][NTf_2] \approx [C_3mim][NTf_2] < [C_2Him][NTf_2]$.

3.3.3 Espectros de impedancia.

En la Figura 33 se muestran registros obtenidos por EIS durante el análisis de la interfase concomitante entre un conductor electrónico de GC y $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, de acuerdo a App1. Los espectros mostrados corresponden a siete valores de potencial distribuidos equitativamente a lo largo de la EW de este RTIL presentada en la Figura 31.

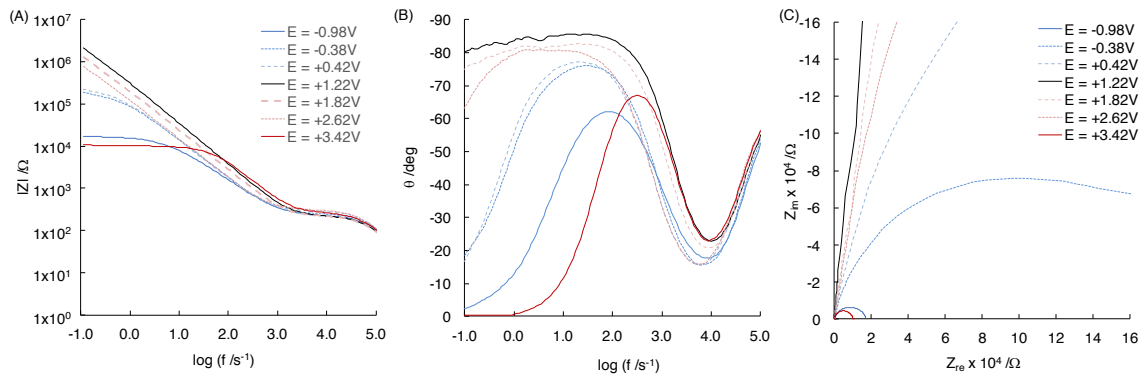


Figura 33. Espectros de impedancia electroquímica, usando GC como WE en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ secado a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h en un horno, para siete valores de potencial de electrodo vs. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ de acuerdo con App1 donde el OCP se observó en $E = 1.22\text{ V vs. }[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$. (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia, $|Z|$, vs. frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase, θ , vs. frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist en el plano complejo. Todas las adquisiciones se realizaron a $T = (23 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$.

Los diagramas de Bode, $\log |Z|$ vs. $\log f$ (Figura 33A) y de Nyquist (Figura 33C) presentan dos tipos concretos de perfiles^{178,179}. Para valores de potencial cercanos al OCP, se tiene una respuesta donde el sistema expresa notoriamente dos componentes concentrados, que corresponden a una resistencia de disolución y a un capacitor no ideal; mientras que para valores de potencial muy alejados del OCP y cercanos a los potenciales donde se observan las EW de este RTIL, se percibe palmariamente una respuesta donde el sistema presenta, además, un proceso farádico. Este último argumento es notorio al observar la formación de semicírculos en la Figura 33C, para potenciales de electrodo de $E \leq -0.38\text{ V vs. }[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ y $E = 3.42\text{ V vs. }[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$.

Para todos los valores de potencial analizados en la interfase GC|[C₂mim][NTf₂] se observa que, a valores de $3 < \log f < 5$, el $|Z|$ presenta valores constantes asociados a la R_s que en promedio es de $2.7 \times 10^2 \Omega$ (Ecuación 29) ¹⁸².

Ecuación 29

$$\log|Z_{R_s}| = \log R_s$$

Es posible obtener una estimación de la C_{dl} con la ordenada al origen que se obtiene del diagrama de Bode de la Figura 33A para valores de frecuencia muy bajos, $f < 10^3$ Hz, de acuerdo a la Ecuación 30 ¹⁸². Para el OCP, la $Z_{dl} = 3.1 \times 10^5 \Omega$ cuando $\log f = 0$ y bajo esta condición, $C_{dl} = 7.3 \times 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$. Esta forma de determinar la C_{dl} está sobrevaluando su valor y no considera que la EDL se comporta como un capacitor no ideal ^{178,179}. Esto se evidencia en el diagrama de Bode de la Figura 33B, pues el ángulo de fase es menor de 90° para todo valor de $f < 10^1$ Hz. Además, en la Figura 33C el registro por EIS del OCP no es una línea recta paralela al eje Z_{im} . En todos estos casos es fácil identificar una constante de tiempo, τ , para valores de $\log f \approx 3.25$.

Ecuación 30

$$\log|Z_{dl}| = \log\left(\frac{1}{\omega C_{dl}}\right) = -\log \omega - \log C_{dl} = -\log(2\pi) - \log f - \log C_{dl}$$

En la Figura 34 se presentan los registros de EIS obtenidos por App1, cuando se analiza la interfase Au|[C₂mim][NTf₂] para siete valores de potencial distribuidos equitativamente a lo largo de la EW asociada a esta interfase, según la Figura 32. Al igual que en la interfase anterior, la única propiedad evidente del sistema que se puede extraer de los Diagramas de Bode es la R_s . En la Figura 34A, el $|Z|$ representa $R_s = 5.2 \times 10^2 \Omega$, cuando $3 < \log f < 5$ para todos los valores de potencial analizados. Se observó el OCP de la interfase Au|[C₂mim][NTf₂] en $E = 1.55 \text{ V vs. [Co(Cp)}_2]^{+/0}$. En este potencial se presenta la mayor pendiente, tanto en el diagrama de Bode de la Figura 34A (para $\log f < 2$) como en el diagrama de Nyquist de la Figura 34C, lo que se asocia a un efecto capacitivo que tiende a la idealidad ¹⁸². En este contexto y de acuerdo a la Ecuación 30, $Z_{dl} = 5.1 \times 10^5 \Omega$ cuando $\log f = 0$ y entonces $C_{dl} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$.

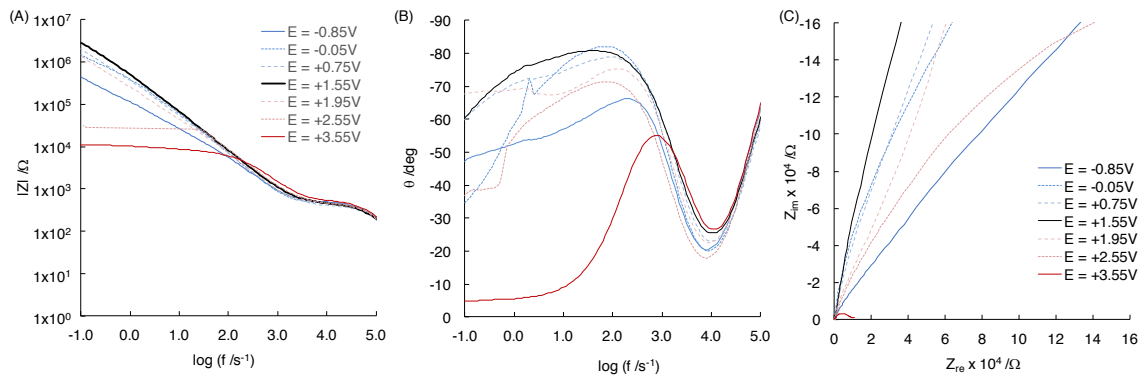


Figura 34. Espectros de impedancia electroquímica, usando Au como WE en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ secado a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h en un horno, para siete valores de potencial de electrodo vs. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ de acuerdo con App1 donde el OCP se observó en $E = 1.55\text{ V vs. }[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$. (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia, $|Z|$, vs. frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase, θ , vs. frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist en el plano complejo. Todas las adquisiciones se realizaron a $T = (23 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$.

Para valores de $E \leq -0.85\text{ V vs. }[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$, se observa un fenómeno farádico dado por la reducción del catión $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ (Ecuación 27). Este fenómeno queda en evidencia en el diagrama de Nyquist de la Figura 34C, donde el registro tiende a una línea recta con una pendiente de 45° , típica para una impedancia de Warburg, Z_w ^{178,179,182}.

Para valores de $E \geq -2.55\text{ V}$ se observan procesos farádicos que bien, no están asociados a la oxidación del anión, se deben a la formación de la capa de óxidos de oro sobre el WE de acuerdo a la Ecuación 4. Estos valores de potencial coinciden con aquellos mostrados en casos anteriores (Figura 3, Figura 7 y Figura 32). Sin embargo, los registros para los diagramas de Bode de la Figura 34B y de Nyquist de la Figura 34C no son ordinarios. En estos casos, la determinación de los valores puntuales de la C_{dl} y de la C_{ad} no es trivial y es necesario de otras herramientas de análisis, como el uso de circuitos equivalentes^{178,179,182}.

Comportamientos similares fueron observados en todos los RTILs analizados.

3.3.4 Circuitos equivalentes.

El análisis de los registros obtenidos se puede realizar por diversas vías. El enfoque de análisis usando circuitos equivalentes es conveniente para los estudios de la interfase conductor electrónico|RTIL y los eventos electroquímicos asociados. En estos casos, el circuito eléctrico tendrá una respuesta idéntica a la obtenida por el sistema en estudio medido y dicho circuito puede considerarse como un conjunto de diferentes elementos eléctricos (llamados también como concentrados) y electroquímicos que pueden ser dependientes o no de la frecuencia de la señal de perturbación, y que se encuentran conectados siguiendo ciertas reglas¹⁸².

Para evaluar la capacitancia diferencial que se manifiesta en la doble capa eléctrica (electrical double layer, por sus siglas en inglés EDL) por el App1, se deben utilizar el enfoque de circuitos equivalentes a los registros obtenidos por EIS; sin embargo, se presenta una cuestión asociada a cómo se recupera el valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}) y la capacitancia de adsorción (C_{ad}) a partir de tales registros. A pesar que se dispone de expresiones explícitas para evaluar la C_{dl} , cierto es que éstas parten de un modelo de *blocking electrode*, en el que se presume la ausencia de procesos farádicos o de adsorción al electrodo¹⁷⁸. Estas expresiones no reflejan en realidad los valores de la C_{dl} o de la C_{ad} , si lo que se desea estudiar es precisamente eso, y en muchos de los artículos revisados tales expresiones son usadas indiscriminadamente, sin importar el modelo de circuito equivalente que se esté utilizando.

Se han propuesto diversos tipos de circuitos equivalentes para realizar los ajustes en RTILs. Entre los más sencillos se encuentran aquellos que consideran la EDL como un capacitor ideal (Figura 35A, Modelo R_s+C_{dl})⁹⁰ y algunos que consideran las inhomogeneidades en la superficies de los electrodos de trabajo en ausencia de procesos farádicos (Figura 35B, Modelo R_s+CPE_{dl})^{91,174,176,183} o en presencia de ellos (Figura 35C, Modelo $R_s+(CPE_{dl}/R_{CT})$)¹⁷⁶. Otros modelos consideran etapas de adsorción que se llevan a cabo de manera simultánea a procesos farádicos (Figura 35D, Modelo $R_s+CPE_{dl}/(R_{ad}+CPE_{ad})/R_{CT}$)¹⁸⁴ o incluso procesos limitados por difusión (Figura 35F, Modelo $R_s+CPE_{dl}/(R_{CT}+W)$)^{185,186}.

Se ha reportado un modelo que ha sido aplicado exitosamente en disolución acuosa para explicar la adsorción de aniones en el sistema $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^0$ (Figura 35G, Modelo $R_s + \text{CPE}_{dl} / (R_{Ad} + C_{Ad})$)¹⁸⁷ y bien podría ser usado en interfaces con RTILs.

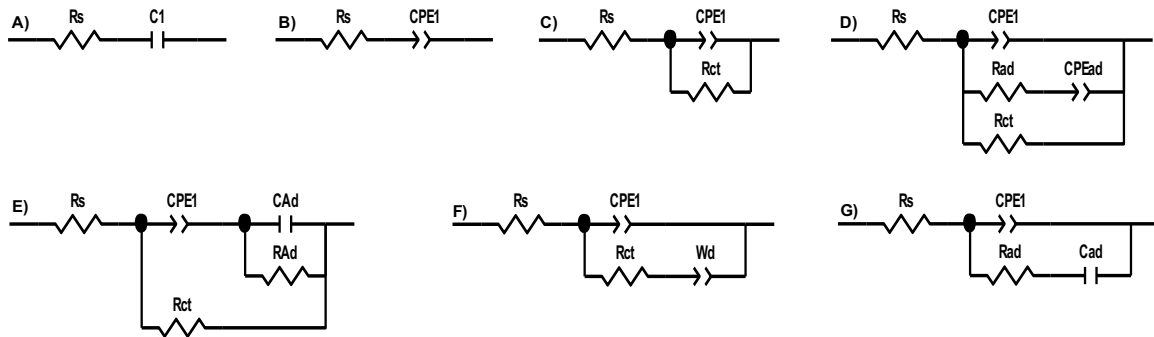


Figura 35. Circuitos equivalentes utilizados para el cálculo de C_{dl} y C_{ad} .

Cada uno de los siete modelos presentados en este trabajo y resumidos en la Figura 35 fueron empleados para realizar un ajuste completo a cada uno de los espectros de EIS obtenidos para los valores de potencial elegidos dentro de la ventana electroactiva de cada uno de los RTILs estudiados sobre electrodos de Au y GC, empleando el software ZView 2.7.

Para obtener la capacitancia efectiva fue necesario extraer los componentes C_{dl} y C_{ad} de la constante de proporcionalidad correcta que incluyera a los elementos de fase constante (CPE) adecuados. Así, se desarrollaron las ecuaciones completas que describen los aportes real e imaginario de la impedancia como una función de la frecuencia y de los valores característicos de los elementos estructurales que conforman cada modelo con el fin de evaluar correctamente la C_{dl} y la C_{ad} .

En este trabajo no se muestran las expresiones completas para la Z_{im} y la Z_{re} debido a lo extensas que pueden en algunos casos; sin embargo, tales expresiones fueron utilizadas para otros reportes de nuestro grupo de investigación.

En la siguiente tabla se muestran, los parámetros asociados a las constantes de tiempo de los siete modelos sugeridos en la Figura 35.

Tabla 24. Circuitos equivalentes empleados en este trabajo, elementos que los componen y constantes de tiempo identificadas en cada uno.

Estructura	Circuito equivalente ^a	Constantes de tiempo identificadas	
Modelo A	$R_s + C_{dl}$	$\tau = R_s C_{dl}$	
Modelo B	$R_s + CPE_{dl}$	$\tau^n = R_s Y_0$	
Modelo C	$R_s + CPE_{dl}/R_{CT}$	$\tau_1^n = R_{CT} Y_0$	$\tau_2^n = \frac{R_s R_{CT} Y_0}{R_s + R_{CT}}$
Modelo D	$R_s + CPE_{dl}/(R_{ad} + CPE_{ad})/R_{CT}$	$\tau_1^n = R_{CT} Y_0$	$\tau_2^m = R_{ad} Y_{ad}$
Modelo E	$R_s + CPE_{dl}/(R_{CT} + (R_{ad} + CPE_{ad}))$	$\tau_1^n = R_{ad} Y_0$	$\tau_2^m = R_{ad} Y_{ad}$
Modelo F	$R_s + CPE_{dl}/(R_{CT} + W)$	$\tau_f^n = R_{CT} Y_0$	$\tau_a = \frac{R_{CT}^2}{2\sigma^2}$
Modelo G	$R_s + CPE_{dl}/(R_{ad} + C_{ad})$	$\tau = R_{ad} C_{ad}$	

^a Los símbolos utilizados son: R_s = resistencia de la disolución; R_{CT} = resistencia de transferencia de carga; R_{ad} = resistencia de adsorción; CPE_{dl} = elemento de fase constante asociado a la capacitancia de la doble capa eléctrica; Y_0 = factor proporcional a la capacitancia de la doble capa eléctrica; n = coeficiente exponencial del CPE asociado a la capacitancia de la doble capa eléctrica; CPE_{ad} = elemento de fase constante asociado a la capacitancia de adsorción; Y_{ad} = factor proporcional a la capacitancia de adsorción; m = coeficiente exponencial del CPE asociado a la capacitancia de adsorción; C_{dl} = capacitancia de la doble capa eléctrica; C_{ad} = capacitancia de adsorción; W = impedancia de Warburg.

Las expresiones explícitas para calcular la C_{dl} y la C_{ad} en cada uno de los modelos se presentan en la Tabla 25. Como resultado del ajuste de los espectros experimentales de EIS a los modelos sugeridos, se obtuvieron las desviaciones estándar de los parámetros ajustables S_Y , S_R y S_n para los factores proporcionales a la capacitancia, para la resistencia y para el coeficiente exponencial del CPE respectivamente. La incertidumbre de las propiedades C_{dl} o C_{ad} pueden calcularse fácilmente mediante la propagación de las incertidumbres adecuadas¹⁷⁷, cuyas expresiones explícitas se presentan en la Tabla 25.

Tabla 25. Resumen de las expresiones deducidas para determinar C_{dl} y la C_{ad} a partir de las constantes de tiempo identificadas en cada modelo propuesto y expresiones utilizadas para determinar la incertidumbre asociada a cada valor de capacitancia.

Estructura	Capacitancia	Incertidumbre ^a
Modelo A	$C_{dl} = C_{dl}$	$U_{C_{dl}} = U_{C_{dl}}$
Modelo B	$C_{dl} = Y_0^{(\frac{1}{n})} R_s^{(\frac{1-n}{n})}$	$U_{C_{dl}} = \sqrt{\left(\left \frac{1}{n}\right \frac{S_{Y_0}}{Y_0}\right)^2 + \left(\left \frac{1-n}{n}\right \frac{S_{R_s}}{R_s}\right)^2} \times C_{dl}$
Modelo C	$C_{dl} = Y_0^{(\frac{1}{n})} R_{CT}^{(\frac{1-n}{n})}$	$U_{C_{dl}} = \sqrt{\left(\left \frac{1}{n}\right \frac{S_{Y_0}}{Y_0}\right)^2 + \left(\left \frac{1-n}{n}\right \frac{S_{R_{CT}}}{R_{CT}}\right)^2} \times C_{dl}$
	$C_{dl} = Y_0^{(\frac{1}{n})} R_{CT}^{(\frac{1-n}{n})}$	$U_{C_{dl}} = \sqrt{\left(\left \frac{1}{n}\right \frac{S_{Y_0}}{Y_0}\right)^2 + \left(\left \frac{1-n}{n}\right \frac{S_{R_{CT}}}{R_{CT}}\right)^2} \times C_{dl}$
Modelo D	$C_{ad} = Y_{ad}^{(\frac{1}{m})} R_{ad}^{(\frac{1-m}{m})}$	$U_{C_{ad}} = \sqrt{\left(\left \frac{1}{m}\right \frac{S_{Y_{ad}}}{Y_{ad}}\right)^2 + \left(\left \frac{1-m}{m}\right \frac{S_{R_{ad}}}{R_{ad}}\right)^2} \times C_{ad}$
	$C_{dl} = Y_0^{(\frac{1}{n})} R_{ad}^{(\frac{1-n}{n})}$	$U_{C_{dl}} = \sqrt{\left(\left \frac{1}{n}\right \frac{S_{Y_0}}{Y_0}\right)^2 + \left(\left \frac{1-n}{n}\right \frac{S_{R_{ad}}}{R_{ad}}\right)^2} \times C_{dl}$
Modelo E	$C_{ad} = Y_{ad}^{(\frac{1}{m})} R_{ad}^{(\frac{1-m}{m})}$	$U_{C_{ad}} = \sqrt{\left(\left \frac{1}{m}\right \frac{S_{Y_{ad}}}{Y_{ad}}\right)^2 + \left(\left \frac{1-m}{m}\right \frac{S_{R_{ad}}}{R_{ad}}\right)^2} \times C_{ad}$
Modelo F	$C_{dl} = Y_0^{(\frac{1}{n})} R_{CT}^{(\frac{1-n}{n})}$	$U_{C_{dl}} = \sqrt{\left(\left \frac{1}{n}\right \frac{S_{Y_0}}{Y_0}\right)^2 + \left(\left \frac{1-n}{n}\right \frac{S_{R_{CT}}}{R_{CT}}\right)^2} \times C_{dl}$
	$C_{dl} = Y_0^{(\frac{1}{n})} R_{ad}^{(\frac{1-n}{n})}$	$U_{C_{dl}} = \sqrt{\left(\left \frac{1}{n}\right \frac{S_{Y_0}}{Y_0}\right)^2 + \left(\left \frac{1-n}{n}\right \frac{S_{R_{ad}}}{R_{ad}}\right)^2} \times C_{dl}$
Modelo G	$C_{ad} = C_{ad}$	$U_{C_{ad}} = U_{C_{ad}}$

^a Los símbolos utilizados son: U_i = incertidumbre del i -ésimo elemento capacitivo del circuito equivalente; S_i = desviación estándar de los parámetros ajustables.

3.3.5 Curvas de capacitancia diferencial.

Los espectros completos resultantes de los experimentos a base del método App1 sugerido por Lockett *et al.*⁹¹ y Alam *et al.*⁹⁰ fueron ajustados a los siete modelos diferentes de circuitos equivalentes de la Figura 35 usando el software Z-View 2.7. Las curvas de capacitancia diferencial se presentan con aquel modelo que permitiera obtener la mejor bondad de ajuste en términos del parámetro χ^2 y de la suma de residuales¹⁷⁹. Independientemente del circuito equivalente empleado, se determinó la capacitancia diferencial mediante la expresión $C = (C_{dl} + C_{ad})$ ¹⁸⁷ y se presenta el error asociado a cada punto, determinado por la propagación de la incertidumbre de las desviaciones estándar de cada parámetro ajustable¹⁷⁷ de acuerdo a los en los modelos de la empleados.

En la Figura 36 se presentan las gráficas de C vs. E vs. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$, para cada una de las interfases entre GC y los RTILs en estudio, donde no se observan máximos locales de capacitancia a lo largo de la EW. La incertidumbre asociada a la capacitancia en cada uno de los potenciales de electrodo analizado no supera el 10% del valor total de medida y no muestra alguna tendencia para todo el conjunto de datos.

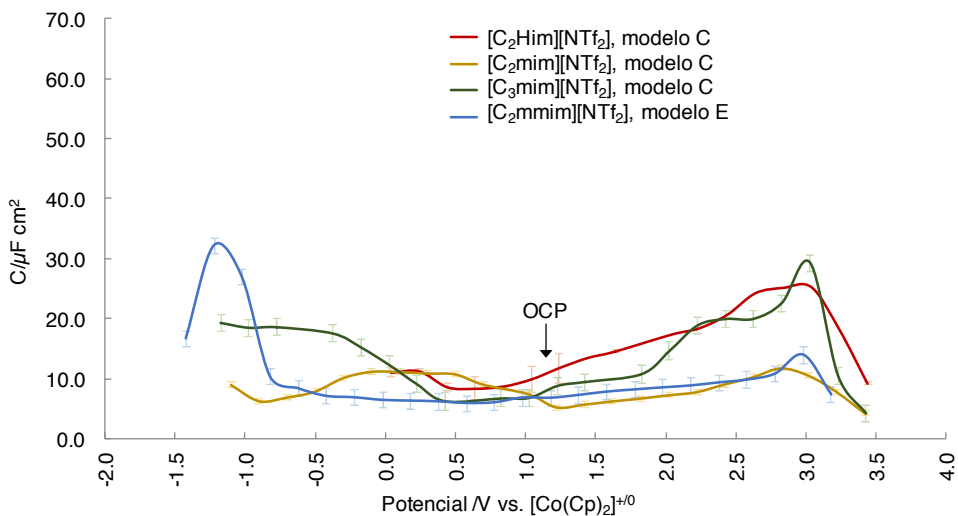


Figura 36. Dependencia de la capacitancia diferencial de la EDL como una función del potencial de electrodo, usando GC como WE en los RTILs estudiados. Para cada punto, se anexa la incertidumbre propagada y asociada a la determinación de la capacitancia, usando un factor de $k = 1.96$ para el 95% de confianza.

La estructura de la EDL podría ser explicada con base en el circuito equivalente $R_s + (CPE_{dl}/R_{CT})$, que presupone la ausencia de adsorciones de iones en toda la EW con valores de R_{CT} elevados. En $[C_2mmim][NTf_2]$ se obtienen los valores de capacitancia más bajos, debido a que el empaquetamiento de los iones en las inmediaciones del electrodo está impedido por la forma del catión, metilado en C2, y no es tan compacta como en $[C_2Him][NTf_2]$, donde se obtienen grandes valores de capacitancia a lo largo de casi toda la EW. El valor mínimo de capacitancia, cuyo valor de potencial es cercano al OCP, puede asociarse al potencial de carga nula (zero charge potential, PZC, por sus siglas en inglés) en donde se tienen planos con igual número de aniones y cationes al electrodo y no se presenta una adsorción favorecida de alguno de ellos¹⁸⁸. En cualquier otro punto se presentan planos de aniones y cationes con densidades desiguales por efecto de saturación de red, provocando que el PZC esté rodeado de dos máximos de capacitancia^{91,189}. La capacitancia de la EDL aumenta hacia los extremos de la EW debido a un incremento de la interacción de los iones en las inmediaciones del electrodo debido a su polarización, formando una capa compacta que eventualmente conducirá a la electrólisis de los primeros. Como se observa en el esquema simplificado de la Figura 37A, en inmediaciones de la barrera catódica, cuando $E < -1.0 \text{ V vs. } [Co(Cp)_2]^{+/0}$, existe una mayor interacción con los cationes que componen a los RTILs, debido a la polarización negativa del conductor electrónico; mientras que a valores de potencial positivos (Figura 37B), cuando $E > 3.0 \text{ V vs. } [Co(Cp)_2]^{+/0}$, se favorece la interacción con los aniones del RTIL.

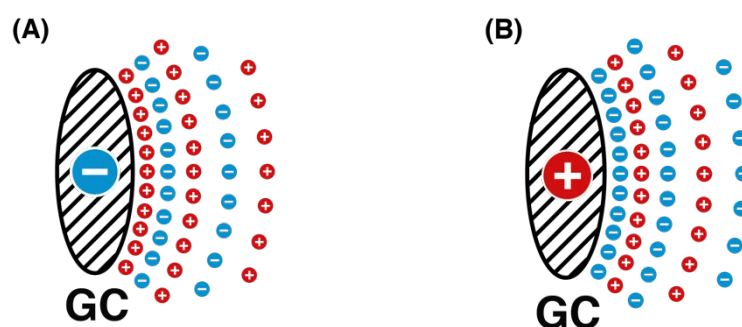


Figura 37. Esquemización de la adsorción de los iones que componen a un RTIL sobre un WE de GC. (A) Adsorción de cationes sobre el WE de GC a valores de potencial relativamente reductores, $E < \text{OCP}$. (B) Adsorción de aniones sobre el WE de GC a valores de potencial relativamente oxidantes, $E > \text{OCP}$.

Las curvas C vs. E vs. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ para la interfase $\text{Au}|\text{RTIL}$ se presentan en la Figura 38. Particularmente, la curva de capacitancia para $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ presenta los valores más bajos del conjunto para un amplio intervalo de potenciales pues, al tratarse de un catión muy sustituido la eficiencia del empaquetamiento en la EDL es menor.

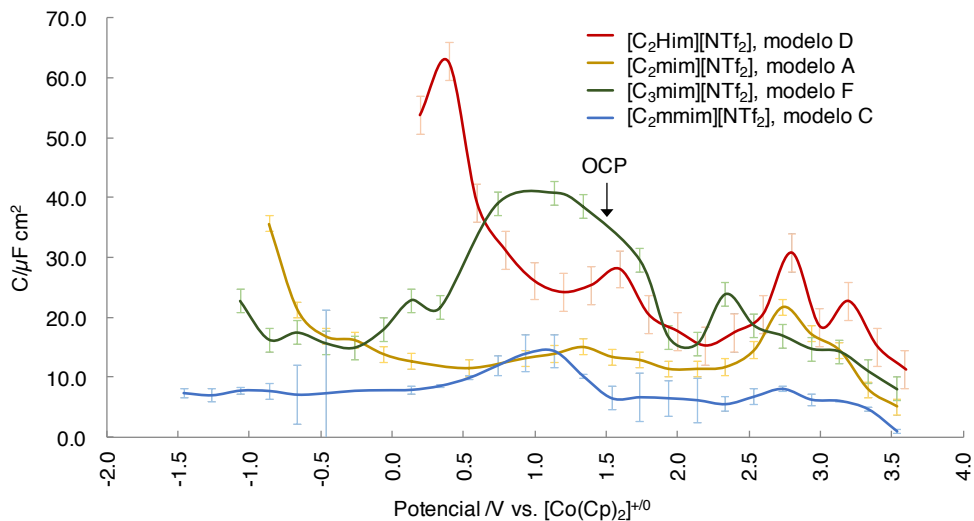


Figura 38. Dependencia de la capacitancia diferencial de la EDL como una función del potencial de electrodo, usando Au como WE en los RTILs estudiados. Para cada punto, se anexa la incertidumbre propagada y asociada a la determinación de la capacitancia, usando un factor de $k = 1.96$ para el 95% de confianza.

En la Figura 38, se observan máximos de capacitancia en valores anódicos de potencial con respecto al PZC para todos los RTILs, cerca de 2.8 V vs. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$. Este fenómeno podría atribuirse a la adsorción del catión, concretamente del anillo imidazolio, por medio de interacciones π -d con el metal⁹⁰. La capacitancia diferencial en este valor de potencial es el resultado de la suma de la C_{dl} y de la C_{ad} para RTILs a base de $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ cuya tendencia es $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2] < [\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2] \approx [\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2] < [\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ y resulta consistente con el desplazamiento del potencial de las barreras anódicas observadas por CV en los RTILs. Un anillo imidazolio menos sustituido (como el $[\text{C}_2\text{Him}]^+$) está menos impedido para ser absorbido y puede formar capas más estables de cargas intercaladas. A medida que el catión esté más sustituido tiende a adsorberse menos que $[\text{C}_2\text{Him}]^+$, como se ha reportado para cationes similares con cadenas alifáticas⁹⁰. Cuanto menor sea el valor de la capacitancia, menor es la interacción de los cationes con el conductor electrónico,

formando una capa menos compacta y facilitando la oxidación de los aniones. A valores de capacitancia mayores, se presume que la adsorción de iones es más importante, por lo que la eventual oxidación de los aniones que componen al RTIL a la barrera anódica está comprometida con los cationes adsorbidos mediante el anillo imidazolio, por medio de interacciones entre éstos y la capa de óxido formada en estos valores de potencial. Estos máximos de capacitancia no se observan cuando se utilizan electrodos de GC, por lo que se supone que sus valores empleando electrodos de Au se deben al aporte del fenómeno de adsorción.

En todos los RTILs se aprecia otro máximo local de capacitancia en el dominio catódico con respecto al PZC. Este fenómeno también bien puede estar atribuido a la adsorción del anillo imidazolio del catión; sin embargo, la interacción se establece entre el conductor electrónico polarizado negativamente y la carga positiva del catión ¹⁸⁶, como se ha bosquejado en la Figura 39A. El máximo observado en $[C_3mim][NTf_2]$ cuando $E = 1.0 \text{ V vs. } [Co(Cp)_2]^{+/0}$, únicamente aparece cuando el experimento toma largos periodos en ejecutarse. Este fenómeno puede deberse a interacciones supramoleculares, donde las cadenas hidrocarbonadas de los cationes estarían embebidas en dominios no polares, formando matrices cargadas ^{190,191}.

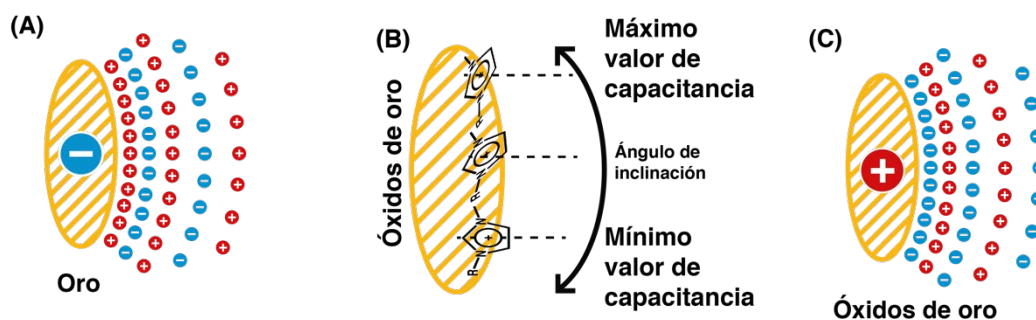


Figura 39. Esquematación de la adsorción de los iones que componen a un RTIL sobre un WE de Au. (A) Adsorción de cationes sobre el WE de Au a valores de potencial relativamente reductores, menores que el OCP. (B) Variación del ángulo de inclinación del catión imidazolio a medida que varía el máximo local de la capacitancia de adsorción. (C) Adsorción de aniones sobre la capa de óxidos de oro en el WE a valores de potencial relativamente oxidantes, mayores que el OCP.

La adsorción del catión depende de su orientación a la interfase, siendo más intensa por interacciones π en el dominio anódico con respecto al PZC, cuando la capacitancia de adsorción alcanza un máximo local en $E = 2.8 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$. En este valor de potencial el anillo imidazolio es paralelo al conductor electrónico⁹⁰ y a medida que el potencial de electrodo se aleja de este valor, se incrementa el ángulo de inclinación del anillo hasta que es perpendicular al conductor electrónico¹⁸⁶ como se observa en la Figura 39B. Como la adsorción del anillo imidazolio ocurre cercana al valor de potencial de inicio de la reacción anódica, asociado a la formación de óxido de oro en presencia de agua remanente en los RTILs, E_{OS} ^{1,72}, la adsorción de los cationes (en el máximo de capacitancia) y la posterior adsorción de aniones (hacia la barrera anódica) en la EDL se presenta en realidad sobre capas de óxidos de oro en la forma AuO o Au₂O₃, cuya especiación depende tanto del potencial del electrodo como de la cantidad de agua en el RTIL, como se esquematiza en la Figura 39C.

No se observaron fenómenos de histéresis durante la obtención de las curvas de capacitancia, pues la superposición de los registros individuales de los CV tomados desde el OCP hasta el E_{im} durante el ensayo por EIS, corresponden íntegramente a los EW de cada RTIL presentados en la Figura 31 y la Figura 32. Se observó que la aplicación de un pulso CA sobre el OCP para reducir el t_{rel} afecta los datos obtenidos.

La misma tendencia se observó cuando un mismo valor de frecuencia de 10^3 Hz es aplicado en un barrido de potencial, de acuerdo a App2, usando el circuito equivalente B como una aproximación de acuerdo a la Ecuación 31, donde se presupone que el valor de n es constante para cualquier valor de potencial a lo largo de la EW del RTIL analizado y f es la frecuencia en Hz.

Ecuación 31

$$C = \frac{-1}{\omega Z_{im}} = \frac{Y_0 \omega^{n-1}}{\sin\left(\frac{\pi}{2} n\right)} = \frac{1}{2\pi f (-Z_{im})}$$

En la Figura 40 se observa que la capacitancia alcanza un máximo local en el dominio anódico con respecto al ZCP. Los valores de la capacitancia tienen la misma tendencia que los observados en la Figura 38 y siguen siendo coherentes con los desplazamientos de potencial observados en la barrera anódica al emplear WE de Au en los RTILs. Se presenta, a manera de insertos en la Figura 40, el cambio en el ángulo de inclinación del catión $[C_n\text{mim}]^+$ adsorbido al electrodo, a medida que el potencial del electrodo cambia del valor en el que se observa el máximo local de capacitancia. La capacitancia del $[C_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ sigue presentando valores bajos a lo largo de toda la EW debido a las dificultades que este catión metilado en C2 presenta, con respecto al resto de los RTILs en estudio, para generar capas compactas de iones en la EDL.

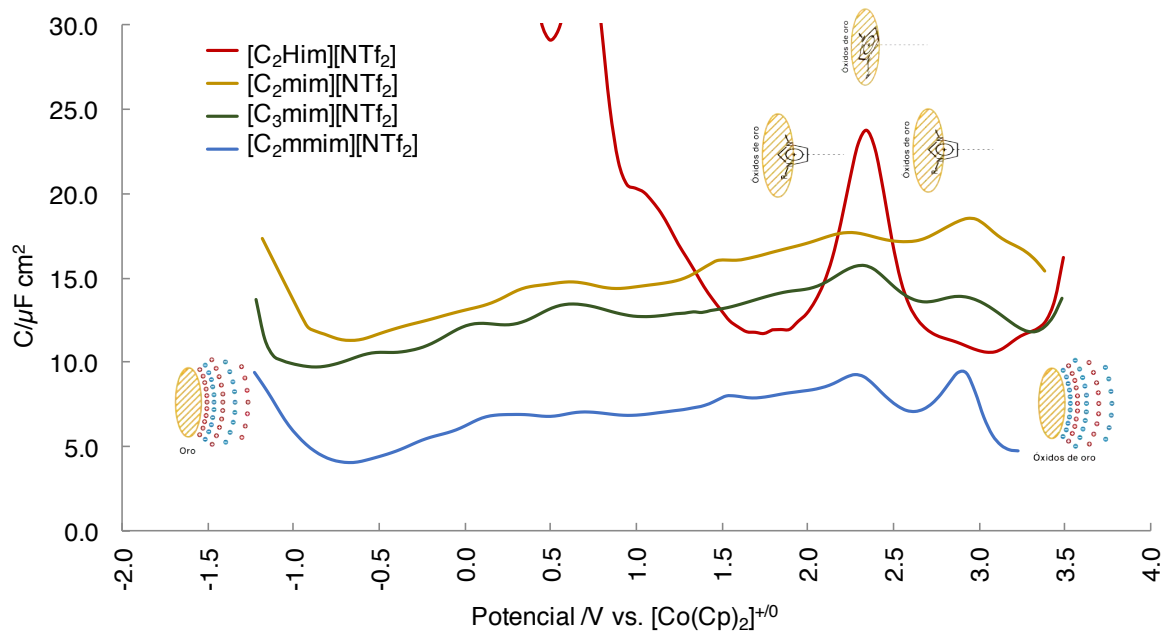


Figura 40. Variación de la capacitancia diferencial de la EDL, extraída de la Z_{im} en modo barrido de potencial a una frecuencia de 10^3 Hz, como una función del potencial de electrodo, usando Au como WE en los RTILs estudiados. Se añaden las esquematizaciones de los posibles arreglos a la EDL para zonas específicas de potencial donde se aprecia la posible adsorción de especies iónicas.

Tanto con App1 (Figura 38, en $E = 2.8 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$) como con App2 (Figura 40, en $E \approx 2.5 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$) se observó que la tendencia de los valores máximos de la capacitancia es: $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2] > [\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2] \approx [\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2] > [\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$. Esta tendencia es inversa a aquella encontrada para la amplitud de los dominios de electroactividad en estos RTILs (Figura 32): $([\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2] > [\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2] \approx [\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2] > [\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2])$. Toda vez los EW están delimitados por las barreras anódica y catódica y éstas a su vez se deben, en principio, a la oxidación y a la reducción respectiva de los componentes del IL ^{8,10,14,116}, los resultados sugieren que la amplitud de los EWs depende, además, de la facilidad con la que el catión y anión puedan absorberse sobre el WE.

3.3.6 Aplicación de la metodología App1 y App2 en disolución acuosa.

La metodología descrita en App1 se utilizó para reproducir las curvas de capacitancia diferencial (resultados no mostrados) asociadas a la adsorción de aniones en el sistema $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^0$ en disolución acuosa usando el Modelo D de la Tabla 24. Se obtuvieron perfiles adsorción con un máximo de capacitancia en $E = 1.63 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ que corresponde al proceso de adsorción de aniones cloruro sobre un WE de Ag, similares a los reportado por Jović & Jović ¹⁸⁷.

3.4 Conclusiones.

En esta sección se presentan dos metodologías para determinar la capacitancia de diferencial que existe en la interfase conductor electrónico|RTIL y explicar los posibles arreglos que allí acontecen a valores específicos de potencial de electrodo.

La deducción de las constantes de tiempo para cada modelo, mediante el desarrollo completo de sus expresiones de impedancia real e imaginaria, permitió comprender sus limitaciones y las restricciones con respecto a las expresiones que Orazem sugiere para la determinación de la capacitancia efectiva.

El valor de los máximos observados en las curvas C vs. E a valores de potencial anódico, son consistentes con el desplazamiento de potencial en las barreras anódicas para cada RTIL. Estos máximos de capacitancia son atribuidos a una contribución importante de la C_{ad} de acuerdo al circuito equivalente que mostró el mejor ajuste. Se observa la formación de óxidos sobre electrodos prístinos de Au o Pt en presencia de agua remanente tras el secado controlado de los RTILs. El desplazamiento del potencial en las barreras anódicas en electrodos de Au podría deberse a la formación de AuO y Au₂O₃, y a la adsorción correspondiente de los diferentes cationes de imidazolio sobre estos óxidos. En este aspecto, el catión [Hmim]⁺ muestra la interacción más fuerte. Por tanto, existe una correlación entre la estructura química de los cationes y el valor de potencial de electrodo en el que se manifiestan las barreras, tanto catódica, como anódica de los RTILs.

Se sugiere que la oxidación de [C₂mmim][NTf₂], cuando se usan electrodos de GC, ocurre a valores de potencial más bajos debido a las débiles interacciones supramoleculares entre los iones que componen este RTIL.

Capítulo 4. Estudio del control de la reactividad ácido – base de Brönsted – Lowry en RTILs del tipo imidazolio.

4.1 Introducción.

La comprensión de los procesos mecanísticos que ocurren en una reacción electroquímica llevada a cabo en RTILs, es de suma importancia para el perfeccionamiento de métodos electroquímicos analíticos y sintéticos. Una forma de controlar tales procesos es mediante la imposición de los niveles de acidez^{43,44,192}. La reactividad ácido – base, en el marco de la teoría de Brönsted – Lowry, es independiente de la naturaleza del disolvente y permite explicar la reactividad química en términos de pares donador–aceptor de protones⁴⁷. Uno de los primeros reportes en evaluar la reactividad del protón mediante su electrooxidación y electrorreducción en RTILs sobre electrodos policristalinos de Pt, permite concluir que algunos líquidos iónicos pueden ser considerados como productos de una reacción de neutralización ácido – base, donde los cationes y aniones que los componen determinan el intervalo de valores de pH que el RTIL es capaz de soportar²⁴. Reportes posteriores evidencian el efecto nivelador del ácido conjugado del anión que compone a los RTILs y el efecto que el aumento de su concentración provoca sobre la protonación de indicadores neutros, con el objetivo de evaluar la relación que existe entre la capacidad de solvatación del protón en los RTILs estudiados con respecto al agua, en términos del parámetro H_0 . Se encontró que RTILs compuestos por los mismos aniones, presentan valores semejantes de H_0 . Además, el catión no demostró ser un componente decisivo en las propiedades ácido – base del medio^{29,193}. Algunas anomalías encontradas en esta determinación fueron expuestas por Robert *et al.* y aclaradas en términos de equilibrios de heteroconjugación con los aniones¹⁹⁴.

Recientemente se han sintetizado RTILs con características ácido – base que son utilizados como amortiguadores de los niveles de acidez en disolventes orgánicos convencionales¹⁹⁵; sin embargo, no se ha trabajado con el caso contrario, en el que un soluto se añadiera a un RTIL para evaluar su capacidad amortiguadora y así permitir el control del nivel de acidez.

Otros reportes describen RTILs con propiedades ácido-base, en los que los sitios activos con características ácidas de Brønsted – Lowry (como grupos sulfato ácido, o acetato) fueron inmovilizados en el catión constituyente del RTIL²⁸. Otro caso interesante son los PRTILs que pueden definirse como el producto de una reacción ácido – base entre un ácido ionizable y una base neutra; en consecuencia, en estos RTILs se tienen parte de los reactivos iniciales en el IL, donde no todas las partículas están ionizadas¹⁹⁶. En esta familia de RTILs, el proceso de transferencia protónica es térmicamente reversible y en algunos casos es posible restaurar parcialmente al ácido y a la base originales en formas moleculares en estado gaseoso, a una $P=1$ atm¹⁹⁷. Sin embargo, no todos los PRTILs tienen la capacidad de ser destilados debido a que la barrera energética necesaria para lograr esta operación excede en ocasiones la estabilidad térmica del catión²⁶. En últimos ejemplos, los niveles de acidez podrían estar dados de acuerdo con la definición de un solvoácido, según la cual un soluto actúa como donador del catión característicos del disolvente, y de una solvobase, donde un soluto funciona como donador del anión del IL⁴⁷. Esta hipótesis parece ser correcta, pues se plantea la existencia de equilibrios de autoprotólisis en los RTIL que terminan definiendo la amplitud de sus “ventanas de pH ”¹⁹⁶.

Con respecto al estudio de analitos con propiedades ácido – base de Brønsted – Lowry, en años recientes se ha determinado el valor de la constante de acidez de una serie de aminas en RTILs, mediante el uso de electrodos de platino platinados (Pt-Pt). La determinación se basa en el corrimiento de la onda de electroreducción del protón libre cuando se añade al medio una base en cantidades conocidas. Los valores de pK_a reportados muestran incertidumbres de aproximadamente un 10%¹⁹⁸. No existen reportes en los que se utilice alguna de estas aminas como sistema amortiguador de los niveles de acidez en aras del control de la reactividad química. Hay diferentes sustancias cuya reactividad depende de los niveles de acidez en disolventes moleculares, que clásicamente han sido elegidas para estudiar cambios en los mecanismos de sus reacciones electroquímicas cuando se agregan un ácido o una base al medio de reacción¹⁹⁹. Cuando se ha analizado el comportamiento electroquímico de estos sustratos en RTILs, no se ha empleado amortiguamiento alguno de

las condiciones del medio, como se ha reportado para la 1,4-benzoquinona²⁰⁰ y su par conjugado, la 1,4-hidroquinona²⁰¹, entre otras²⁰².

Si bien el uso de transductores tales como el electrodo de vidrio para determinar los niveles de acidez en disolventes moleculares no es nuevo²⁰³⁻²⁰⁶, sí es un campo poco explorado en RTILs. Los electrodos de tungsteno son una alternativa exitosa para la determinación de los niveles de acidez en estos medios, donde las limitantes experimentales en tamaño y el empleo de un disolvente diferente al agua impiden el uso del electrodo combinado de vidrio para determinar el pH ²⁰⁷. Se ha reportado la optimización de la preparación de electrodos de tungsteno mediante la formación de una capa de óxidos insolubles (WO_3) en medio ácido o alcalino para su uso como sensores en la determinación de los niveles de acidez^{208,209}.

En este trabajo se desarrolla una metodología que permite describir la naturaleza de solutos con propiedades ácido – base de carácter nivelado y no nivelado en RTILs, con el fin de tener una idea de cómo conseguir medios de reacción con las propiedades de amortiguamiento que se pueden alcanzar en disolventes moleculares. Con esta información será posible plantear el estudio de cómo el amortiguamiento de los niveles de acidez puede modificar la electroquímica molecular de los sustratos en estos disolventes bajo condiciones de amortiguamiento de los niveles de acidez.

4.2 Sección experimental.

4.2.1 Reactivos.

El control de los niveles de acidez de Brönsted – Lowry se estudió en bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ($[C_2mim][NTf_2]$, Aldrich, $p \geq 98\%$), bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-propil-3-metilimidazolio ($[C_3mim][NTf_2]$, Iolitec, $p > 99\%$) y bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio ($[C_2mmim][NTf_2]$, Iolitec, $p > 99\%$) como ARTILs; mientras que la bis(trifluorometilsulfonil)imida de

1-etilimidazolio ($[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, Iolitec, $p > 98\%$) fue el único PRTIL en estudio (Figura 41). Se utilizó ácido bis(trifluorometilsulfonil)imidico (HNTf_2 , Aldrich, $p \geq 95\%$) y ácido trifluorometansulfónico anhidro (HOTf , Aldrich, $p \geq 99\%$) como agentes niveladores ácido – base. Para estudiar la afinidad del protón hacia ciertos sustratos orgánicos y así plantear la reactividad ácido – base se utilizó piridina como amina aromática (Pyr, Aldrich, $p \geq 99.8\%$), así como N,N-dimetiletilamina (DMEA, Aldrich, $p \geq 99\%$) y trietanolamina (TEA, Aldrich, $p \geq 99\%$) como aminas alifáticas. La estimación del nivel de acidez en los RTILs se hizo usando 2,4-dicloro-6-nitroanilina ($\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{NH}_2$, Aldrich, $p \geq 98\%$) y 4-nitroanilina ($(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, Merck, $p \geq 99\%$) para los ensayos espectrofotométricos, y azul de bromofenol (Merck, $p \geq 99\%$), 3-nitrofenol ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH}$, Merck, $p \geq 99\%$) y alizarina (Merck, $p \geq 99\%$) como indicadores visuales. Se utilizó un alambre de tungsteno con un diámetro de 1.0 mm (W^0 , Aldrich, $\geq 99.99\%$) para la preparación de los electrodos en estado sólido indicadores de los niveles de acidez. Para el mantenimiento de los REs se utilizó cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, Aldrich, $p > 98\%$), y como compuestos redox de referencia interna se usaron ferroceno ($\text{Fe}(\text{Cp})_2$, bis(ciclopentadienil)hierro(II), Aldrich, $p > 98\%$) y hexafluorofosfato de cobalticio (hexafluorofosfato de bis(ciclopentadienil)cobalto(III), $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$, Aldrich, $p > 98\%$). Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación posterior. Los RTILs fueron secados por 24 horas a 90°C antes de su uso. Se emplearon también agua ultrapura ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), dosificada de un sistema de agua Milli-Q Gradient, y acetona grado HPLC (J. T. Baker, $p \geq 99.5\%$). Se utilizó nitrógeno 4.8 (N_2 , Praxair, $p \geq 99.998\%$) para ejecutar las mediciones bajo una atmósfera controlada.

Para los ensayos en disolución acuosa se utilizaron ácido sulfúrico (H_2SO_4 , J. T. Baker, $p \geq 97.8\%$), hidróxido de sodio (NaOH , J. T. Baker, $p \geq 99.9\%$) y sulfato de potasio (K_2SO_4 , J. T. Baker, $p \geq 99.99\%$) para preparar las disoluciones de anodización de los electrodos indicadores de W^0 . También se emplearon ácido hexacloroplatínico(IV) hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, $p \geq 99.9\%$) y acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, $p \geq 99.5\%$) para preparar los electrodos de Pt-Pt.

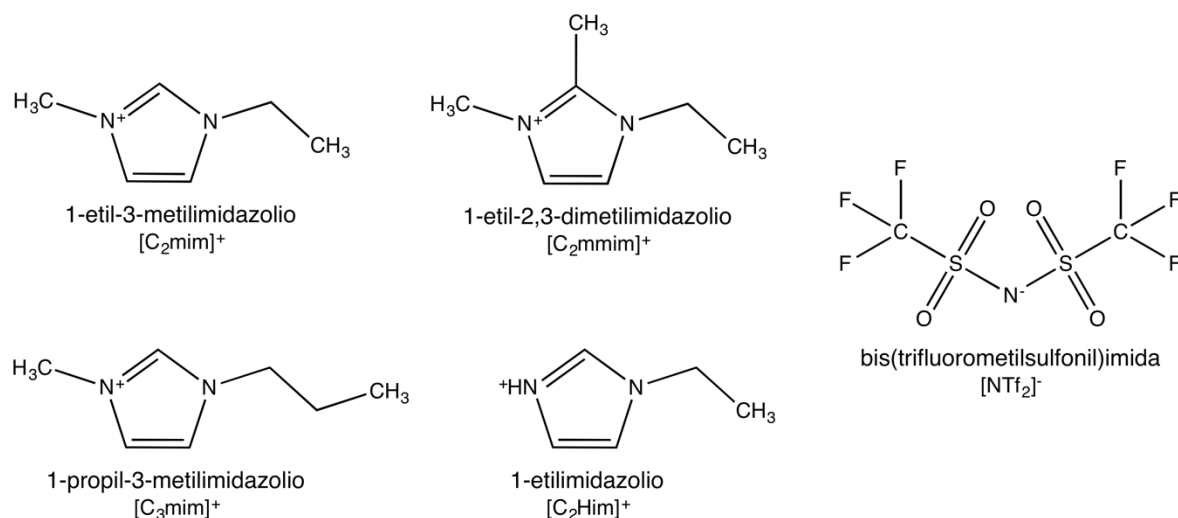


Figura 41. Iones que componen a los RTILs usados en este apartado.

4.2.2 Instrumentos.

Se utilizó un bipotenciostato (modelo 920C, CH Instruments, Austin, TX) para los experimentos electroquímicos, usando una configuración de celda de tres electrodos. Se usaron como electrodos de trabajo (WE) un electrodo de oro (Au, CH Instruments, 2.0 mm de diámetro), o bien, un electrodo de platino (Pt, CH Instruments, 2.0 mm de diámetro), y como contraelectrodo (CE) se empleó un alambre de platino doblado en forma de espiral. Los electrodos de trabajo se pulieron primero con alúmina en polvo (Buehler) con un tamaño de partícula de 0.3 μm , y posteriormente con alúmina en polvo (Buehler) 0.05 μm sobre un microcloth limpio (Buehler), y finalmente fueron lavados con agua desionizada ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) en un baño ultrasónico, de manera separada por 10 minutos. Se utilizó un espectrofotómetro UV – visible (modelo USB4000, Ocean Optics, Dunedin, FL, USA) para obtener los espectros de absorción en el UV – visible, usando celdas de cuarzo (PGC Scientifics, 1.0 cm de paso óptico).

Tanto los electrodos, como las celdas fueron lavados con agua y enjuagados con acetona, dejándolos reposar bajo un flujo de N₂ seco a temperatura ambiente, que fue previamente conducido hacia dos trampas de humedad conectadas en serie, llenas gel de sílice azul empleado como agente desecante. Todas las masas se midieron usando una balanza Mettler XP105DR (± 0.01 mg).

4.2.3 Descripción y preparación de electrodos indicadores a base de W⁰/WO_{3(s)} para determinar los niveles de acidez en RTILs.

Se prepararon cinco electrodos de tungsteno para su uso como sensores en estado sólido para evaluar los niveles de acidez en RTILs. Para ello, se cortaron barras de tungsteno ($\rho=99.99\%$) en tramos de 5 cm de longitud, los que posteriormente fueron limados y pulidos por separado con alúmina en polvo sobre un microcloth limpio con agua y acetona hasta obtener una superficie libre de impurezas, utilizando los siguientes tamaños de partícula: 1.0 μm , 0.3 μm y 0.05 μm (Buehler). La conexión eléctrica se aseguró soldando una terminal de bronce a los alambres de tungsteno, colocándoles un recubrimiento coaxial. Estos alambres fueron introducidos en tubos de teflón de aproximadamente 10 cm y sellados con resina epóxica químicamente inerte.

En la Figura 42 se muestra una esquematización del montaje final de los electrodos indicadores, donde se aprecia que la superficie de tungsteno en contacto con la disolución es un botón de aproximadamente 1.1 cm². Para obtener la capa de óxidos de tungsteno, se efectuó la anodización por electrólisis de dos electrodos en medio ácido de 2.0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ en una celda de tres electrodos, constituida por el electrodo de tungsteno (WE), un alambre de platino (CE) y un RE comercial del tipo Ag⁰|AgCl_(s)²¹⁰. Otros dos electrodos fueron preparados, por separado, en medio alcalino de 0.1 mol L⁻¹ de NaOH en presencia de K₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ usando una celda similar²⁰⁸. Los valores de potencial o de densidad de corriente óptimos para la anodización fueron elegidos gracias a ensayos previos donde se verificó la formación de la especie WO₃ (y no la de la especie soluble WO₄²⁻) a valores de potencial deliberadamente oxidantes²⁰⁹. Se preparó un electrodo adicional en el que no se realizó tratamiento alguno de pulido ni de anodización.

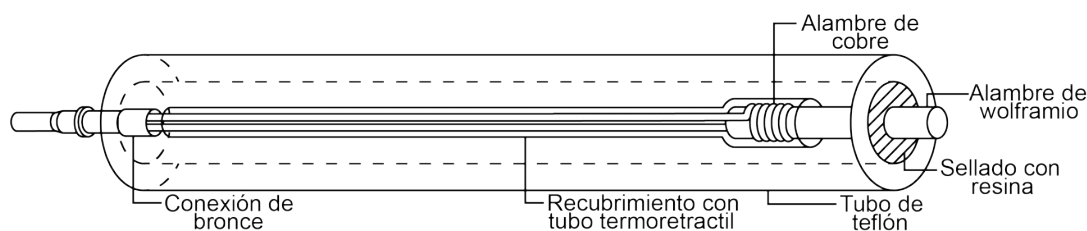


Figura 42. Representación esquemática de la construcción de los electrodos indicadores en estado sólido para determinar los niveles de acidez en RTILs.

4.2.4 Preparación de electrodos Pt-Pt.

Se utilizaron electrodos de platino platinado (Pt-Pt) de reciente preparación para obtener una interfase reversible al sistema electroquímico H_2/H^+ en los RTILs. La superficie de un electrodo de disco de Pt se modificó con un recubrimiento electroquímico de platino a partir de la electrorreducción controlada por CA ($t_{pol} = 30$ s y $E_{pol} = -2.00$ V vs. $Ag^0/AgCl_{(s)}$) de una disolución acuosa 58 mmol L^{-1} de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ en presencia de 1 mmol L^{-1} de $Pb(CH_3COO)_2$.

4.2.5 Mediciones espectrofotométricas.

Se determinaron los espectros de absorción de las disoluciones en intervalos de muestreo de 0.2 nm en longitudes de onda de $270 \text{ nm} < \lambda < 770 \text{ nm}$. Los espectros presentados son el resultado del promedio de 20 barridos. Se obtuvo una primera serie de espectros denominados como Serie B obtenida a partir de adiciones progresivas de disoluciones estándar de $HNTf_2$ o $HOTf$ preparada en cada RTIL, a una masa no mayor de 2.25 g de cada IL. Cada espectro de la Serie B fue corregido por el ajuste ordinario asociado al disolvente puro. Posteriormente se obtuvo la Serie C, que consiste en disoluciones de un indicador ácido – base apropiado (In) en cada RTIL a las que se realizan adiciones consecutivas de la

disolución estándar de HNTf₂ o HOTf preparada en cada RTIL, a fin de modificar los niveles de acidez en el RTIL y llevar al indicador desde su forma neutra hasta su forma protonada, HIn⁺ casi en su totalidad. Cada espectro de la Serie C fue corregido por el ajuste ordinario asociado a aquella disolución de la Serie B que tuviera exactamente la misma concentración de HNTf₂ o HOTf. Este proceso precisa que las disoluciones de cada serie estén preparadas con las mismas concentraciones de agente acidificante, lo que requiere extremar cuidados ante posibles contaminaciones por agua, gases u otras partículas, por los que las mezclas resultantes se agitaron bajo atmósfera de nitrógeno hasta que sólo fue visible una sola fase, y el contenido de agua fue monitoreado periódicamente usando el método propuesto por nuestro grupo ¹. Para preparar las disoluciones descritas en cada RTIL se usó una jeringa de 10 µL de vidrio (Hamilton, EE.UU.) para tomar los volúmenes apropiados que fueron añadidos a cada líquido iónico. La jeringa se lavó varias veces con metanol y acetona y se secó bajo vacío antes y después de cada adición.

Por otro lado, también se efectuaron valoraciones volumétricas con monitoreo espectrofotométrico del valor del volumen al punto final de valoración (llamadas en lo sucesivo simplemente como titulaciones) de bases nitrogenadas (Pyr y DEMA) con adiciones HOTf o HNTf₂, con el fin de comparar los valores de volumen a los puntos de equivalencia con aquellos obtenidos por los ensayos potenciométricos.

4.2.6 Mediciones electroquímicas.

Se determinó el OCP de los WE de W⁰|WO_{3(s)} en intervalos de muestreo de 0.2 s durante 600 s en una celda de tres electrodos, empleando un RE conveniente, tanto con agitación continua como sin ella, en los medios de reacción. En disolución acuosa se usaron amortiguadores ácido – base con valores de *pH* 1.03 (disolución de H₂SO₄), 4.87 (mezcla de ácido cítrico, NaOH y HCl), 7.76 (mezcla de NaH₂PO₄ y Na₂HPO₄), 9.59 (mezcla de ácido bórico, KCl y NaOH) y 12.67 (disolución de NaOH). Los valores de *pH* de estas disoluciones fueron determinados mediante titulaciones con un electrodo combinado de vidrio y

disoluciones estandarizadas. En los RTILs, se utilizaron disoluciones de HOTf como agente acidificante. Los valores de concentración usados fueron los mismos que los empleados en las mediciones espectrofotométricas. Cada adquisición se realizó por triplicado.

En los RTILs se efectuaron valoraciones volumétricas con monitoreo potenciométrico del valor del volumen al punto final (llamadas en lo sucesivo simplemente como titulaciones) de bases nitrogenadas (Pyr y DEMA) con adiciones de un ácido conveniente. Los datos obtenidos fueron sujetos a la metodología sugerida por Gran *et al.*¹⁴¹⁻¹⁴⁵ para construir funciones específicas para cada operación analítica, válidas para antes y después del punto de equivalencia, durante la valoración de Pyr o DEMA con adiciones de HOTf o HNTf₂, usando en cada caso un electrodo indicador W⁰|WO_{3(s)}, para obtener el parámetro pX a lo largo del avance de la operación analítica. La posterior manipulación de las funciones obtenidas permitió extraer el valor de la constante de disociación ácida, K_a , de los sistemas HPyr⁺/Pyr y HDMEA⁺/DEMA en los RTILs.

Los valores de pK_a de los pares HPyr⁺/Pyr, HDMEA⁺/DEMA y HTEA⁺/TEA fueron evaluados mediante CV de acuerdo al método planteado por Kanzaki *et al.*¹⁹⁶ y Millán *et al.*¹⁹⁸, que precisa la preparación de un electrodo de trabajo de Pt-Pt que sea reversible al sistema electroquímico H₂/H⁺. El electrodo recién preparado y seco fue sumergido en una disolución que contiene una concentración de HNTf₂ o HOTf determinada, y posteriormente se hicieron adiciones con una micropipeta (Eppendorf, EE.UU.) de una cantidad de sustancia conocida de las bases propuestas. Entre cada adición se obtuvieron los CV a las siguientes velocidades de barrido catódico en V s⁻¹: 0.010, 0.025, 0.050, 0.100, 0.150, 0.200, 0.500. En cada uno de los ensayos se compensó el 95% de la resistencia eléctrica de la disolución como caída óhmica, estimando los valores de dicha resistencia por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) sobre el OCP.

4.3 Resultados y discusión.

4.3.1 Determinación de agentes niveladores ácido – base y evaluación del nivel de acidez de Brönsted – Lowry en RTILs.

En la Figura 43A, se muestra el espectro de absorción UV – visible de las disoluciones de la Serie B. Se observa que, a medida que se añade el agente acidificante, en este caso HOTf, se presenta un incremento en la absorbancia con un máximo en $\lambda=312.9$ nm. La absorbancia de esta banda sigue una relación lineal con la concentración total de HOTf, de acuerdo a la ley de Lambert - Beer – Bouguer²¹¹, lo que sugiere que la especie HOTf se comporta como un electrolito verdadero en $[C_2mim][NTf_2]$; de otra manera, la relación estaría condicionada al efecto de disociación libre del ácido por efecto de su pK_a ^{43,44}, de existir este último. Anteriormente se había observado este efecto, pero se atribuyó al indicador empleado y no al agente acidificante adicionado al RTIL¹⁹³. Este fenómeno se observó en todos los ARTILs analizados, y no se detectaron diferencias significativas entre aquellos espectros de la Serie B preparados a partir de una estándar de HNTf₂ o HOTf.

Todos los RTILs analizados contienen al anión bis(trifluorometilsulfonil)imida, que junto con su ácido conjugado, tienen un $pK_a(HNTf_2/NTf_2^-)_{(H_2O)} = -4.00$. Para evaluar el posible efecto nivelador de HNTf₂ y HOTf en los RTILs bajo estudio (Figura 41), se eligió el indicador 2,4-dicloro-6-nitroanilina ($pK_a(HIn^+/In)_{(H_2O)} = -3.32$) que tiene un valor de pK_a ligeramente superior al del par HNTf₂/NTf₂⁻ ($pK_a(HNTf_2/NTf_2^-)_{(H_2O)} = -4.00$), que se cree responsable de nivelar la escala de acidez en cero en los RTILs en estudio. Se trabajó a una concentración de indicador lo suficientemente diluida ($C = 2.8 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) para que los coeficientes de actividad fueran cercanos a la unidad, $\gamma \rightarrow 1$ ⁴³. Este indicador pertenece a una familia de nitroanilinas sustituidas en las que la forma protonada y neutra tienen estructuras químicas similares y en consecuencia se podría suponer que los coeficientes de actividad en el RTIL ($\gamma_{i(RTIL)}$) y los coeficientes de transferencia de actividad del agua al IL ($\Gamma_{i(H_2O \rightarrow RTIL)}$) pudieran ser los mismos^{193,194}.

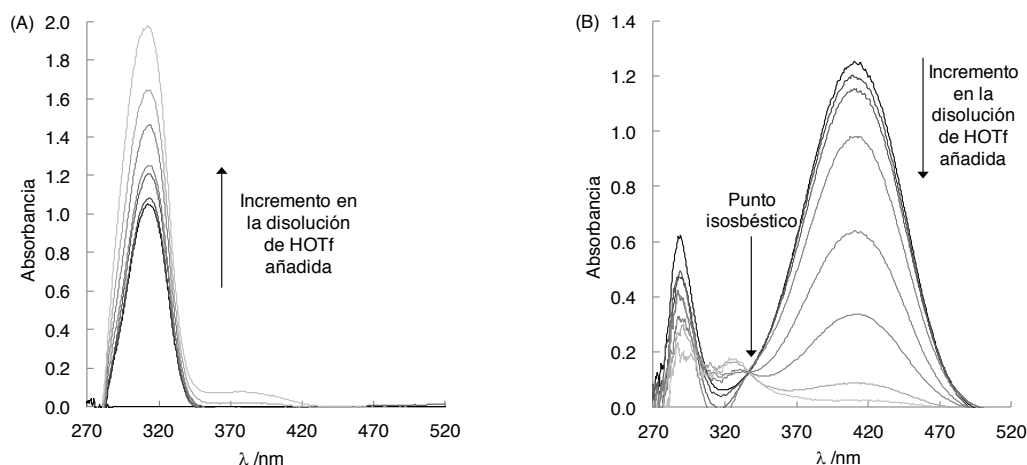


Figura 43. (A) Espectros de absorción UV – visible para una serie de disoluciones de HOTf en [C₂mim][NTf₂] con concentraciones desde $6.14 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ hasta $7.81 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Espectros de absorción UV – visible para una serie de disoluciones de 2,4-dicloro-6-nitroanilina en presencia HOTf en [C₂mim][NTf₂] con concentraciones desde $7.36 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ hasta $8.16 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. El RTIL, celda e instrumentos de medición electroquímica fueron secados a 90 °C durante 24 h en un horno.

Se evaluó el grado de protonación del indicador, In, en presencia creciente de alguno de los agentes ácidos que se proponen, como muestra la Figura 43B para la [C₂mim][NTf₂] usando HOTf como agente acidificante, donde se observa un incremento en la absorbancia de la especie HIn⁺ en $\lambda=325.7 \text{ nm}$, a expensas del decremento en la absorbancia de la especie In en $\lambda=409.3 \text{ nm}$ a medida que se agregó HOTf. En este caso la transferencia prótica se encuentra favorecida toda vez que $pK_a(\text{HIn}^+/\text{In})_{(\text{H}_2\text{O})} > pK_a(\text{HNTf}_2/\text{NTf}_2^-)_{(\text{H}_2\text{O})}$ ^{26,43,44,47}.

Se observa la existencia un punto isosbético en $\lambda=336.2 \text{ nm}$, que es semejante al reportado anteriormente para un PRTIL, [HNEt₃][NTf₂]¹⁹⁴. La determinación espectrofotométrica de un punto isosbético de un analito con propiedades ácido-base, permite garantizar que la especiación del analito está dada únicamente por los valores de las abundancias relativas del donador y del aceptor, ϕ_{HIn} y ϕ_{In} , que se modifican de acuerdo a la concentración de HOTf añadido. Además, la obtención del punto isosbético (aquél valor de longitud de onda en el que el analito presenta un mismo valor de absorbancia, independientemente de su especiación) es el producto de la destreza y cuidado proporcionado durante la preparación y medición de las disoluciones empleadas en el conjunto de espectros presentados²¹².

Se presentó el mismo fenómeno en todos los ARTILs estudiados y no hubo distinción entre el conjunto de espectros de la Serie C obtenidos usando HOTf o HNTf₂ como agentes acidificantes. Se observó que la disolución del indicador totalmente protonado presenta una disminución en la absorbancia de la HIn⁺ cuando se agrega agua en cantidades controladas. El agua es una base más fuerte que la especie In en IL y su interacción con el protón es más fuerte que la que se presenta con la especie NTf₂⁻. En la Figura 44A se muestran los espectros de absorción obtenidos en [C₂Him][NTf₂] ante adiciones de HOTf (Serie B), donde el espectro asociado al disolvente puro presenta un máximo de absorbancia en $\lambda=312.9$ nm, que coincide con el valor máximo encontrado en ARTILs cuando se han colocado las primeras adiciones de HOTf o HNTf₂. Se observa un máximo local en $\lambda=389.0$ nm que bien puede deberse a contaminaciones por humedad que son indiscutiblemente más factibles en este IL de características hidrofílicas; sin embargo, el ajuste ordinario en los espectros de la Serie C corrige este problema.

En la Figura 44B se observa el conjunto de espectros de la 2,4-dicloro-6-nitroanilina ($pK_a(HIn^+/In)_{(H_2O)} = -3.32$) en [C₂Him][NTf₂] usando HOTf como agente acidificante, donde se obtienen dos puntos isobésticos. El primero de ellos se presenta en la misma longitud de onda que el observado en ARTILs, en $\lambda=336.2$ nm, mientras que el segundo, únicamente visible en este PRTIL, aparece a $\lambda=489.7$ nm. Los espectros del indicador difieren ligeramente de los obtenidos en ARTILs; sin embargo, no se observaron diferencias al emplear HOTf o HNTf₂ como agentes acidificantes.

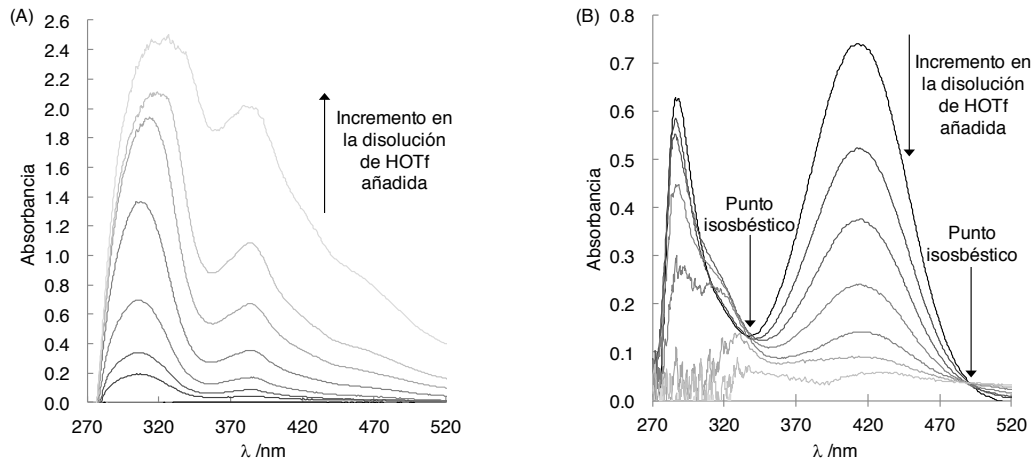


Figura 44. (A) Espectros de absorción UV – visible para una serie de disoluciones de HOTf en $[C_2Him][NTf_2]$ con concentraciones desde $1.58 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ hasta 1.01 mol L^{-1} . (B) Espectros de absorción UV – visible para una serie de disoluciones de 2,4-dicloro-6-nitroanilina en presencia HOTf en $[C_2mim][NTf_2]$ con concentraciones desde $1.42 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ hasta $9.72 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. El RTIL, celda e instrumentos de medición electroquímica fueron secados a 90°C durante 24 h en un horno.

La Ecuación 32 se deduce a partir de la expresión de la ley de acción de masas del K_a del par HIn^+/In , el balance de materia para el indicador en donde únicamente participan las especies HIn^+ e In , y las expresiones de la ley de Lambert - Beer – Bouguer para (A) una disolución del indicador en su forma totalmente protonada, (B) una disolución del indicador en su forma neutra y (C) una disolución en donde el indicador se encuentre especiado en ambas formas de acuerdo al parámetro operacional pH. En esta relación, el $pK_{a(RTIL)}$ corresponde al par HIn^+/In , A_{HIn^+} es la absorbancia de la disolución (A), A_{In} es la absorbancia de la disolución (B) y A_i es la absorbancia de la disolución (C) cuando el pH tiene algún valor en cuestión ²¹³.

Ecuación 32

$$pH = pK_{a(RTIL)} + \log\left(\frac{[In]}{[HIn^+]}\right) = pK_{a(RTIL)} + \log\left(\frac{A_{HIn^+} - A_i}{A_i - A_{In}}\right)$$

La Ecuación 32 está definida en términos de absorbancia. Para la disolución (A), la absorbancia depende únicamente de la $[HIn^+]$, que en las condiciones de análisis tiene un valor que tiende a C_0 , como indica la Ecuación 33.

Ecuación 33

$$A_{HIn^+} = l\varepsilon_{HIn^+}C_0$$

Se tiene una situación similar para la disolución (B), según la Ecuación 34.

Ecuación 34

$$A_{In} = l\varepsilon_{In}C_0$$

Mientras que en la disolución (C), la absorbancia depende tanto de $[HIn^+]$ como de $[In]$, por lo que la expresión total contempla la aditividad de las absorbancias de las especies químicas individuales, de acuerdo a la Ecuación 35.

Ecuación 35

$$A_i = l\varepsilon_{HIn^+}[HIn^+] + l\varepsilon_{In}[In]$$

Las últimas tres expresiones deben ser evaluadas al mismo valor de λ para ser válidas.

En la Figura 45 se presentan las rectas del pH en función del logaritmo del cociente de las absorbancias del espectro según la Ecuación 32, preferentemente obtenidas a la longitud de onda de máxima absorción de la base, la especie In , en $\lambda=409.3$ nm, donde sus valores de absorbancia se encuentran mayormente resueltos. La ordenada al origen de dichas rectas representa el valor del pK_a de la 2,4-dicloro-6-nitroanilina en los RTILs en estudio. El valor de pH se asignó únicamente como parámetro operacional y se determinó por medio de una medición potenciométrica (en una celda previamente calibrada, como se informa más adelante en la página 155), empleando un WE: $W^0 | WO_{3(s)}$, RE: $Ag^0 | AgCl_{(s)} | [C_2mim]Cl$ (RTIL), $C = 0.0100$ mol L^{-1} || $[C_2mim]Cl$ (RTIL), $C = 0.0100$ mol L^{-1} || y AE: Pt^0 . El valor del pH encontrado fue igual a aquél determinado por medio del cálculo de la masa de HOTf adicionada considerando su disociación como ácido nivelado y corresponde también al cologaritmo de la concentración total de agente acidificante encontrado por titulación volumétrica de alícuotas del RTIL en disolución acuosa (resultados no mostrados). Los valores de $pK_{a(RTIL)}$ de la 2,4-dicloro-6-nitroanilina se reportan en la Tabla 26, donde se observa que en $[C_2mmim][NTf_2]$ el valor del pK_a es ligeramente superior, debido posiblemente a que en este IL se presentan interacciones supramoleculares más débiles

entre los solutos y los iones que componen a este RTIL, debido a la metilación sobre C2¹⁵², lo que provocaría que la especie HIn^+ fuera ligeramente más básica (más estable) en este IL que en el resto.

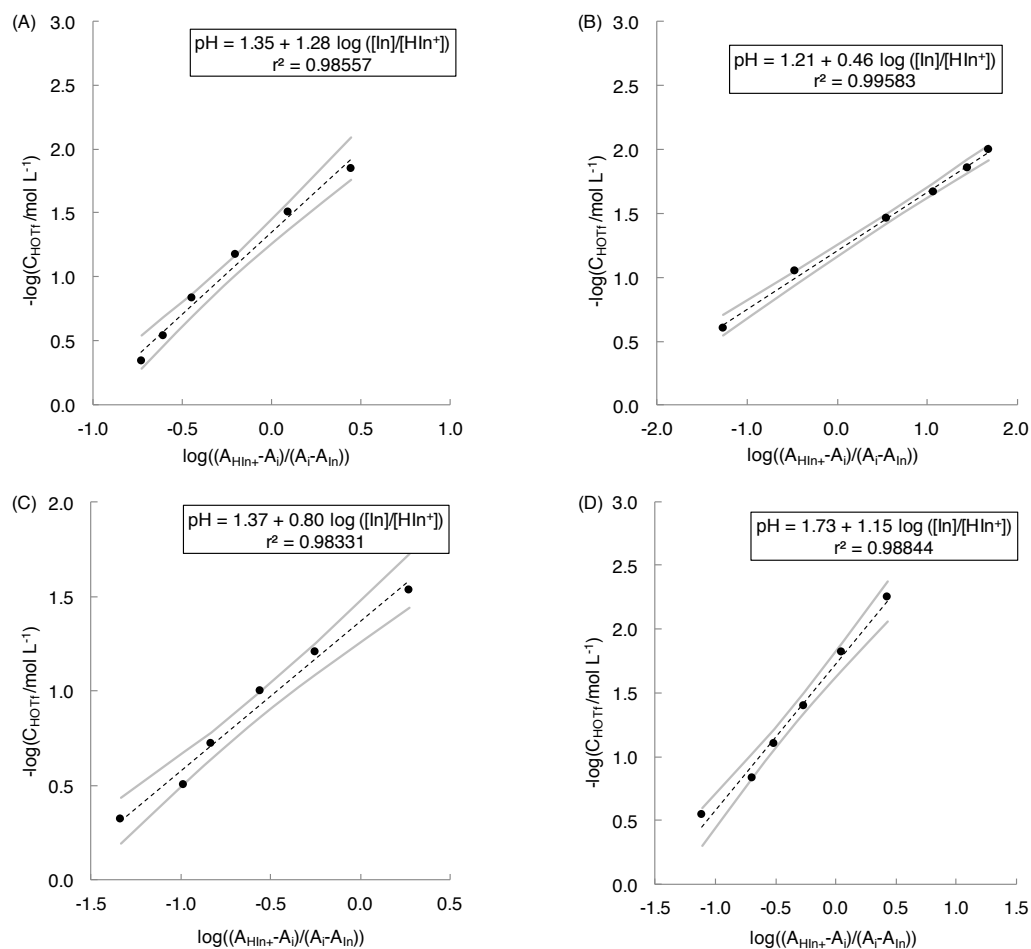


Figura 45. Representación de la ecuación de Henderson–Hasselbalch para el par HIn^+/In en (A) $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, (B) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, (C) $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y (D) $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$, en términos de la medida de absorbancia durante la determinación de una serie de espectros de disoluciones de 2,4-dicloro-6-nitroanilina en presencia de diferentes concentraciones de HOTf añadido.

El nivel de acidez de Brönsted – Lowry fue evaluado en los RTILs mediante la función de acidez de Hammett²¹⁴⁻²¹⁶, definida en la Ecuación 36:

Ecuación 36

$$H_0 = (pK_{a(\text{H}_2\text{O})})_{I=0} + \log\left(\frac{[\text{In}]_{(\text{RTIL})}}{[\text{HIn}]_{(\text{RTIL})}}\right)$$

O bien, mediante su forma equivalente escrita en términos del cociente de concentraciones relativas de In y HIn⁺ para una disolución en la que se satisfaga que $C = [In]_{(RTIL)} + [HIn^+]_{(RTIL)}$, donde X es la fracción molar de la base:

$$H_0 = (pK_{a(H_2O)})_{I=0} + \log\left(\frac{X}{(1-X)}\right)$$

Ecuación 37

Se sustituye la actividad de la i-ésima especie por el producto de su coeficiente de actividad en agua por su concentración molar efectiva, $a_{i(H_2O)} = \gamma_{i(H_2O)}[i]_{(H_2O)}$, para reescribir la Ecuación 36 de la siguiente manera:

$$H_0 = -\log\left(\frac{\gamma_{In(H_2O)}\gamma_{H^+(H_2O)}}{\gamma_{HIn^+(H_2O)}} \times \frac{[In]_{(H_2O)}[H^+]_{(H_2O)}}{[HIn^+]_{(H_2O)}}\right) + \log\left(\frac{[In]_{(RTIL)}}{[HIn]_{(RTIL)}}\right)$$

Ecuación 38

Con base en la definición de coeficientes de transferencia de actividad del agua al RTIL de la i-ésima especie, $\Gamma_{i(H_2O \rightarrow RTIL)}$ ^{47,192}, la Ecuación 38 puede ser descrita como:

$$H_0 = -\log(a_{H^+(H_2O)}) - \log\left(\frac{\gamma_{In(RTIL)}}{\gamma_{HIn^+(RTIL)}}\right) - \log\left(\frac{\Gamma_{In(H_2O \rightarrow RTIL)}}{\Gamma_{HIn^+(H_2O \rightarrow RTIL)}}\right)$$

Ecuación 39

Donde $a_{H^+(H_2O)}$ es la actividad del protón solvatado en agua y los otros símbolos tienen su significado usual. Finalmente, sustituyendo la expresión $a_{H^+(H_2O)} = \Gamma_{i(H_2O \rightarrow RTIL)} a_{H^+(RTIL)}$, en la Ecuación 39 se llega a:

$$H_0 = -\log(\Gamma_{H^+(H_2O \rightarrow RTIL)}) - \log([H^+]_{RTIL}) - \log(\gamma_{H^+(RTIL)}) - \log\left(\frac{\gamma_{In(RTIL)}}{\gamma_{HIn^+(RTIL)}}\right) - \log\left(\frac{\Gamma_{In(H_2O \rightarrow RTIL)}}{\Gamma_{HIn^+(H_2O \rightarrow RTIL)}}\right)$$

Ecuación 40

La Ecuación 40 permite relacionar el parámetro de acidez de Hammett, H_0 , con el cologaritmo de la concentración de H^+ en el IL dada por la concentración de un agente nivelante, en este caso, HOTf o HNTf₂. Cuando la $C_{H^+} = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$, se presenta la igualdad planteada en la Ecuación 41, toda vez que el indicador está suficientemente diluido para que $\gamma_{In(RTIL)} = \gamma_{HIn^+(RTIL)} = 1$ y éste no presenta cambios estructurales significativos cuando pasa de su forma neutra a su forma protonada, y entonces $\Gamma_{In(H_2O \rightarrow RTIL)} = \Gamma_{HIn^+(H_2O \rightarrow RTIL)}$ ^{193,194}.

Ecuación 41

$$H_0^0 = -\log(\Gamma_{H^+(H_2O \rightarrow RTIL)})$$

El parámetro H_0 fue determinado mediante el cálculo del valor de X , definido en la Ecuación 37, siguiendo las recomendaciones de Robert *et al.*¹⁹⁴. Se llevó a cabo un ajuste de los espectros de la Serie C con la herramienta Solver de MS Excel^{147,194}, de acuerdo a la Ecuación 42, donde A es el espectro de la especie totalmente protonada, HIn^+ ; B es el espectro de la especie totalmente desprotonada, In ; y C es el espectro medido experimentalmente. El valor de X se determinó iterando a partir de un valor inicial hasta que la suma de errores al cuadrado entre el Espectro C experimental y el Espectro Z calculado fuera mínima.

Ecuación 42

$$A \times (1 - X) + B \times X = Z$$

En la Figura 46 se presentan las funciones de acidez de Hammett, en términos de H_0 vs. $\log(C_{HOTf}/\text{mol L}^{-1})$, para los RTILs en estudio, junto con los límites de confianza de sus respectivas regresiones lineales en los que los valores de las pendientes tienden a la unidad. Los valores de H_0^0 obtenidos son similares a aquellos descritos para RTILs basados en el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida usando 2,4-dinitroanilina ($pK_a(HIn^+/In)_{(H_2O)} = -4.53$)¹⁹³ o 2,4-dicloro-6-nitroanilina ($pK_a(HIn^+/In)_{(H_2O)} = -3.32$)¹⁹⁴ como indicadores. No se observaron diferencias significativas entre aquellos ensayos en los que utilizó HNTf₂ o HOTf como agentes acidificantes. Como se resumen en la Tabla 26, se encontraron prácticamente los mismos valores de H_0^0 para los RTILs en estudio, empleando HOTf como agente

acidificante, lo que sugiere que todos tienen la misma capacidad de solvatación hacia el protón con respecto al agua sin distinción entre ARTILs y el PRTIL, lo cual es razonable ya que la denominación “prótico” no atiende a la capacidad de los IL a solvatar el protón, sino a la de actuar como posibles donadores de esta partícula. En este sentido, parece que la acidez de los RTILs en estudio está determinada por la basicidad del anión que los compone²⁵, y he ahí el porqué, a pesar que todos los RTILs en estudio tienen diferentes cationes, el enlace C2-H en [C₂mim][NTf₂] y [C₃mim][NTf₂] no tiene un efecto importante sobre la acidez del disolvente, debido al elevado valor del pK_a de este enlace ($pK_a([C_2mim]^+/[C_2mim]^\pm)_{(H_2O)} = 23.0$)²¹⁷. Por otro lado, mediciones por ¹H-NMR revelan que el protón del enlace N3-H presente en el catión [C₂Him]⁺ no puede ser considerado como un ácido de Brønsted – Lowry debido a su gran afinidad por el anillo imidazolio²¹⁸. En los RTILs estudiados, el [NTf₂]⁻ es un anión poco coordinante, por lo que el protón estará débilmente solvatado. Esta afirmación es congruente con los valores encontrados de $\log \Gamma_{H(H_2O \rightarrow RTIL)}$, que son mayores que cero, indicando que el protón está más fuertemente solvatado en agua que en el IL, y en consecuencia la actividad del protón en agua sería mayor que la actividad del protón en el IL para un mismo valor de concentración^{47,192}.

Tanto en [C₃mim][NTf₂] como en [C₂Him][NTf₂] se encontraron los mismos valores de H_0^0 y los mismos valores de $pK_a(HIn^+/In)_{(RTIL)}$ para el par 2,4-dicloro-6-nitroanilinio/2,4-dicloro-6-nitroanilina. En consecuencia, se presenta la misma afinidad en ambos IL para solvatar el protón proveniente de un soluto. En [C₂mim][NTf₂] se encontró un valor de H_0^0 ligeramente superior (un $\Gamma_{H(H_2O \rightarrow RTIL)}$ menor), lo que indica que en este RTIL se tiene una mayor afinidad hacia el protón, provocando que el valor del $pK_a(HIn^+/In)_{([C_2mim][NTf_2])}$ del indicador sea ligeramente inferior en este disolvente, favoreciendo su disociación. En contraste, en [C₂mmim][NTf₂] el valor de H_0^0 es menor (un $\Gamma_{H(H_2O \rightarrow RTIL)}$ menor) y en consecuencia este RTIL tiene una menor afinidad por el protón, y así el $pK_a(HIn^+/In)_{([C_2mmim][NTf_2])}$ del indicador es mayor, estabilizando el ácido conjugado mediante la disminución de su disociación en este disolvente.

Se encontró que empleando HNTf₂ en [C₂mim][NTf₂] y [C₂Him][NTf₂], se obtuvieron resultados equivalentes en todos los parámetros, lo que permite concluir que tanto este ácido como el HOTf son sustancias que actúan como agentes nivelados en estos RTILs.

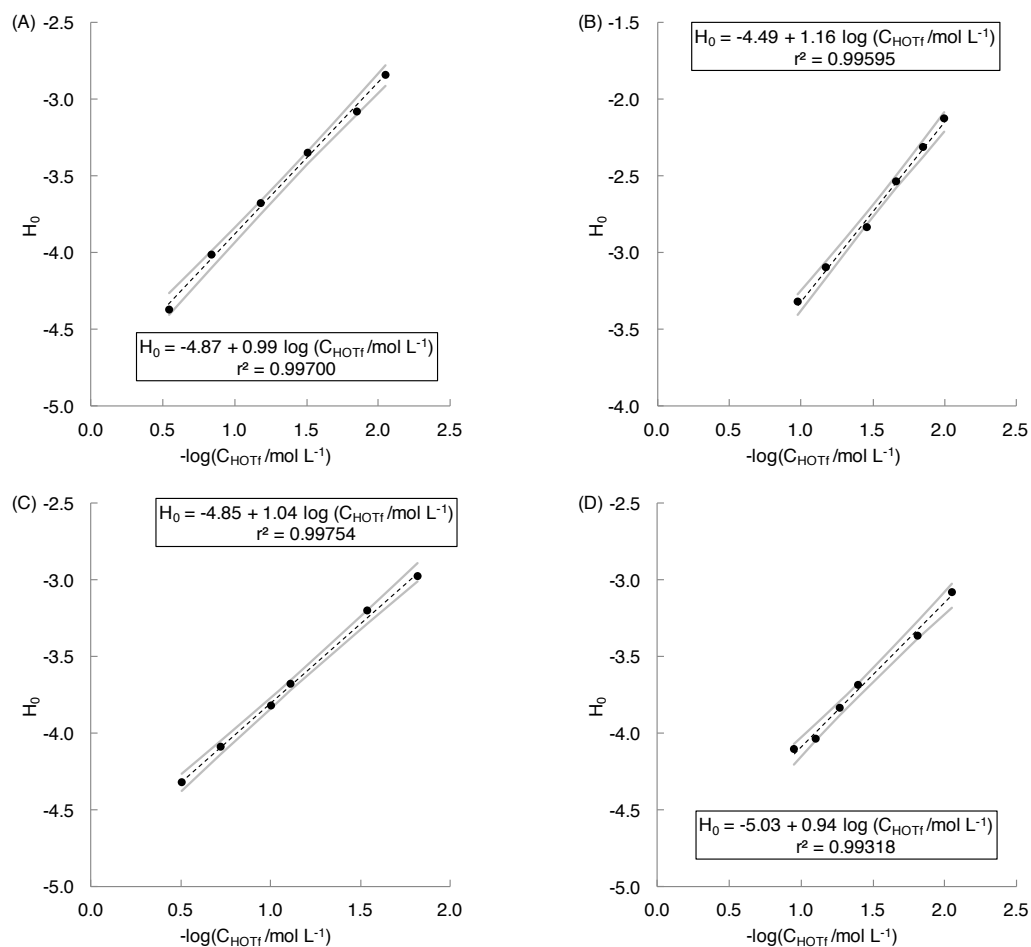


Figura 46. Función de acidez de Hammett para (A) [C₂Him][NTf₂], (B) [C₂mim][NTf₂], (C) [C₃mim][NTf₂] y (D) [C₂mmim][NTf₂], usando 2,4-dicloro-6-nitroanilina como indicador ($pK_a(\text{HIn}^+/\text{In})_{(\text{H}_2\text{O})} = -3.32$) usando HOTf como agente acidificante.

Los valores de H_0^0 enlistados en la Tabla 26 permiten determinar el valor de $\log \Gamma_{H(H_2O \rightarrow RTIL)}$ mediante la Ecuación 41. Con base en la definición de coeficiente de transferencia de actividad del agua al IL se puede deducir fácilmente la Ecuación 43, para correlacionar escalas de acidez entre RTILs y agua ⁴⁷.

Ecuación 43

$$pH_{(RTIL)} = \log(\Gamma_{H^+(H_2O \rightarrow RTIL)}) + pH_{(H_2O)}$$

En condiciones estándar, esta relación permitiría correlacionar constantes de acidez entre disolventes. En la Tabla 26 se muestran los valores del $pK_a(HIn^+/In)_{(RTIL)}$ para el par 2,4-dicloro-6-nitroanilinio/2,4-dicloro-6-nitroanilina (HIn^+/In), calculados con ayuda de la relación anterior. Se observan diferencias minúsculas entre dicho cálculo y el valor de $pK_a(HIn^+/In)_{(RTIL)}$ encontrado experimentalmente mediante mediciones espectrofotométricas.

Tabla 26. Acidez de Hammett y coeficientes de transferencia de actividad del agua al IL para los diferentes RTILs en estudio.

Parámetro ^a	[C ₂ Him][NTf ₂]	[C ₂ mim][NTf ₂]	[C ₃ mim][NTf ₂]	[C ₂ mmim][NTf ₂]
$H_0^0 = -\log \Gamma_{H(H_2O \rightarrow RTIL)}$	-4.87 ± 0.10	-4.49 ± 0.16	-4.85 ± 0.09	-5.03 ± 0.16
$pK_a(HIn^+/In)_{(RTIL)}$ experimental	1.35 ± 0.04	1.21 ± 0.02	1.37 ± 0.04	1.73 ± 0.04
$pK_a(HIn^+/In)_{(RTIL)}$ estimado	1.55	1.17	1.53	1.71
$\Delta pK_{a(RTIL)}$ ^b	+ 0.20	- 0.04	+ 0.16	- 0.02

^a Se consideró que $pK_a(HIn^+/In)_{(H_2O)} = -3.32$ para el par 2,4-dicloro-6-nitroanilinio/2,4-dicloro-6-nitroanilina (HIn^+/In).

^b $\Delta pK_{a(RTIL)} = (pK_a(HIn^+/In)_{(RTIL)} \text{ estimado}) - (pK_a(HIn^+/In)_{(RTIL)} \text{ experimental})$.

La permitividad relativa, ϵ_r , de un RTIL generalmente tiene valores bajos con respecto a los disolventes moleculares disociantes, como el agua ^{219,220}. Un valor de ϵ_r bajo en un disolvente dado, tiene como consecuencia que un soluto iónico esté menos solvatado en él. Se puede plantear el siguiente análisis, con base en la teoría de las disoluciones iónicas de Debye – Hückel y su expresión para la ley límite, considerando que los disolventes enlistados en la Tabla 27 son medios isotrópicos, continuos y dieléctricos ^{221,222}. La única variable que

se analiza es la permitividad relativa de los disolventes. Se considera una fuerza iónica constante, $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, se presupone un soluto ionizado con una $C = 2.8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, a una $T = 298.15 \text{ K}$. Los valores de $\log \Gamma_{i(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S})}$ calculados y expresados en la Tabla 27 son, en todos los casos, mayores a la unidad debido a que la actividad de la especie i en disolventes no acuosos es menor. En agua, el valor de la actividad corresponde al 68.9% del valor de la concentración de prueba a la fuerza iónica de trabajo, mientras que en acetonitrilo este valor es del 32.5%. En los RTILs ejemplificados, el valor de la actividad alcanza a lo sumo el 0.25% del valor de la concentración. La información de la tabla permite concluir que, en disolventes poco coordinantes con valores bajos de ϵ_r , un soluto iónico estará débilmente solvatado y tendrá bajos valores de actividad con respecto al agua. En consecuencia, los coeficientes de transferencia de soluto del agua al disolvente en cuestión serán altos. Esta información debe tomarse únicamente con carácter de tendencia, toda vez que los RTILs ejemplificados no son medios homogéneos ni dieléctricos; además, el cálculo de la fuerza iónica de estos disolventes es un tema aún en discusión junto con la conductividad¹⁶, por lo que los postulados de la teoría de las disoluciones iónicas de Debye – Hückel no describen fielmente los fenómenos que acontecen en estos disolventes.

Tabla 27. Estimación de la variación del logaritmo del coeficiente de actividad, actividad y logaritmo de coeficiente de transferencia de actividad del agua al disolvente, de un ion solvatado en varios disolventes bajo la ley límite de la teoría de las disoluciones iónicas de Debye – Hückel.^a

Disolvente	ϵ_r	$(T\epsilon_r)^{-3/2}$	Término A	$-\log \gamma_i$	a_i	$\log \Gamma_{\text{H}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S})}$
Agua ^b	78.36	2.80×10^{-7}	0.511	0.162	1.93×10^{-4}	0.00
Acetonitrilo ^b	37.50	8.46×10^{-7}	1.544	0.488	9.10×10^{-5}	0.33
[C ₂ mim][NTf ₂] ^c	12.25	4.53×10^{-6}	8.267	2.614	6.81×10^{-7}	2.45
[C ₃ mim][NTf ₂] ^c	11.80	4.79×10^{-6}	8.745	2.765	4.81×10^{-7}	2.60

^a Para el cálculo se consideró que $C = 0.28 \text{ mmol L}^{-1}$ y $T = 298.15 \text{ K}$ ($T = 25 \text{ °C}$).

^b Valores de ϵ_r , tomados de la literatura¹⁹².

^c Valores de ϵ_r , tomados de la literatura²¹⁹.

4.3.2 Aplicación de la metodología para la determinación de agentes niveladores ácido – base y evaluación del nivel de acidez de Brönsted – Lowry en disolución acuosa. Experimento de control.

Se confrontó el protocolo de trabajo aplicado en RTILs, mediante el estudio ácido – base de la 4-nitroanilina en disolución acuosa, para corroborar el efecto nivelador de los ácidos HCl, HTf₂ y HOTf, el valor del $pK_a(HIn^+/In)_{(H_2O)}$ del indicador y el valor de H_0^0 del disolvente. Se sabe que el $pK_a(4\text{-nitroanilinio}/4\text{-nitroanilina})_{(H_2O)} = 0.99$ ¹⁹⁴. La elección de este indicador se basa en el mismo principio por el que se eligió el indicador 2,4-dicloro-6-nitroanilina para los RTILs: el valor del $pK_a(4\text{-nitroanilinio}/4\text{-nitroanilina})_{(H_2O)}$ es ligeramente superior que el $pK_a(H_3O^+/H_2O)_{(H_2O)}$, que es el par responsable de nivelar la escala de acidez en cero en disolución acuosa. Se observó que la transferencia práctica está favorecida cuando se tiene una disolución de 4-nitroanilina en agua y se hacen adiciones de los agentes acidificantes de HCl, HTf₂ o HOTf, ya que el $pK_a(4\text{-nitroanilinio}/4\text{-nitroanilina})_{(H_2O)} > pK_a(H_3O^+/H_2O)_{(H_2O)}$.

En la Figura 47 se observa la presencia de un punto isobéptico en $\lambda=294.0$ nm. El perfil del conjunto de espectros de absorción resultó independiente del agente acidificante utilizado, por lo que HCl, HTf₂ y HOTf resultaron nivelados en agua.

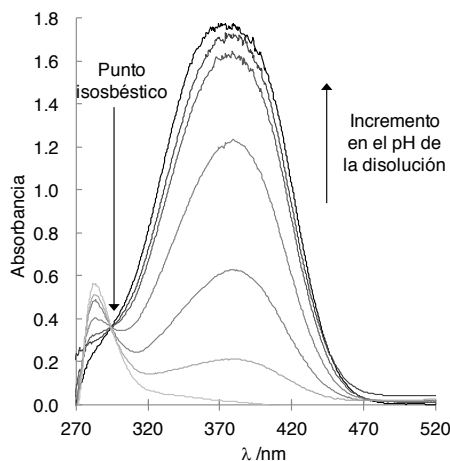


Figura 47. Espectros de absorción UV – visible para una serie de disoluciones de 4-nitroanilina en presencia HOTf en agua con concentraciones desde $9.96 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ hasta 2.49 mol L^{-1} .

El valor del $pK_a(4\text{-nitroanilinio}/4\text{-nitroanilina})_{(H_2O)}$ encontrado por el análisis de los datos espectrofotométricos mediante la Ecuación 32 es similar al reportado $(pK_a(4\text{-nitroanilinio}/4\text{-nitroanilina})_{(H_2O)}) = 0.99$ ^{194,223}. Se encontró que el $\log \Gamma_{H(H_2O \rightarrow H_2O)} = 0$, toda vez que no existe fenómeno de transferencia de esfera de solvatación en este análisis que se llevó a cabo únicamente en disolución acuosa, donde la función de acidez H_0 de Hammett tiende al valor del pH ; a pesar que termodinámicamente, no es así⁴⁷.

4.3.3 Ensayos colorimétricos.

Para verificar que el control de los niveles de acidez en los RTILs está más allá de las intermediaciones de las concentraciones impuestas con los agentes nivelados, se hicieron pruebas con una serie de indicadores ácido – base, HOTf y algunas bases con átomos de nitrógeno susceptibles a ser protonados, tales como Pyr, DMEA y TEA. En la Tabla 28 se presentan los resultados obtenidos en $[C_2mim][NTf_2]$, que ponen en evidencia que la coloración de los indicadores colocados en disolución en el IL cambia de acuerdo al agente acidificante añadido, lo que indica que existe una relación directa entre los valores del $pK_a(H_2O)$ y los del $pK_a([C_2mim][NTf_2])$ para un determinado par ácido – base. Por ejemplo, en el Ensayo 2, la coloración inicial del indicador azul de bromofenol fue amarilla (longitud de onda de máxima absorción de la especie HIn^+ , en $\lambda=446.3$ nm), y subsecuentes adiciones de Pyr producen una coloración verde en el medio que gradualmente pasó a una tonalidad azul a medida que se agregaba más Pyr (longitud de onda de máxima absorción de la especie In , en $\lambda=616.2$ nm). En otras palabras, la ϕ_{HIn} disminuye mientras que la de ϕ_{In} se incrementa a medida que el medio se alcaliniza debido a que en el $[C_2mim][NTf_2]$, el $pK_a(Pyr^+/Pyr)_{([C_2mim][NTf_2])} \approx 9.65 > pK_a(HIn^+/In)_{([C_2mim][NTf_2])} \approx 8.34$ para el azul de bromofenol como indicador, y en consecuencia la transferencia protónica está favorecida termodinámicamente. Cuando $\phi_{HIn} = \phi_{In} = 0.5$, tanto el ácido conjugado, como la base conjugada están presentes, lo que visualmente produce una tonalidad verde que resulta de la combinación entre amarillo y azul, es decir, las coloraciones respectivas de la forma

protonada y desprotonada del indicador. Una descripción similar permite explicar los cambios de tonalidades observados al usar otros indicadores. En todos los casos, la adición de un agente para el control de los niveles de acidez, produce el mismo cambio de especiación en los indicadores del que se espera en disolución acuosa, por lo que la relación de la Ecuación 43 parece cumplirse para estos solutos. Las pruebas fueron realizadas en el resto de los RTILs en estudio y presentan los mismos resultados, por lo que el empleo de indicadores ácido – base en estos RTILs es un reflejo de los niveles de acidez del medio. Estas pruebas son complementarias a las reportadas por MacFarlane *et al.* en otros RTILs, hechas con el fin de evaluar la acidez debida únicamente al disolvente ³⁵.

Tabla 28. Evaluación primaria de los niveles de acidez en [C₂mim][NTf₂] empleando indicadores coloridos. Se usan las acotaciones siguientes: X = incoloro, Y = amarillo, B = azul, R = rojo, P = púrpura, G = verde.

Ensayo	Indicador ^a (In)	$pK_{a(H_2O)}$ para el par HIn^+/In	Color inicial	Agente añadido ^b (HA)	$pK_{a(H_2O)}$ para el par HA/A^-	Color final
1	4-nitroanilina	1.01 (X-Y)	Y: pH en LI respecto al $H_2O > 1$	HOTf	-	X, pH en LI respecto al $H_2O < 1$
2	Azul de bromofenol	3.85 (Y-B)	Y: pH en LI respecto al $H_2O < 4$	Pyr	5.16	B: pH en LI respecto al $H_2O > 4$
3	Azul de bromofenol	3.85 (Y-B)	Y: pH en LI respecto al $H_2O < 4$	DMEA	10.16	B: pH en LI respecto al $H_2O > 4$
4	3-nitrofenol	7.2 (X-Y)	X: pH en LI respecto al $H_2O < 7$	TEA	7.77	Y: pH en LI respecto al $H_2O > 7$
5	Alizarina	$pK_{a2}=6.94$ (Y-R); $pK_{a1}=11.7$ (R-P)	Y: pH en LI respecto al $H_2O < 6$	DMEA	10.16	P: pH en LI respecto al $H_2O > 12$

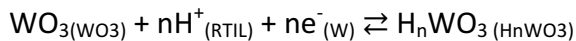
^a Las coloraciones de vire de los indicadores se reportan entre paréntesis.

^b HOTf = ácido trifluorometansulfónico anhidro; Pyr = piridina; DMEA = N,N-dimetiletilamina; TEA = trietanolamina.

4.3.4 Titulaciones ácido – base en RTILs con monitoreo potenciométrico y espectrofotométrico.

La reacción electroquímica que ocurre en la interfase $W^0|RTIL$ y que se piensa es la responsable del reconocimiento del ion H^+ , precisa de una forma específica de óxido de tungsteno, como se describe en la Ecuación 44²¹⁰. El desarrollo de la ecuación completa que describe la evolución del potencial para diferentes décadas de concentraciones de H^+ , tiene una pendiente de Nernst, de 0.05916 V, cuando $T = 25.0\text{ }^\circ\text{C}$ ^{43,148,149}.

Ecuación 44



La Figura 48 muestra los valores del OCP promedio típicos encontrados al usar los WE de $W^0|WO_3(s)$ en las distintas disoluciones amortiguadas en medio acuoso. Se presenta la regresión lineal no ponderada junto con la forma general de los límites de confianza con un nivel del 95% sobre la curva de calibración.

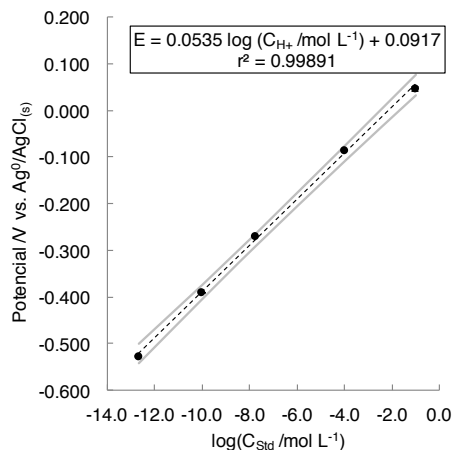


Figura 48. Dependencia del OCP de un electrodo indicador de $W^0|WO_3(s)$, preparado por anodización en medio ácido, como una función del logaritmo de la concentración molar de H^+ en disolución acuosa a $T = (23 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$. Se anexan las desviaciones estándar promedio de cada punto de potencial representado para $N = 5$.

Independientemente del método elegido para generar el recubrimiento de la capa de óxidos de tungsteno, las curvas de calibración ofrecen prácticamente los mismos parámetros estadísticos, por lo que la anodización de la barra de tungsteno parece ser prescindible, por lo menos en disolución acuosa, medio utilizado para comprobar la utilidad del electrodo de tungsteno en la determinación del valor de pH. La ordenada al origen corresponde al valor del potencial formal del par H_nWO_3/WO_3 en $E^0 = 0.24$ V vs. ENH. Este valor es sensiblemente diferente al potencial formal de par W^0/WO_3 reportado en $E^0 = -0.15$ V vs. ENH²²⁴, por lo que se presume que el par redox responsable del potencial a la interfase es en efecto H_nWO_3/WO_3 .

Las relaciones E vs. $\log(C_{HOTf} / \text{mol L}^{-1})$ fueron lineales dentro de los intervalos en los que el HOTf fue añadido en los RTILs, haciéndolo de tal suerte que la mínima concentración utilizada fuera precisa y conocida, como se observa en la Figura 49A, donde la relación E vs. $\log(C_{HOTf} / \text{mol L}^{-1})$ sigue el arquetipo de la ecuación de Nernst. Para el PRTIL existe un equilibrio que ocurre en la interfase metal $| [C_2Him][NTf_2]$ y que es responsable del potencial al electrodo, donde se intercambian el mismo número de protones y electrones como ocurre en disolución acuosa y como ejemplifica la Ecuación 44. Sin embargo, para ARTILs, el valor de la pendiente de Nernst parece implicar que el número de partículas intercambiadas no es igual para protones y electrones, como se observa en la Figura 49B. Independientemente del valor de la pendiente obtenida en los dos procesos de calibrado descritos la relación entre el OCP y el $\log(C_{HOTf} / \text{mol L}^{-1})$, al usar los WE de $W^0 | WO_{3(s)}$ en las distintas disoluciones de HOTf o HNTF₂ en RTILs, es lineal para un amplio intervalo de concentraciones y no se observaron distinguos en los resultados al usar un agente nivelador u otro. Para verificar que los valores de C_{HOTf} colocados en los RTIL fueran exactos, se tomaron muestras aleatorias de las disoluciones en los RTILs y se titularon en medio acuoso empleando disoluciones de NaOH estandarizado, con monitoreo potenciométrico empleando un electrodo de combinado de vidrio. En todos los casos, las diferencias de concentraciones nominales y analíticas del HOTf colocado en los RTILs, fue menor al 4% (resultados no mostrados).

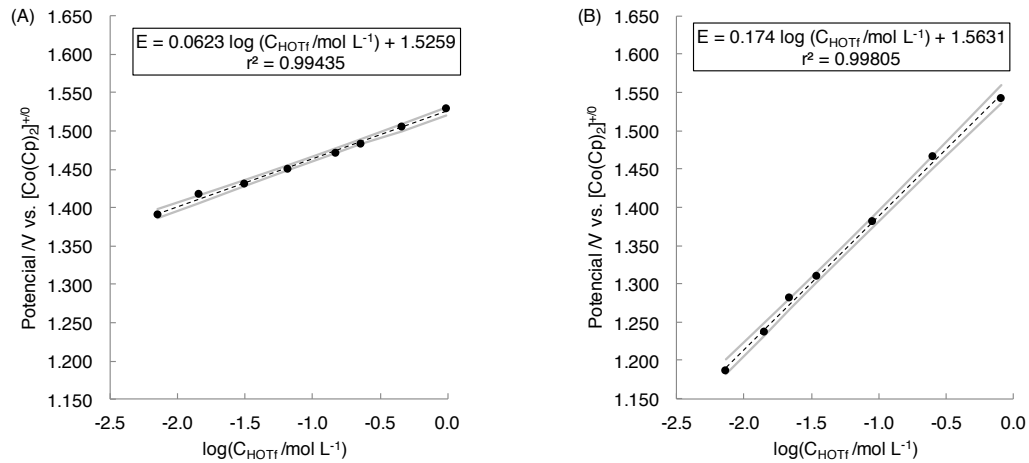


Figura 49. Dependencia del OCP de un electrodo indicador de $W^0|WO_{3(s)}$, preparado por anodización en medio ácido, como una función de (A) el logaritmo de la concentración de H^+ en un PRTIL, $[C_2Him][NTf_2]$, a $T = (23 \pm 1)^\circ C$ y (B) el logaritmo de la concentración molar de H^+ en un ARTIL, $[C_2mim][NTf_2]$. Se utiliza la misma escala del eje x únicamente para efectos comparativos.

A manera de ejemplo, en la Tabla 29 se muestra el llenado de la tabla de variación de especies que contiene la información necesaria para construir las funciones de Gran^{141-145,147} para antes y después del punto de equivalencia, durante la valoración de Pyr con adiciones de HOTf en $[C_2mim][NTf_2]$, utilizando un electrodo indicador de $W^0|WO_{3(s)}$ preparado por anodizado en medio ácido.

Tabla 29. Tabla de variación de especies para la valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico del volumen del punto final de Pyr con adiciones de HOTf en $[C_2mim][NTf_2]$, empleando $W^0|WO_{3(s)}$ como electrodo indicador.

Reacción operativa	Pyr	+	H^+	\rightleftharpoons	HPyr ⁺
Inicio	C_0V_0				
Se agrega			VC_H		
Antes del punto de equivalencia ^a	$C_0V_0 - VC_H$		10^{-pH}		VC_H
Después del punto de equivalencia	ε		$VC_H - C_0V_0$		C_0V_0

^a pH definitivo como $pH = -\log [H^+] = -\left(E_{RE} - E_{WO_3/H_nWO_3}^{0'}\right) \left(\frac{RT \ln(10)}{F}\right)^{-1}$

El término pH fue definido únicamente como parámetro operacional. Antes de alcanzar el primer punto de equivalencia se tiene un proceso en donde se está formando $HPyr^+$ en el RTIL. Al sustituir los términos correspondientes de la Tabla 29 en la expresión de la ley de acción de masas de la K_a del par $HPyr^+/Pyr$, se obtiene la Ecuación 45. Tras el punto de equivalencia, la funcionalidad entre el $HPyr^+$ producido y el exceso de $HOTf$ permite expresar la relación de la Ecuación 46 para después de la equivalencia.

Ecuación 45

$$G(V) = \frac{V}{10^{-pH}} = \left(-\frac{1}{K_a}\right)V + \frac{C_0V_0}{C_HK_a}$$

Ecuación 46

$$H(V) = \frac{10^{-pH}(V_0 + V)}{C_H} = V - \frac{C_0V_0}{C_H}$$

Las funciones anteriores fueron alimentadas con los datos derivados de la operación analítica, obteniendo las rectas de la Figura 50B. En ambas rectas se observa prácticamente la misma abscisa al origen, cuando $C_0V_0 = VC_H$. Las diferencias en este valor y las pequeñas oscilaciones del OCP con respecto al perfil típico de una curva de titulación, pueden deberse a equilibrios colaterales no deseados debido a la exposición prolongada del electrodo indicador de $W^0/WO_{3(s)}$ en $[C_2mim][NTf_2]$. A pesar que el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida es poco coordinante, el catión 1-etil-3-metilimidazolio puede actuar como un ligante precursor de la solubilización del metal en el RTIL. Este proceso puede llevarse a cabo mediante la adición oxidativa del catión formando un complejo de metal-carbeno⁷⁰. Se descarta la formación de estos complejos metal-carbeno mediante la desprotonación del catión del líquido iónico en C2, seguida de la coordinación del imidazolilideno al centro metálico, toda vez que la única base existente en el medio es la Pyr y no es lo suficientemente fuerte como para extraer un protón de C2 debido al elevado pK_a del enlace C2-H ($pK_a([C_2mim]^+/[C_2mim]^\pm)_{(H_2O)} = 23.0$)²¹⁷. A pesar de que estos procesos podrían estar ocurriendo, la apariencia del RTIL fue homogénea a lo largo de la operación analítica de titulación y una inspección visual no reveló cambios sobre el electrodo indicador de $W^0/WO_{3(s)}$.

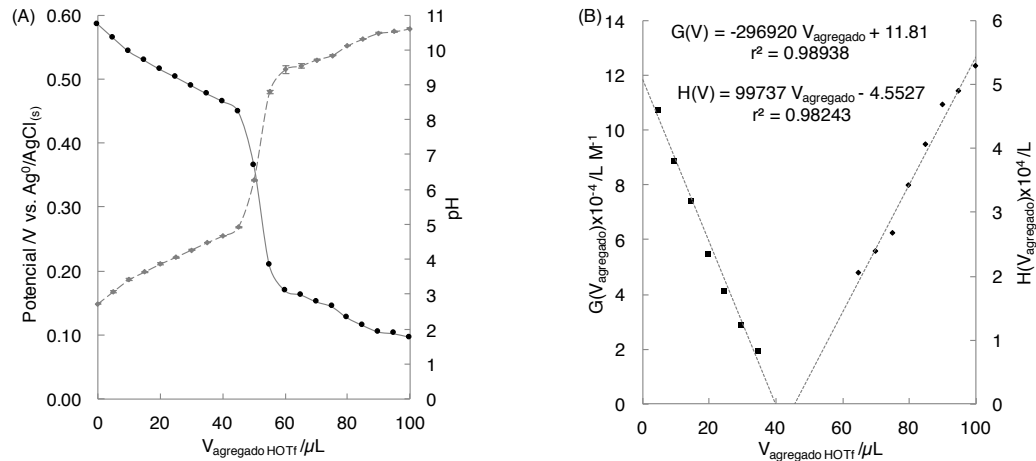


Figura 50. Registros típicos de (A) dependencia del OCP de un electrodo indicador de $\text{W}^0 | \text{WO}_{3(s)}$ durante la titulación de Pyr ($C_0 = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$) con adiciones de HOTf en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y (B) correspondientes gráficas de Gran para las adiciones antes del punto de equivalencia ($G(V_{\text{agregado}})$) y después de éste ($H(V_{\text{agregado}})$).

El valor de K_a del par HPyr^+/Pyr fue obtenido del valor absoluto del inverso de la pendiente del ajuste lineal (Función $G(V)$, Figura 50B) para las adiciones de titulante antes del punto de equivalencia, según la Ecuación 45, obteniendo un $pK_a(\text{HPyr}^+/\text{Pyr})_{([\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2])} = 9.47$ en este IL. Este valor es cercano al obtenido mediante la propuesta de MacFarlane *et al.* para asociar escalas de acidez entre agua y RTILs³⁵, como muestra la Ecuación 47. En el caso concreto del par HPyr^+/Pyr en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ se obtuvo un $pK_a(\text{HPyr}^+/\text{Pyr})_{([\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2])} = 9.16$ mediante esta aproximación. Además, al usar la Ecuación 43 que permite correlacionar escalas de acidez mediante el empleo de los coeficientes de transferencia de actividad del agua al IL, se obtiene que $pK_a(\text{HPyr}^+/\text{Pyr})_{([\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2])} = 9.65$. Se observaron tendencias similares para el resto de los RTILs analizados.

Ecuación 47

$$pK_{a(\text{RTIL})}^{\text{HPyr}^+/\text{Pyr}} \cong pK_{a(\text{H}_2\text{O})}^{\text{HPyr}^+/\text{Pyr}} - pK_{a(\text{H}_2\text{O})}^{\text{HNTf}_2/[\text{NTf}_2]^-}$$

Los datos experimentales de las curvas de titulación potenciométricas fueron ajustados a la Ecuación 48, que es resultado del análisis del balance de masa y el balance de electroneutralidad en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, mediante una regresión no lineal usando la herramienta Solver de MS Excel^{147,225}. Se encontró que $pK_a(\text{HPyr}^+/\text{Pyr})_{([\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2])} = 9.19$.

Este valor es semejante a los valores determinados mediante las funciones de Gran en las valoraciones potenciométricas y con las ecuaciones de correlación de escalas de acidez. La Ecuación 48 fue alimentada con la constante de transferencia prótica del disolvente, K_I , usando un valor de pK_I para el $[C_2mim][NTf_2]$ que se presupone cercano a 27 ($pK_{I([C_2mim][NTf_2])} = pK_a([C_2mim]^+/[C_2mim]^{2+})_{(H_2O)} - pK_a(HNTf_2/NTf_2^-)_{(H_2O)}$, es decir, $23 - (-4) = 27$)^{35,196,217}. La bondad del ajuste del modelo de la Ecuación 48 a los datos experimentales es buena para los volúmenes antes del punto de equivalencia; sin embargo, es mala para los últimos datos en los que el WE de $W^0/WO_{3(s)}$ ha estado expuesto por largos periodos al IL.

Ecuación 48

$$v_{Added} = V_0 \left(\frac{(1 + 10^{pH - pK_a(RTIL)})C_0 - 10^{-pK_I + pH} + 10^{-pH}}{C_{HOTf} + 10^{-pK_I + pH} - 10^{-pH}} \right)$$

En general, la bondad del ajuste no lineal no es óptima debido a que no se puede obtener una función explícita del pH en la que se evalúen los distintos volúmenes de titulante añadido; y en lugar de ella se tiene una relación que se calcula con valores de pH propuestos.

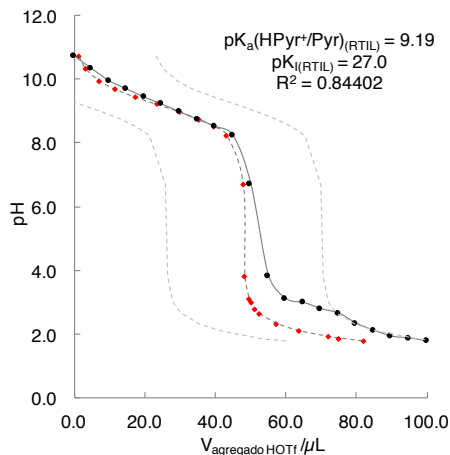


Figura 51. Dependencia experimental de los niveles de acidez, determinados con un electrodo indicador de $W^0|WO_{3(s)}$, durante la titulación de Pyr ($C_0 = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$) con adiciones de HOTf en $[C_2mim][NTf_2]$ (en negro) y ajuste a una regresión no lineal resultante del balance de masa y el balance de electroneutralidad de esta operación analítica (en rojo).

En la Tabla 30 se resumen los distintos valores de $pK_a(HPyr^+/Pyr)_{([C_2mim][NTf_2])}$ encontrados con las distintas metodologías electroanalíticas presentadas hasta este punto, en donde se observa que, a pesar de estos breves, los valores de la constante reportada son semejantes.

El proceso de valoración ácido – base estudiado también fue monitoreado espectrofotométricamente. En la Figura 52 se muestra la variación de la absorbancia a dos longitudes de onda a lo largo de la titulación de Pyr con adiciones de HOTf en $[C_2mim][NTf_2]$. El valor del volumen del punto final está determinado por el cambio abrupto en la absorbancia y coincide con el encontrado por los ensayos potenciométricos. La absorbancia fue seguida a $\lambda=283.8$ nm en donde se observó que la base, inicialmente presente, presentaba un máximo de absorbancia. En la Figura 52, serie en negro, la A_{Pyr} muestra valores cada vez más bajos debido a que la ϕ_{Pyr} disminuye, mientras que el valor de ϕ_{HPyr} se incrementa a medida que el medio se acidifica por la adición de HOTf. Tras el punto de equivalencia, se comienza acumular HOTf y la absorbancia crece abruptamente como en los espectros de la Figura 43A. En la Figura 52, serie en rojo, se sigue la curva a $\lambda=313.4$ nm donde se presenta el máximo de absorción de las disoluciones ácidas en el RTIL. En esta serie, $A = 0$ para todas las adiciones antes del punto de equivalencia debido a que no se tienen protones libres, pues éstos se asocian a la Pyr.

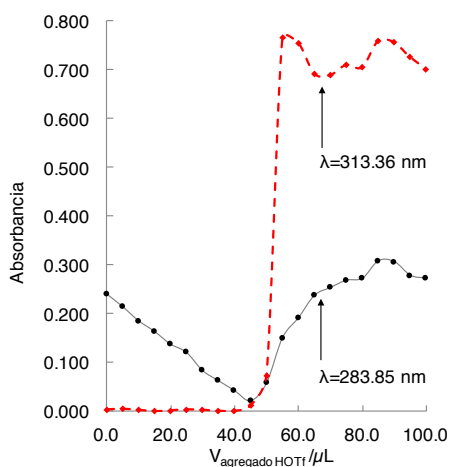
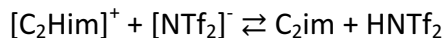


Figura 52. Variación de la absorbancia durante la titulación de Pyr ($C_0 = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$) con adiciones de HOTf en $[C_2mim][NTf_2]$. Durante todas las adquisiciones, $T = (23 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Los experimentos realizados en $[C_2Him][NTf_2]$ parecen revelar un efecto nivelador de las bases TEA y DMEA hacia el tope superior de la escala de acidez, toda vez que el pK_a del par 1-etilimidazolio/1-etilimidazol ($pK_a([C_2Him]^+/C_2im)_{(H_2O)} = 7.13$) que involucra a la base conjugada del catión que compone al IL en cuestión, es menor que el pK_a del par N,N-dimetiletilamonio/N,N-dimetilamina ($pK_a(HDMEA^+/DMEA)_{(H_2O)} = 10.16$), y que el valor de pK_a del par trietanolamonio/trietanolamina ($pK_a(HTEA^+/TEA)_{(H_2O)} = 7.77$). Por otro lado, El $pK_a(HPyr^+/Pyr)_{([C_2Him][NTf_2])}$ para el par parece seguir la relación de ajuste escalas de acidez vía el parámetro H_0^0 encontrado por los ensayos espectrofotométricos (Figura 46A), tal y como se resume en la Tabla 30, donde se comparan los distintos valores de pK_a encontrados para este par ácido – base. Los PRTILs pueden definirse como el producto de una reacción ácido – base hipotética entre un ácido ionizable y una base neutra, donde parte de los reactivos iniciales están presentes en el IL, y por tanto no todas las partículas están ionizadas^{25,26,197}. Kanzaki *et al.* han planteado que la amplitud de la ventana de pH de un PRTIL puede ser estimada mediante el siguiente equilibrio¹⁹⁶, modificado para el $[C_2Him][NTf_2]$:

Ecuación 49



El equilibrio anterior permite expresar la relación de la constante de transferencia práctica, $K_I = [C_2im][HNTf_2]$. En $[C_2Him][NTf_2]$ se estima que $pK_I \cong 11.13$ ($pK_{I([C_2Him][NTf_2])} = pK_a([C_2Him]^+/C_2im)_{(H_2O)} - pK_a(HNTf_2/NTf_2^-)_{(H_2O)}$, es decir, $11.13 = 7.13 - (-4.0)$)^{35,196}. Para estudiar los límites reales de la escala de acidez y el efecto nivelador básico dado en la parte superior de dicha escala, se propone el uso de las funciones de acidez H_+ de Hammett, que utilizan un indizador ácido-base que en disolución tenga carga positiva y ante la adición de un agente nivelador básico permita el estudio de su especiación, tal y como se planteó en este estudio con H_0 .

Tanto en los ensayos espectrofotométricos como en los ensayos potenciométricos, se determinó periódicamente el contenido de agua remanente en los RTILs tras el proceso de secado en las mismas disoluciones ácidas, mediante el método desarrollado por nuestro grupo ¹. De manera general, se encontró que en los ARTILs el contenido promedio de agua fue de (114.9 ± 4.4) ppm y en el PRTIL fue de (261.7 ± 21.3) ppm.

Tabla 30. Comparación entre los valores del $pK_{a(RTIL)}$ del par HPyr⁺/Pyr encontrados por la correlación de escalas de acidez y por los ensayos potenciométrico tanto en el ARTIL [C₂mim][NTf₂] como en el PRTIL [C₂Him][NTf₂].

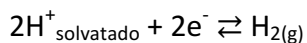
RTIL	Correlación de escalas ^a vía el $\log \Gamma_{H(H_2O \rightarrow S)}$	Correlación de escalas ^b vía ΔpK_a	Valoración potenciométrica, funciones de Gran	Ajuste no lineal de la curva potenciométrica
[C ₂ mim][NTf ₂]	9.65 ± 0.16	9.16	9.47 ± 0.41	$9.19; R^2 = 0.64895$
[C ₂ Him][NTf ₂]	10.03 ± 0.10	9.16	9.85 ± 0.92	$9.50; R^2 = 0.84402$

^a El cálculo se realizó mediante la Ecuación 43 en condiciones estándar.

^b El cálculo se realizó mediante la Ecuación 47.

4.3.5 Determinación electroquímica de pK_a de compuestos orgánicos en RTILs.

La determinación dinámica del pK_a de pares conjugados en los RTILs requiere de electrodos de Pt-Pt de reciente preparación. En la Figura 54A se observan los registros típicos obtenidos en [C₂mim][NTf₂], al usar uno de estos electrodos en una disolución que contiene una $C_{HOTf} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. El par de señales observado corresponde a la reducción y posterior oxidación del sistema cuasirreversible H₂/H⁺ de acuerdo a la Ecuación 50 ^{131,196,198}, y no aparecen cuando se analiza el IL puro. En realidad, como se ha observado en disolventes moleculares, los sistemas electroquímicos que involucran la reducción de protones y la posterior oxidación de H₂ en ILs no son rápidos ¹³¹. Se observó que los protones derivados de ambos ácidos son reducidos en [C₂mim][NTf₂] al mismo potencial, vía un proceso electroquímico cuasirreversible, por lo que no existe influencia del anión adicionado mientras que el ácido se comporte como agente nivelado.



Los valores del coeficiente de difusión del oxidante y del reductor (D_O y D_R respectivamente) para este par redox, H_2/H^+ , fueron calculados por la relación de Randles-Ševčík^{131,149} a partir de los datos de CV, donde se observa una relación lineal entre i_p y $v^{1/2}$ para todas las velocidades de barrido propuestas, como se observa en la Figura 53A para el $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, en el que el transporte de materia ocurre esencialmente por difusión lineal semi-infinita. En todos los RTILs en estudio el valor de D_R , asociado a la especie H_2 , es sensiblemente más grande que D_O y el sistema es, en esencia, cuasirreversible. El valor de la constante estándar heterogénea de transferencia de electrones fue evaluado a partir de los datos colectados por CV y ajustándolos a las consideraciones sugeridas por Lavagnini *et al.*¹⁶⁷. En la Figura 53B se observa la determinación del parámetro k^0 para el par el par redox H_2/H^+ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, mediante la relación Ψ vs. $[\pi D_O n v F / (RT)]^{-1/2}$. Los valores de k^0 obtenidos son muy inferiores a los reportados para compuestos redox utilizados como referencias internas^{129,170}, por lo que el proceso de transferencia de carga para el sistema H_2/H^+ , está mayormente comprometido en los RTILs en estudio. El valor del potencial formal del par H_2/H^+ fue evaluado mediante la relación lineal que existe entre el $E_{p,c}$ y el $\ln v$ para los datos obtenidos durante el barrido catódico¹³¹. La Tabla 31 resume los parámetros encontrados en este apartado para la reducción del protón solvatado, proveniente de una disolución de HOTf en los RTILs en estudio.

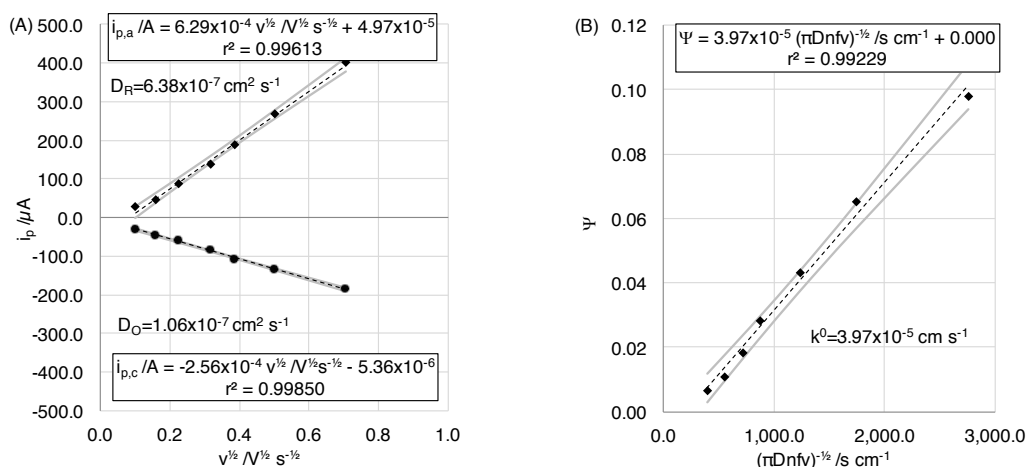


Figura 53. (A) Dependencia de la corriente de pico con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para una serie de CV de la reducción del protón, 100 mmol L^{-1} , y la posterior oxidación del H_2 a la mitad de la concentración, en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ secado a 90°C durante 24 h en un horno. (B) Determinación de k^0 el par redox H_2/H^+ mediante el método de Nicholson. En ambos casos, los datos se obtuvieron de un total de siete velocidades de barrido catódico ejecutadas.

Tabla 31. Parámetros electroquímicos para el par H^+/H_2 en los RTILs estudiados, medidos por CV sobre un electrodo de Pt-Pt de reciente fabricación.

Parámetro	Par conjugado	$[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$
E^0/V^a	H^+/H_2	1.023 ± 0.064	1.161 ± 0.048	1.212 ± 0.058	1.14 ± 0.081
$D_O/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	H^+	1.05 ± 0.04	1.06 ± 0.02	3.93 ± 0.14	0.55 ± 0.03
$D_R/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	H_2	5.04 ± 0.12	6.38 ± 0.18	10.55 ± 0.05	3.57 ± 0.06
D_R/D_O	H^+/H_2	4.78	6.02	2.68	6.47
$D_O\eta/10^6 \text{ g cm s}^{-2}$	H^+	5.7	3.6	17.9	17.6
$k^0/10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$	H^+/H_2	5.68 ± 0.27	3.97 ± 0.15	3.34 ± 0.08	1.04 ± 0.05
$ i_{p,a}/i_{p,c} $	H^+/H_2	> 1	> 1	> 1	> 1
R_s/Ω	Disolución	40.0 ± 2.0	29.9 ± 1.5	27.4 ± 1.4	34.2 ± 1.8

^a E^0/V vs. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$.

La adición de la Pyr a la disolución anterior produce una reacción ácido – base de formación de HPyr^+ . En la Figura 54B se observa la aparición de una segunda onda de reducción de HPyr^+ durante un nuevo barrido catódico. El pico debido a la reducción de H^+ decrece mientras que el segundo aumenta ante cada adición de Pyr. Se generan las especies Pyr y H_2 al electrodo de acuerdo a la Ecuación 51^{196,198}. Ensayos previos por CV, realizados en una mezcla de $[\text{C}_2\text{mimi}][\text{NTf}_2]$ seco y Pyr, no mostraron ninguna señal en la ventana de potencial explorada, por lo que el cambio de reactividad de la base es una consecuencia de la modificación de los niveles de acidez en el disolvente.

Ecuación 51

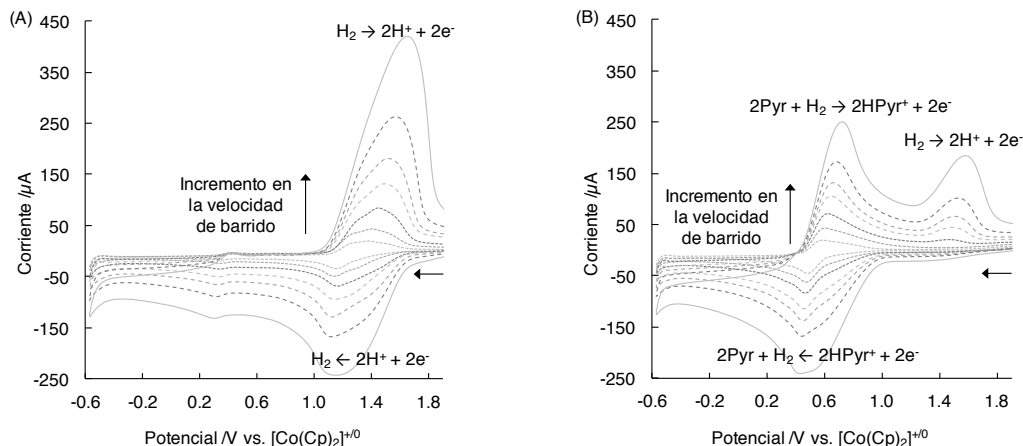
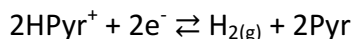


Figura 54. Registros típicos obtenidos por CV para la reducción de: (A) HOTf 100 mmol L^{-1} en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y (B) la reducción de una mezcla de HOTf y HPyr^+ , 100 mmol L^{-1} cada uno, en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ sobre un WE de Pt-Pt. La disolución de HOTf en el ARTIL fue secada por 24 h en un horno a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Todos los datos se obtuvieron a una temperatura de $(23 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Tabla 32 se resumen los parámetros encontradas para la reducción del ácido conjugado de la Pyr, formado por la adición de una equivalente de Pyr a una disolución de HOTf en los RTILs en estudio. Para todos los RTILs se observa que el par redox $\text{HPyr}^+/\text{Pyr}+\text{H}_2$ presenta una mayor reversibilidad que el par redox H_2/H^+ . Como el cociente de los

coeficientes de difusión es cercano a la unidad, se determinó el valor del potencial formal del par $\text{HPyr}^+/\text{Pyr}+\text{H}_2$ mediante la aproximación con el potencial de media onda $E_{1/2}$, determinado como $E_{1/2} = \frac{1}{2}(E_{p,c} + E_{p,a})$, cuando $n = 1$. Suponiendo que se pueden conocer con precisión los valores de los potenciales formales de los pares redox H_2/H^+ y $\text{HPyr}^+/\text{Pyr}+\text{H}_2$, entonces se puede establecer la Ecuación 52 para determinar el $pK_a(\text{HPyr}^+/\text{Pyr})_{(\text{RTIL})}$ con base en información obtenida por CV^{198,226}.

Ecuación 52

$$E_2^0 - E_1^0 = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{H}^+][\text{Pyr}]}{[\text{HPyr}^+]} \right) = - \frac{RT \ln(10)}{F} pK_a(\text{RTIL})$$

En la misma Tabla 32 se resumen los valores de los pK_a encontrados para algunas de las bases analizadas en los RTILs en estudio. Se observa que los valores del $pK_a(\text{HPyr}^+/\text{Pyr})_{(\text{RTIL})}$ y $pK_a(\text{HDMEA}^+/\text{DMEA})_{(\text{RTIL})}$ son semejantes entre los RTILs y satisfacen la relación de ajuste escalas de acidez vía el parámetro H_0^0 .

Al comparar los valores de pK_a encontrados en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ pareciera que la existencia de un grupo metilo en la posición C2 del catión imidazolio no afecta de manera considerable la solvatación del protón. No fue posible aplicar el método dinámico de determinación de pK_a en $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ debido a que el dominio catódico de este PRTIL es limitado y la adición de una base, por pequeño que sea su valor de pK_a , genera señales en valores de potencial que están por debajo de la barrera catódica de este IL. Durante los estudios del dominio de electroactividad, este RTIL no mostró señales debidas al sistema H_2/H^+ , por lo que se puede argumentar que el protón asociado al enlace en el N3-H no es, en efecto, lábil y por lo tanto, el catión $[\text{C}_2\text{Him}]^+$ no es un buen donador de protones según la teoría de Brønsted – Lowry²¹⁸; sin embargo, su existencia limita la escala de acidez en este RTIL, como se demostró anteriormente en ambientes básicos.

Tabla 32. Parámetros electroquímicos para el par HPyr⁺/Pyr + H₂ en los RTILs estudiados, medidos por CV sobre un electrodo de Pt-Pt de reciente fabricación. La especie HPyr⁺ se obtuvo *in situ* por la adición de 1 equivalente de Pyr a una disolución de HOTf.

Parámetro	Especie	[C ₂ Him][NTf ₂]	[C ₂ mim][NTf ₂]	[C ₃ mim][NTf ₂]	[C ₂ mmim][NTf ₂]
E^0/V^a	2HPyr ⁺ /Pyr+H ₂	-	0.552 ± 0.015	0.653 ± 0.036	0.508 ± 0.001
$D_o/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	HPyr ⁺	-	1.34 ± 0.02	3.62 ± 0.11	0.60 ± 0.00
$D_R/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Pyr	-	2.67 ± 0.03	2.62 ± 0.03	0.67 ± 0.03
D_R/D_o	2HPyr ⁺ /Pyr+H ₂	-	2.00	0.72	1.11
$D_o\eta/10^6 \text{ g cm s}^{-2}$	HPyr ⁺	-	4.6	16.5	19.2
$k^0/10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$	2HPyr ⁺ /Pyr+H ₂	-	2.32 ± 0.15	5.27 ± 0.34	0.50 ± 0.03
$ i_{p,a}/i_{p,c} $	2HPyr ⁺ /Pyr+H ₂	-	> 1	> 1	> 1
R_s/Ω	Disolución	-	17.2 ± 0.9	26.7 ± 1.3	46.4 ± 2.2
$pK_{a(RTIL)}$	HPyr ⁺ /Pyr	-	9.66	9.81	10.74

^a E^0/V vs. [Co(Cp)₂]^{+/0}.

4.4 Conclusiones.

Se ha presentado el uso de indicadores coloridos sin carga y en su forma básica para evaluar la acidez relativa de diferentes RTILs ante adiciones de ácidos nivelados, tales como el HNTf₂ o HOTf, mediante el parámetro H_0 . Se encontró que no existen diferencias significativas al emplear un ácido u otro para evaluarlo. En los RTILs en estudio se observó que a medida que el valor de H_0^0 es menor (un mayor valor de $\Gamma_{i(H_2O \rightarrow RTIL)}$), la afinidad del IL para solvatar un protón proveniente de un soluto donador, disminuye, encontrándose la siguiente tendencia [C₂mmim][NTf₂] < [C₂Him][NTf₂] = [C₃mim][NTf₂] < [C₂mim][NTf₂]. La facilidad con la que un protón puede ser extraído de un soluto y solvatado por el IL no parece depender del catión que compone lo compone, sino del anión en cuestión; sin embargo, esto no significa que el catión no tenga un papel real en las propiedades ácido-base de Brønsted – Lowry del RTIL. La naturaleza del catión es crucial para delimitar el efecto nivelador en la escala superior de acidez, por lo que la amplitud de la escala de acidez observada en un IL dado depende tanto del anión, como del catión, siendo menor en el

PRTIL estudiado, el [C₂Him][NTf₂], que en el resto de los ARTILs estudiados. La determinación de constantes aparentes de acidez de bases aromáticas y no aromáticas con átomos de nitrógeno susceptibles a protonarse en RTILs parece ser una función de las impurezas presentes en el disolvente, en el agente acidificante empleado o en la base en estudio, y no parece depender de la técnica utilizada para conocer este parámetro. Los valores de $pK_{a(RTIL)}$ para un par ácido – base determinados experimentalmente muestran menores diferencias cuando se comparan con valores de $pK_{a(RTIL)}$ obtenidos por la correlación de escalas de acidez usando el parámetro $\log \Gamma_{H(H_2O \rightarrow RTIL)}$, que con los obtenidos con la correlación simple de constantes de acidez.

Conclusiones generales.

Con base en la evidencia experimental recabada, se puede argumentar que:

- Existe una relación lineal entre la corriente de pico de reducción de óxidos de oro y el contenido de agua remanente en los RTILs. La redisolución por CSSWV- Σ I presenta la mejor sensibilidad y poder de resolución sin mostrar diferencias significativas con respecto a KF.
- Se obtuvieron los valores de K_{sp} , β_n , S_0 , entre otros, necesarios para hacer una descripción puntual de la especiación química del sistema $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$ en RTILs. Con base en esta información, se encontró que REs basados en el sistema $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$, presentan un mejor desempeño, en términos de menor deriva de potencial en el tiempo, cuando se utiliza una disolución interna de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, $C = 0.0100 \text{ mol L}^{-1}$ en ARTILs.
- Las aparentes anomalías observadas en las barreras electroquímicas de los RTILs en estudio pueden explicarse en términos de adsorciones específicas sobre electrodos prístinos cristalinos.
- Es posible modular los niveles de acidez mediante pares conjugados de donadores/receptores de protón en los RTILs, como se hace en disolución acuosa. Esto permite hacer descripciones de la reactividad química para controlar una reacción en orden y extensión.

Perspectivas.

Resulta imperativo continuar con el trabajo de investigación y caracterización de analitos en líquidos iónicos a fin de brindar información analítica nueva, concisa y práctica, que permita comprender el papel que estas sustancias como disolventes en los procesos de reacción. Este trabajo pretende ser pionero en el área y brinda una serie de metrologías probadas para extender los datos obtenidos a otros RTILs.

Los protocolos experimentales de las diferentes secciones cubiertas en este trabajo, son comprobados continuamente en agua o disolventes orgánicos convencionales, bajo una logística de trabajo constante²²⁷.

Se utilizarán los resultados presentados en este trabajo, para construir al menos dos manuscritos adicionales y presentarlos para su eventual publicación.

Referencias.

- 1 A. García-Mendoza and J. C. Aguilar, *Electrochim. Acta*, 2015, **182**, 238–246.
- 2 A. García-Mendoza and J. C. Aguilar, *64th ISE*, 2013, 90 cm x 110 cm, 1–1.
- 3 A. García-Mendoza and J. C. Aguilar, *65th ISE*, 2014, 90 cm x 110 cm, 1–1.
- 4 A. García-Mendoza and J. C. Aguilar, *66th ISE*, 2015, 90 cm x 110 cm, 1–1.
- 5 A. García Mendoza, J. C. Aguilar and A. García-Mendoza, *PacifiChem 2015*, 2015, 122 cm x 230 cm, 1–1.
- 6 A. García-Mendoza, C. M. Bermejo-Gerardo and J. C. Aguilar, *67th ISE*, 2016, 90 cm x 110 cm, 1–1.
- 7 J.-I. Kadokawa, *Ionic Liquids. New Aspects for the Future*, InTech, Rijeka, Croatia, 2013.
- 8 H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Second edition. 2011.
- 9 S. A. Forsyth, J. M. Pringle and D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.*, 2004, **57**, 113–119.
- 10 P. Hapiot and C. Lagrost, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2238–2264.
- 11 J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1263–1264.
- 12 J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 965.
- 13 F. Endres and S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 2101–2116.
- 14 L. E. Barrosse-Antle, A. M. Bond, R. G. Compton, A. M. O'Mahony, E. I. Rogers and D. S. Silvester, *Chem. Asian J.*, 2010, **5**, 202–230.
- 15 S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu and X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2006, **35**, 1475–1517.
- 16 A. P. Abbott, *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 2502–2505.
- 17 J. A. Widegren, E. M. Saurer, K. N. Marsh and J. W. Magee, *J. Chem. Thermodyn.*, 2005, **37**, 569–575.
- 18 M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, P. J. Carvalho, R. L. Gardas, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho, L. M. N. B. F. Santos and J. A. P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 13082–13089.
- 19 K. Řehák, P. Morávek and M. Strejc, *Fluid Phase Equilib.*, 2012, **316**, 17–25.
- 20 M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef and T. X. Mei, *J Ind Eng Chem*, 2013, **19**, 106–112.
- 21 M. Galinski, A. Lewandowski and I. Stępnia, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 5567–5580.
- 22 J. S. Wilkes, *Green Chem.*, 2002, **4**, 73–80.
- 23 M. C. Buzzeo, R. G. Evans and R. G. Compton, *ChemPhysChem*, 2004, **5**, 1106–1120.
- 24 J. A. Bautista-Martínez, L. Tang, J. P. Belieres, R. Zeller, C. A. Angell and C. Friesen, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 12586–12593.
- 25 T. L. Greaves and C. J. Drummond, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 206–237.
- 26 J.-P. Belieres and C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 4926–4937.
- 27 L. M. Mihichuk, G. W. Driver and K. E. Johnson, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 1622–1632.
- 28 A. C. Cole, J. L. Jensen, I. Ntai, K. L. T. Tran, K. J. Weaver, D. C. Forbes and J. H.

- Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5962–5963.
- 29 Z. Duan, Y. Gu, J. Zhang, L. Zhu and Y. Deng, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **250**, 163–168.
- 30 B. Kirchner, *Ionic Liquids*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009, vol. 290.
- 31 T. Payagala and D. W. Armstrong, *Chirality*, 2011, **24**, 17–53.
- 32 W. Wang, R. Balasubramanian and R. W. Murray, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 18207–18216.
- 33 P. J. Dyson and T. J. Geldbach, *Electrochem. Soc. Interface*, 2007, **16**, 50–54.
- 34 T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071–2084.
- 35 D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth and M. Forsyth, *Chem. Commun.*, 2006, 1905–1917.
- 36 T. D. Ho, C. Zhang, L. W. Hantao and J. L. Anderson, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 262–285.
- 37 N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **37**, 123.
- 38 M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno and B. Scrosati, *Nature Publishing Group*, 2009, **8**, 621–629.
- 39 P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. de Souza and J. Dupont, *J. Chim. Phys.*, 1998, **95**, 1626–1639.
- 40 J. Ranke, A. Othman, P. Fan and A. Müller, *Int. J. Mol. Sci.*, 2009, **10**, 1271–1289.
- 41 K. R. Seddon, A. Stark and M. J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 2275–2287.
- 42 A. Baeza, *Química Analítica. Expresión Gráfica de las reacciones químicas*, S y G, Mexico, D.F., 2011.
- 43 J.-L. Burgot, *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*, Springer Science & Business Media, 2012.
- 44 H. Kahlert and F. Scholz, *Acid-Base Diagrams*, Springer Science & Business Media, 2013.
- 45 J. L. Ortiz, J. Delgado, A. Baeza, I. González, R. Sanabria and R. Miranda, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **411**, 103–107.
- 46 A. Baeza, J. L. Ortiz and I. González, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **429**, 121–127.
- 47 B. Trémillon, *Chemistry in non-aqueous solvents*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1974.
- 48 L. Shucai, L. Xiaohua, X. Lu, S. Zhang, X. Zhang and Z. Qing, *Ionic Liquids: Physicochemical Properties*, Elsevier, 2009.
- 49 P. J. Scammells, J. L. Scott and R. D. Singer, *Aust. J. Chem.*, 2005, **58**, 155–169.
- 50 R. P. Swatloski, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *Green Chem.*, 2003, **5**, 361–363.
- 51 A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre and R. G. Compton, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 2884–2891.
- 52 C. Wei, S. Basak, K. Rajeshwar and R. Senthurchevan, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 44–51.
- 53 J. A. Widegren, A. Laesecke and J. W. Magee, *Chem. Commun.*, 2005, 1610–1612.
- 54 D. Zhang, T. Okajima, F. Matsumoto and T. Ohsaka, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, D31.
- 55 M. M. Hossain, E. H. B. Anari and L. Aldous, *Electrochem. Commun.*, 2013, **34**, 331–334.

- 56 X. Z. Yuan, V. Alzate, Z. Xie, D. G. Ivey, E. Dy and W. Qu, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, **161**, A458–A466.
- 57 D. S. Silvester, S. Uprety, P. J. Wright, M. Massi, S. Stagni and S. Muzzioli, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 7327–7333.
- 58 A. Lewandowski, L. Waligora and M. Galinski, *J. Solution Chem.*, 2013, **42**, 251–262.
- 59 M. M. Islam, T. Okajima, S. Kojima and T. Ohsaka, *Chem. Commun.*, 2008, 5330–5332.
- 60 F. D. Francesco, N. Calisi, M. Creatini, B. Melai, P. Salvo and C. Chiappe, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1712–1717.
- 61 D. M. Smith, W. M. D. Bryant and J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2407–2412.
- 62 C. D. Tran, S. Lacerda and D. Oliveira, *Appl Spectrosc*, 2003, **57**, 152–157.
- 63 Q. Qian, P. Yu, H. Cheng, X. Wang, L. Yang and L. Mao, *Electroanalysis*, 2011, **23**, 2870–2877.
- 64 K. Fischer, *Angew. Chem.*, 1935, **48**, 394–396.
- 65 S. A. Margolis, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 1728–1732.
- 66 M. A. Rahman, M.-S. Won, N.-H. Kwon, J.-H. Yoon, D.-S. Park and Y.-B. Shim, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 5307–5311.
- 67 J. G. Jeffery, B. Bassett, R. C. Denney and M. Mendham, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, Fifth Edition. 1989.
- 68 E. Scholz, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1983, **314**, 567–571.
- 69 Mettler Toledo, 2011, 104.
- 70 P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Second Edition. 2008, vol. 1.
- 71 A. S. Meyer and C. M. Boyd, *Anal. Chem.*, 1959, **31**, 215–219.
- 72 C. Zhao, A. M. Bond and X. Lu, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 2784–2791.
- 73 D. Cicmil, S. Anastasova, A. Kavanagh, D. Diamond, U. Mattinen, J. Bobacka, A. Lewenstam and A. Radu, *Electroanalysis*, 2011, **23**, 1881–1890.
- 74 S. K. Sukardi, J. Zhang, I. Burgar, M. D. Horne, A. F. Hollenkamp, D. R. MacFarlane and A. M. Bond, *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**, 250–254.
- 75 A. Lewandowski, L. Waligora and M. Galinski, *Electroanalysis*, 2009, **21**, 2221–2227.
- 76 J. N. Miller and J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Pearson Education Limited, Harlow, England, Sixth edition. 2011.
- 77 V. C. Dominguez, C. R. McDonald, M. Johnson, D. Schunk, R. Kreuter, D. Sykes, B. T. Wigton and B. S. Chohan, *J. Chem. Educ.*, 2010, **87**, 987–991.
- 78 A. Cedergren, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 3679–3681.
- 79 G. Tremiliosi-Filho, L. H. Dall'Antonia and G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **422**, 149–159.
- 80 G. Tremiliosi-Filho, L. H. Dall'Antonia and G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **578**, 1–8.
- 81 A. Więckowski, *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment, and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, 1999.
- 82 J. C. Hoogvliet, M. Dijkstra, B. Kamp and W. P. van Bennekom, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 2016–2021.
- 83 R. F. Carvalhal, R. Sanches Freire and L. T. Kubota, *Electroanalysis*, 2005, **17**, 1251–1259.

- 84 E. Billy, E. Chainet and F. Tedjar, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 10340–10346.
- 85 C. Xiao, A. Weremfo, C. Wan and C. Zhao, *Electroanalysis*, 2014, **26**, 596–601.
- 86 J. E. Droessler, K. R. Czerwinski and D. W. Hatchett, *Electroanalysis*, 2014, **26**, 2631–2638.
- 87 H. Angerstein-Kozłowska and B. E. Conway, *Electrochim. Acta*, 1986, **31**, 1051–1061.
- 88 L. Aldous, D. S. Silvester, C. Villagrán, W. R. Pitner, R. G. Compton, M. Cristina Lagunas and C. Hardacre, *New J. Chem.*, 2006, **30**, 1576–1583.
- 89 B. E. Conway, B. Barnett, H. Angerstein-KozłowskaTilak, BV, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 8361–8373.
- 90 M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 16600–16608.
- 91 V. Lockett, M. Horne, R. Sedev, T. Rodopoulos and J. Ralston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 12499–12512.
- 92 U. Oesch and J. Janata, *Electrochim. Acta*, 1983, **28**, 1237–1246.
- 93 U. Oesch and J. Janata, *Electrochim. Acta*, 1983, **28**, 1247–1253.
- 94 B. K. Sweeny and D. G. Peters, *Electrochem. Commun.*, 2001, **3**, 712–715.
- 95 Y. Cao, Y. Chen, X. Sun, Z. Zhang and T. Mu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 12252–12262.
- 96 J. Pelzer, F. Scholz, G. Henrion and L. Nitschke, *Electroanalysis*, 1989, **1**, 437–440.
- 97 L. Xiao and K. E. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, E307–E311.
- 98 C. Villagrán, C. E. Banks, C. Hardacre and R. G. Compton, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 1998–2003.
- 99 S.-F. Wang, T. Chen, Z.-L. Zhang, D.-W. Pang and K.-Y. Wong, *Electrochem. Commun.*, 2007, **9**, 1709–1714.
- 100 P. Giridhar, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan and P. R. V. Rao, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 3006–3012.
- 101 V. N. Nemykin, G. T. Rohde, C. D. Barrett, R. G. Hadt, C. Bizzarri, P. Galloni, B. Floris, I. Nowik, R. H. Herber, A. G. Marrani, R. Zanoni and N. M. Loim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14969–14978.
- 102 P. De Vreese, K. Haerens, E. Mattheijs and K. Binnemans, *Electrochim. Acta*, 2012, **76**, 242–248.
- 103 J. Vacek, J. Vrba, M. Zatloukalová and M. Kubala, *Electrochim. Acta*, 2014, **126**, 31–36.
- 104 N. Jordão, L. Cabrita, F. Pina and L. C. Branco, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 3982–3988.
- 105 E. B. Buchanan and D. D. Soleta, *Talanta*, 1983, **30**, 459–464.
- 106 M. Zelić, *Croat. Chem. Acta*, 2006, **79**, 49–55.
- 107 N. Fatouros and D. Krulic, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, **520**, 1–5.
- 108 V. Mirceski, R. Gulaboski, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl and M. Hoth, *Electroanalysis*, 2013, **25**, 2411–2422.
- 109 N. Fatouros and D. Krulic, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **443**, 262–265.
- 110 Student, *Biometrika*, 1908, **6**, 1–25.
- 111 X. Hu, S. Zhang, C. Qu, Q. Zhang, L. Lu, X. Ma, X. Zhang and Y. Deng, *Soft Matter*, 2011, **7**, 5941.
- 112 M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, I. M. Marrucho, J. A. P. Coutinho and A. M.

- Fernandes, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 3744–3749.
- 113 U. Piotrowska and M. Sobczak, *Molecules*, 2015, **20**, 1–23.
- 114 S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, *ChemPhysChem*, 2002, **3**, 161–166.
- 115 D. R. MacFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin and M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 1271–1278.
- 116 A. A. J. Torriero, *Electrochemistry in Ionic Liquids*, Springer, 2015, vol. 1.
- 117 C. A. Zell, F. Endres and W. Freyland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 697–704.
- 118 V. M. Hultgren, A. W. A. Mariotti, A. M. Bond and A. G. Wedd, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 3151–3156.
- 119 J. Zhang and A. M. Bond, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 2694–2702.
- 120 E. I. Rogers, D. S. Silvester, D. L. Poole, L. Aldous, C. Hardacre and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 2729–2735.
- 121 A. Ejigu, K. R. J. Lovelock, P. Licence and D. A. Walsh, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 10313–10320.
- 122 Q. Zhang, Y. Han, Y. Wang, S. Ye and T. Yan, *Electrochem. Commun.*, 2014, **38**, 44–46.
- 123 P. A. Z. Suarez, V. M. Selbach, J. E. L. Dullius, S. Einloft, C. M. S. Piatnicki, D. S. Azambuja, R. F. de Souza and J. Dupont, *Electrochim. Acta*, 1997, **42**, 2533–2535.
- 124 F. Endres and C. Schrodt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 5517–5520.
- 125 E. E. Switzer, R. Zeller, Q. Chen, K. Sieradzki, D. A. Buttry and C. Friesen, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 8683–8690.
- 126 G. Gritzner and J. Kuta, *Pure Appl. Chem.*, 1984, 461–466.
- 127 S. Eisele, M. Schwarz, B. Speiser and C. Tittel, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 5304–5306.
- 128 L. Nagy, G. Gyetvai, L. Kollár and G. Nagy, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2006, **69**, 121–132.
- 129 L. Aldous, E. I. Rogers, D. S. Silvester, S. E. Ward Jones, C. Hardacre, A. J. Russell, S. G. Davies and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 13957–13966.
- 130 M. J. A. Shiddiky, A. A. J. Torriero, C. Zhao, I. Burgar, G. Kennedy and A. M. Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7976–7989.
- 131 A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, 2000.
- 132 V. V. Pavlishchuk and A. W. Addison, *Inorganica Chimica Acta*, 2000, **298**, 97–102.
- 133 G. A. Snook, A. S. Best, A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**, 1405–1411.
- 134 B. Huber and B. Roling, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 6569–6572.
- 135 T. Kakiuchi, T. Yoshimatsu and N. Nishi, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 7187–7191.
- 136 J. M. Reyna-González, M. Aguilar-Martínez, R. Galicia-Pérez and J. C. Reyes-López, *Sep Purif Technol*, 2012, **89**, 320–328.
- 137 A. Saheb, J. Janata and M. Josowicz, *Electroanalysis*, 2006, **18**, 405–409.
- 138 H. Suzuki, A. Hiratsuka, S. Sasaki and I. Karube, *Sens. Actuator B-Chem.*, 1998, **46**, 104–113.
- 139 M. Skompska, M. A. Vorotyntsev, A. Rajchowska and O. V. Levin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 10525–11.
- 140 R. S. Stojanovic and A. M. Bond, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 56–64.

- 141 G. Gran, *Acta Chem Scand*, 1950, **4**, 559–577.
- 142 G. Gran, *Analyst*, 1952, **77**, 661.
- 143 F. J. Rossotti and H. Rossotti, *J. Chem. Educ.*, 1965, **42**, 375–378.
- 144 W. J. Kozarek and Q. Fernando, *J. Chem. Educ.*, 1972, **49**, 202–204.
- 145 J. F. Magallanes and A. F. Caridi, *Anal. Chim. Acta*, 1981, **133**, 203–208.
- 146 H. H. Hassan, M. A. M. Ibrahim, S. S. Abd El Rehim and M. A. Amin, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2010, **5**, 278–294.
- 147 R. de Levie, *How to Use Excel® in Analytical Chemistry And in General Scientific Data Analysis*, Cambridge University Press, 2001.
- 148 H. H. Girault, *Analytical and Physical Electrochemistry*, EPFL Press, Italy, 2004.
- 149 R. G. Compton, C. Batchelor-McAuley and E. J. F. Dickinson, *Understanding Voltammetry: Problems and Solutions*, Imperial College Press, 2012.
- 150 G. Inzelt, A. Lewenstam and F. Scholz, *Handbook of Reference Electrodes*, Springer Science & Business Media, 2013.
- 151 E. Rodil, L. Aldous, C. Hardacre and M. C. Lagunas, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 105603–8.
- 152 L. Leclercq and A. R. Schmitzer, *Supramolecular Chemistry*, 2009, **21**, 245–263.
- 153 A. L. Chong, M. Forsyth and D. R. MacFarlane, *Electrochim. Acta*, 2015, **159**, 219–226.
- 154 R. de Levie, *J. Chem. Educ.*, 1993, **70**, 209.
- 155 A. Kokorin, *Ionic Liquids Theory, Properties, New Approaches*, InTech, Croatia, 2011.
- 156 H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 19593–19600.
- 157 J. W. Dilleen, S. D. Sprules, B. J. Birch and B. G. D. Haggett, *Analyst*, 1998, **123**, 2905–2907.
- 158 V. Mirčeski, Š. Komorsky-Lovrić and M. Lovric, *Square-Wave Voltammetry*, Springer, Berlin, 2007.
- 159 X. Lu, C. Zhao and C. Yan, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 1959–9.
- 160 F. Yalcinkaya and E. T. Powner, *Med Eng Phys*, 1997, **19**, 299–301.
- 161 P. Peljo, L. Qiao, L. Murtomäki, C. Johans, H. H. Girault and K. Kontturi, *ChemPhysChem*, 2012, **14**, 311–314.
- 162 S. Califano, *Pathways to Modern Chemical Physics*, Springer Science & Business Media, 2012.
- 163 H. J. Paul and J. Leddy, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 1661–1668.
- 164 U. Schröder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza and J. Dupont, *New J. Chem.*, 2000, **24**, 1009–1015.
- 165 M. Tariq, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. C. Lopes and L. P. N. Rebelo, *Fluid Phase Equilib.*, 2011, **301**, 22–32.
- 166 J. B. Cooper and A. M. Bond, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 2724–2730.
- 167 I. Lavagnini, R. Antiochia and F. Magno, *Electroanalysis*, 2004, **16**, 505–506.
- 168 R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 1351–1355.
- 169 R. J. Klingler and J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 1731–1741.
- 170 N. Fietkau, A. D. Clegg, R. G. Evans, C. Villagrán, C. Hardacre and R. G. Compton, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 1041–1045.

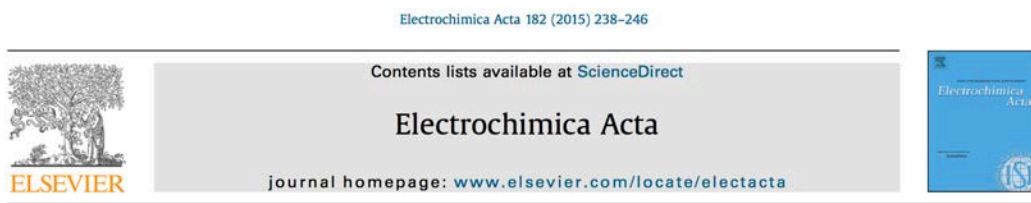
- 171 G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.*, 1983, **60**, 697–702.
- 172 Y. Wang, S. Mendoza and A. E. Kaifer, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 317–320.
- 173 K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **167**, 107–115.
- 174 V. Lockett, R. Sedev, J. Ralston, M. Horne and T. Rodopoulos, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 7486–7495.
- 175 M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 6835–6840.
- 176 F. Silva, C. Gomes, M. Figueiredo, R. Costa, A. Martins and C. M. Pereira, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **622**, 153–160.
- 177 V. R. Meyer, *J. Chromatogr. A*, 2007, **1158**, 15–24.
- 178 M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2008.
- 179 A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*, Springer, New York, NY, 2014.
- 180 M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters and G. J. Witkamp, *Green Chem.*, 2006, **8**, 241–245.
- 181 N. De Vos, C. Maton and C. V. Stevens, *ChemElectroChem*, 2014, **1**, 1258–1270.
- 182 X.-Z. R. Yuan, C. Song, H. Wang and J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*, Springer Science & Business Media, 2009.
- 183 Y. Su, J. Yan, M. Li, M. Zhang and B. Mao, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 205–212.
- 184 S. S. Moganty, R. E. Baltus and D. Roy, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **483**, 90–94.
- 185 C. Aliaga, C. S. Santos and S. Baldelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 3683–3700.
- 186 S. Baldelli, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 421–431.
- 187 V. D. and B. M., *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **541**, 1–11.
- 188 Y.-Z. Su, Y.-C. Fu, Y.-M. Wei, J.-W. Yan and B.-W. Mao, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 2764–2778.
- 189 M. V. Fedorov, A. A. Kornyshev and N. Georgi, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 296–299.
- 190 H. Weingärtner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 654–670.
- 191 H. Weingärtner, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2013, **18**, 183–189.
- 192 K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, 2002.
- 193 C. Thomazeau, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, S. Luts and B. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5264–5265.
- 194 T. Robert, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou and B. Gilbert, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**, F115–F121.
- 195 G.-N. Ou, M.-X. Zhu, J.-R. She and Y.-Z. Yuan, *Chem. Commun.*, 2006, 4626–4628.
- 196 R. Kanzaki, H. Doi, X. Song, S. Hara, S.-I. Ishiguro and Y. Umabayashi, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 14146–14152.
- 197 H. Wang, C. Zhao, A. I. Bhatt, D. R. MacFarlane, J.-X. Lu and A. M. Bond, *ChemPhysChem*, 2009, **10**, 455–461.
- 198 D. Millán, M. Rojas, J. G. Santos, J. Morales, M. Isaacs, C. Díaz and P. Pavez, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 4412–4418.
- 199 P. S. Guin, S. Das and P. C. Mandal, *Int. J. Electrochem.*, 2011, **2011**, 1–22.
- 200 E. I. Rogers, Y. Wang, S. R. Belding and R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, **648**, 134–142.

- 201 Y. Wang, S. R. Belding, E. I. Rogers and R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **650**, 196–204.
- 202 V. A. Nikitina, R. R. Nazmutdinov and G. A. Tsirlina, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 668–677.
- 203 I. M. Kolthoff and M. K. Chantooni Jr, *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 856–866.
- 204 I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni and S. Bhowmik, *Anal. Chem.*, 1967, **39**, 1627–1633.
- 205 P. T. Sotomayor, I. M. Raimundo, A. J. G. Zarbin, J. J. R. Rohwedder, G. Oliveira-Neto and O. L. Alves, *Sens. Actuator B-Chem.*, 2001, **74**, 157–162.
- 206 O. Korostynska, K. Arshak, E. Gill and A. Arshak, *Sensors*, 2007, **7**, 3027–3042.
- 207 A. Baeza, A. García-Mendoza and L. Vierna, *J. Mod. Edu. Rev.*, 2013, **3**, 407–415.
- 208 T. Tuvic, I. A. Pašti and S. V. Mentus, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **654**, 102–107.
- 209 I. A. Pašti, T. Lazarević-Pašti and S. V. Mentus, *J. Electroanal. Chem.*, 2012, **665**, 83–89.
- 210 K. Yamamoto, G. Shi, T. Zhou, F. Xu, M. Zhu, M. Liu, T. Kato, J.-Y. Jin and L. Jin, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **480**, 109–117.
- 211 F. H. Lohman, *J. Chem. Educ.*, 1955, **32**, 155.
- 212 T. Nowicka-Jankowska, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1971, **33**, 2043–2050.
- 213 L. E. Vidal-Salgado and C. Vargas-Hernández, *Am. J. Analyt. Chem.*, 2014, **05**, 1290–1301.
- 214 L. P. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 2721–2739.
- 215 L. P. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4239–4247.
- 216 L. P. Hammett and H. J. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 827–829.
- 217 J. Dupont and J. Spencer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5296–5297.
- 218 G. Driver and K. E. Johnson, *Green Chem.*, 2003, **5**, 163–169.
- 219 C. Daguene, P. J. Dyson, I. Krossing, A. Oleinikova, J. Slattery, C. Wakai and H. Weingärtner, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 12682–12688.
- 220 T. Singh and A. Kumar, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 12968–12972.
- 221 G. W. Castellan, *Physical Chemistry*, Maryland, Third Edition. 1983.
- 222 P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, Ninth Edition. 2014.
- 223 S. Bintein and J. Devillers, *Chemosphere*, 1994, **28**, 1171–1188.
- 224 L. D. Burke and D. P. Whelan, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, **135**, 55–65.
- 225 A. M. Brown, *Comput Methods Programs Biomed*, 2001, **65**, 191–200.
- 226 R. Barhdadi, M. Troupel, C. Comminges, M. Laurent and A. Doherty, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 277–282.
- 227 K. Levecque, F. Anseel, A. De Beuckelaer, J. Van der Heyden and L. Gisle, *Res Policy.*, 2017, **46**, 868–879.

Anexos.

Anexo A.

Primera página del artículo aceptado y publicado bajo la referencia García-Mendoza, A.; Aguilar, J. C. *Electrochim. Acta* 2015, 182, 238–246.



Analysis of water in room temperature ionic liquids by linear sweep, differential pulse and square wave cathodic stripping voltammetries



Arturo García-Mendoza¹, Julio C. Aguilar^{1,*}

Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 04310, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 June 2015
Received in revised form 21 August 2015
Accepted 8 September 2015
Available online 12 September 2015

Keywords:

Room Temperature Ionic Liquids
Water determination
Square Wave Voltammetry
Gold oxide growth

ABSTRACT

In this work we put forward an optimized electroanalytical method for the determination of water in room temperature ionic liquids (RTILs) based on the reduction of a gold oxide layer prepared by chronoamperometry on gold electrodes under the presence of trace water. Linear sweep, differential pulse and square wave voltammetries were compared as stripping techniques, and the chronoamperometric growth of the gold oxide layer was studied and optimized, confirming the formation of up to three monolayers of AuO on the surface of the working electrode. For [C₂mim][NTf₂], dried for 12 h at 60 °C, concentrations of water of 110.5±4.6 ppm, a sensitivity of $-i_{p,c}/C=(10.9\pm 0.4)\times 10^{-7}$ A ppm⁻¹, a LOD=3.3 ppm and a LOQ=11.0 ppm were found using the proposed CSSWV method.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Anexo B.

Constancia de presentación de la segunda parte del trabajo experimental en la 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, en 2013.



Anexo C.

Constancia de presentación de la primera parte del trabajo experimental en la 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, en 2014.

Mexico



65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

31 August to 5 September, 2014
Lausanne, Switzerland

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that **Arturo García-Mendoza** participated with the Poster presentation entitled **Determination of water in imidazolium-based ionic liquids by cathodic stripping square wave voltammetry.**

(Authors: Arturo García-Mendoza, Julio-César Aguilar-Cordero)
at the 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
on 31 August to 5 September, 2014 in Lausanne, Switzerland.

A handwritten signature in blue ink, which appears to read 'Hubert Girault'.

Professor Hubert Girault
Chair, Organizing Committee
65th Annual ISE Meeting in Lausanne, Switzerland

Anexo D.

Constancia de presentación de la segunda parte del trabajo experimental en la 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, en 2015.



66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

4-9 October, 2015
Taipei, Taiwan

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that **Arturo-de-Jesus García-Mendoza** participated with the Poster presentation entitled
Construction and evaluation of reference electrodes for imidazolium-based ionic liquids. An analytical description.
(Authors: *Arturo-de-Jesus García-Mendoza, Julio-César Aguilar-Cordero*)
in the 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry held in Taipei from 4-9 October, 2015.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Bing Joe Hwang', is written above the printed name.

Kind regards,
Prof. Bing Joe Hwang
Chair, Organizing Committee
66th Annual ISE Meeting in Taipei, Taiwan



Anexo E.

Constancia de presentación de la primera parte del trabajo experimental en The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, en 2015.

04/01/16 6:10 p.m.



2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
December 15 – 20, 2015 * * * Honolulu, Hawaii, USA

Sponsors:
American Chemical Society, Canadian Society for Chemistry, Chemical Society of Japan, New Zealand Institute of Chemistry, Royal Australian Chemical Institute,
Korean Chemical Society, Chinese Chemical Society

Certificate of Attendance

This is to certify that

Julio César Aguilar-Cordero

Participated in the 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies [Pacifichem 2015]
December 15 – 20, 2015 * * * Honolulu, Hawaii, USA

Nancy Todd, Congress Manager

Anexo F.

Constancia de presentación de la tercera parte del trabajo experimental en la 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, en 2016.



67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

21-26 August, 2016
The Hague, The Netherlands

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that **Arturo García-Mendoza** participated with the **Poster** presentation entitled
Electrochemical study of interfaces between electrical conductors and imidazolium-based ionic liquids.
at the 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry on
21-26 August, 2016 in The Hague, The Netherlands.
(Co-Authors: *Carlos M. Bermejo-Gerardo, Julio C. Aguilar*)



A handwritten signature in blue ink, which appears to be 'M. Koper'.

Kind regards,
Marc Koper

*Conference co-chair 67th Annual Meeting
of the International Society of Electrochemistry*

Anexo G.

Carta del director de Grupo de Ingeniería Química, Ambiental y Bioprocesos de la Universidad de León, Dr. Antonio Morán, avalando la estancia en el extranjero en 2015.

Chemical, Environmental and Bioprocess Engineering Group



León, 29 de Julio de 2015

Por la presente informo que D. Arturo de Jesús García Mendoza ha realizado una estancia de dos semanas durante el mes de Julio del presente año en el Grupo de Ingeniería Química, Ambiental y Bioprocesos de la Universidad de León.

Durante la estancia ha colaborado en el desarrollo de los trabajos de voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica siendo totalmente satisfactoria y productiva su presencia para el desarrollo de las actividades mencionadas.

Chemical, Environmental and
Bioprocess Engineering Group

Antonio Morán

Director del Grupo

Anexo H.

Barrido anódico.

Incremento gradual del potencial de electrodo hacia valores positivos, con respecto al potencial inicial, de tal forma que $E_i < E_f$.

Barrido catódico.

Incremento gradual del potencial de electrodo hacia valores negativos, con respecto al potencial inicial, de tal forma que $E_i > E_f$.

Dominio anódico.

Sección del EW que comprende el intervalo de potencial comprendido entre el OCP y la barrera anódica.

Dominio catódico.

Sección del EW que comprende el intervalo de potencial comprendido entre el OCP y la barrera catódica.

Reacción de formación de disolución.

Describen la interacción que se presenta entre un soluto y un disolvente para producir especies químicas solvatadas bajo algunos de estos procesos secuenciales: solvatación molecular, solvólisis o disociación iónica.

Reacción al equilibrio de la disolución.

Describe las interacciones entre solutos solvatados o bien, entre solutos y el disolvente para producir especies químicas que no fueron, necesariamente, introducidas desde un inicio. Estas reacciones son producto de interacciones fisicoquímicas y pueden ser reacciones de intercambio de partículas en medio

homogéneo (ácido – base, redox o de formación de complejos) o de formación de interfases condensadas (precipitación, distribución, adsorción).

Referencia extratermodinámica.

La determinación del coeficiente de transferencia de la i -ésima especie química del agua a un disolvente orgánico, $\Gamma_{i(H_2O \rightarrow org)}$, puede efectuarse por medio de diversos compuestos que por su gran tamaño y unitaria se presume que presentan la misma energía de solvatación en todos los disolventes. Algunos de estos compuestos son el tetrafenilborato de tetrafenilarsonio, el bis(ciclopentadienil)hierro(II), la *o*-nitroanilina, o los cationes bis(ciclopentadienil)cobalto(III) o rubidio(I).

Estos compuestos son llamados de referencia extratermodinámica ya que se presupone que:

Ecuación 53

$$\Gamma_{i(H_2O \rightarrow org)} = \frac{a_{i(H_2O)}}{a_{i(org)}} = 1$$

En estas condiciones, es posible plantear correlaciones de espaldas de pX entre disolventes.

Tiempo ventana.

Para cada técnica electroquímica, existe un tiempo τ , a partir del cual se alcanza un estado estacionario sensible a la concentración del analito. Este término se conoce como tiempo venta y es un factor discriminante para los mecanismos acoplados. Una reacción química acoplada podrá desarrollarse en un tiempo t' . Cuando $t' \ll \tau$, la reacción química acoplada tendrá un gran efecto sobre el patrón de respuesta.