

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS DEL SISTEMA QUINONA-HIDROQUINONA EN METANOL POR EL METODO DE VOLTAMPEROMETRIA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

MARIO ALBERTO RUIZ ESPARZA

MEXICO, D. F.



1982

**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

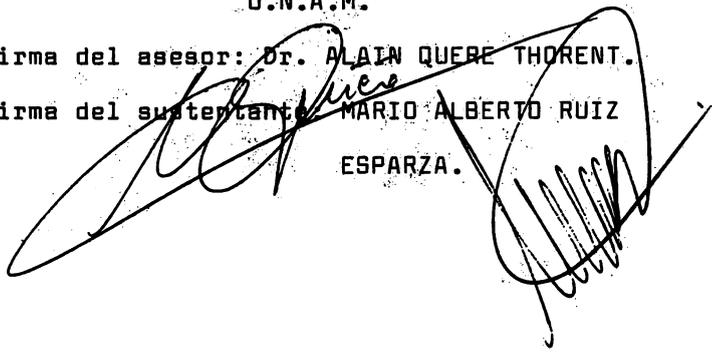
Jurado asignado según el tema:

PRESIDENTE	Prof. MA. ANTONIA DOSAL G.
VOCAL	Prof. REBECA SANDOVAL M.
SECRETARIO	Prof. ALAIN QUERE T.
1er.SUPLENTE	Prof. SANTIAGO CAPELLA V.
2do.SUPLENTE	Prof. INES FUENTES N.

Sitio donde se desarrolló el tema: División de Estudios de Posgrado. Departamento de Química Analítica. Facultad de Química. U.N.A.M.

Nombre completo y firma del asesor: Dr. ALAIN QUERE THORENT.

Nombre completo y firma del sustentante: MARIO ALBERTO RUIZ ESPARZA.



A mis padres

Mario y Josefina

A mis hermanos

Ligia Josefina

Verónica

David Amílcar

A mis Maestros

A mi tía Ma. de la Luz

A mis primos

A mis amigos

Agradecimiento

Al Dr. Alain Queré por su valiosa ayuda en la elaboración de esta tesis

Al Dr. Fouad Chouaib

A todos aquellos que de alguna manera contribuyeron en este trabajo

0

I N D I C E

	pág.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I: "TEORIA"	3
REACCION ELECTROQUIMICA	4
CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL	8
DETERMINACION DE PARAMETROS CINETICOS Y TERMODINAMICOS PARA SISTEMAS LENTOS	13
CIRCUITO DE ELECTROLISIS	17
EL SISTEMA QUINONA-HIDROQUINONA	20
CAPITULO II: "DESARROLLO EXPERIMENTAL"	25
(Introducción)	
I.- ELECTRODO DE REFERENCIA	27
II.- ELECTRODO DE TRABAJO	29
III.- ELECTROLITO SOPORTE	32
IV.- SISTEMAS REGULADORES DE pH EN METANOL (TAMPONES)	32
(Desarrollo)	
REACTIVOS	33
SOLUCIONES	35
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	37
MONTAJE EXPERIMENTAL	39

6

CAPITULO III: "DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CONCLUSIONES"	40
RESULTADOS EXPERIMENTALES	41
DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	51
CONCLUSIONES	54
APENDICE I	55
BIBLIOGRAFIA	56

I N T R O D U C C I O N

Una de las tendencias actuales de investigación en el campo de la Química Analítica es el estudio de los disolventes no acuosos. Entre éstos, se encuentra el metanol, el cual es un disolvente anfiprótico disociante con propiedades muy semejantes a las del agua, que tiene aplicaciones muy diversas tanto analíticas como industriales y de síntesis.

En el ámbito analítico es de interés el estudio de algunas sustancias que no son solubles en agua, pero sí lo son en este disolvente. Dentro de este tipo de sustancias se encuentran las quinonas, que generalmente presentan propiedades redox y ácido-base en la mayoría de los disolventes (1).

Entre estas quinonas, se puede mencionar en particular a la perezona, que es una quinona sustituida, soluble en metanol, con propiedades ácido-base, redox, complejantes, y que presenta absorción en la zona del espectro electromagnético correspondiente al visible. Por todo lo anterior, es una sustancia potencialmente idónea para ser utilizada como reactivo analítico, para lo cual es necesario el conocimiento de su comportamiento en metanol.

El motivo fundamental de este trabajo consiste en implementar una metodología adecuada para estudiar la manera en que se comportan ciertas sustancias en metanol, que como la perezona, pertenecen a la familia de las quinonas.

Se seleccionó para iniciar el desarrollo del presente trabajo a la quinona, representante de esta familia, que no tiene sustituyentes en el anillo bencénico. De esta manera, es posible conocer las propiedades del anillo quinónico propiamente dicho para, posteriormente, poder estudiar a las quinonas sustituidas y diferenciar los efectos provenientes de la influencia de los sustituyentes correspondientes.

Por otra parte, cabe señalar que no se encuentran datos en la literatura acerca del comportamiento electroquímico del sistema Quinona-Hidroquinona en metanol, aunque sí se encuentra amplia información sobre estudios de quinonas en solventes no acuosos, y en particular en etanol (6).

Como una parte del estudio analítico del sistema Quinona-Hidroquinona en metanol, en la presente investigación, se determina el potencial normal condicional a distintos valores de pH. Se calculan además, los correspondientes valores de las corrientes de intercambio (i^*), así como los coeficientes de transferencia de carga (α), para poder obtener el valor del potencial normal condicional del sistema a $\text{pH} = 0$, con respecto a un electrodo de referencia de calomel saturado en metanol.

La técnica empleada en este estudio es la voltamperometría, por ser una de las técnicas de investigación electroquímica más adecuada para estudiar el comportamiento de sustancias que poseen propiedades redox y ácido-base. Dicha técnica permite obtener parámetros cinéticos y termodinámicos, dependientes del pH, tales como $E^{\circ'}$ (potencial normal condicional), i^* y α .

CAPITULO I

"TEORIA"

REACCION ELECTROQUIMICA:

Una reacción electroquímica es un proceso en el cual, al igual que en una reacción redox, se realiza un intercambio de electrones. En este caso, el intercambio se efectúa en una interfase constituida generalmente por un electrodo y una disolución que contiene especies iónicas.

A las especies que son capaces de oxidarse o reducirse en la superficie del electrodo, es decir, que participan en una reacción electroquímica, se les denomina especies electroactivas y pueden ser iones o sustancias presentes en forma molecular.

Al proceso global de una reacción electroquímica se le designa por el nombre de electrólisis, y consiste en el paso de corriente eléctrica a través de una disolución iónica en la cual están sumergidos electrodos, para realizar el intercambio electrónico y se lleve a cabo dicho proceso. Para que haya paso de corriente es necesario establecer una diferencia de potencial adecuada entre los electrodos y esto se logra por medio de un generador eléctrico o fuente de potencial eléctrico.

Para poder estudiar los fenómenos de electrólisis se requiere de un montaje que consiste de los siguientes elementos:

- a) Celda de electrólisis que contiene a la solución que se electrolizará.
- b) Un generador y un potenciostato que constituyen la fuente de potencial o fuente de corriente, según sea el caso.

c) Aparatos de medición como milivoltímetro y amperímetro, conductores y conexiones eléctricas necesarias.

d) Electroodos.

Los electroodos pueden ser de tres tipos distintos. En primer término están los electroodos de trabajo, los cuales se llaman atacables cuando participan directamente en una reacción electroquímica e inatacables cuando sólo intercambian electrones con la disolución iónica. En segundo lugar se encuentran los electroodos de referencia, que tienen un potencial constante en una disolución, aun cuando pase corriente eléctrica a través de ellos. Finalmente están los electroodos auxiliares, que son complementarios al electroodo de trabajo y en general son inatacables.

En la práctica no es posible hacer una electrólisis utilizando una sola interfase electroodo-disolución, por lo que es necesario emplear al menos dos interfases.

Una de las interfases lleva el nombre de cátodo, y es donde se realiza la reducción; la otra interfase se llama ánodo, - en donde se efectúa la oxidación.

En el circuito constituido por el generador, los conductores y electroodos, la corriente eléctrica se debe al paso de los electrones mientras que, en la disolución, el paso de corriente eléctrica se debe a los movimientos de las especies iónicas, las cuales pueden migrar en presencia del campo eléctrico establecido entre los 2 electroodos (2)(3).

En adelante nos ocuparemos del paso de corriente eléctrica en la interfase electrodo-disolución, que como se mencionó, se debe al intercambio de electrones como consecuencia de una reacción electroquímica.

Como la corriente eléctrica, que circula en el circuito, tiene el mismo valor en cualquier punto del mismo, se infiere que cuando se lleva a cabo una reacción de oxidación, se realiza simultáneamente otra de reducción; las corrientes globales en cada caso deben ser iguales. Es posible separar el compartimiento anódico del catódico por medio de una pared porosa o puente salino (3); con esto se evita que las sustancias que se transforman en uno de los electrodos reaccionen químicamente con las que se encuentran en el seno de la disolución, o con el otro electrodo, y produzcan interferencias indeseables.

Cuando se lleva a cabo una electrólisis, la especie que reacciona en el electrodo de trabajo sufre una transformación y es posible detener la electrólisis cuando, en las proximidades del electrodo, no queda sustancia disponible para continuar la reacción. Por estas consideraciones, nos damos cuenta que el transporte de las sustancias electroactivas hacia el electrodo de trabajo, juega un papel muy importante en el estudio de las reacciones electroquímicas.

Hay 3 formas básicas de transporte y son:

- a) Transporte por migración iónica.- Las especies iónicas situadas en un campo eléctrico se mueven en la direc--

ción del mismo cuando son positivas y en sentido inver-
so cuando son negativas. Dicho campo eléctrico es el
gradiente de potencial eléctrico entre los electrodos.
La fracción del total de la corriente eléctrica trans-
portada por un ión, se le denomina número de transpor-
te.

- 2) Transporte por difusión.- Las especies en solución, --
pueden difundir de las zonas de mayor concentración a
las zonas de menor concentración, hasta que el poten-
cial químico tenga el mismo valor en cualquier punto
de la disolución.
- 3) Transporte por convección.- Las sustancias en disolu-
ción pueden ser transportadas por agitación, diferencia
de temperatura o por cualquier otro fenómeno distinto -
al de migración y difusión.

CURVAS INTENSIDAD - POTENCIAL:

En adelante, un par redox (oxidante y reductor), lo denominaremos sistema electroquímico y estudiaremos las reacciones electroquímicas que dicho sistema es capaz de producir en la superficie de un electrodo dado.

Hay una gran cantidad de variables que afectan a las reacciones electroquímicas y podemos clasificarlas en 5 grupos principales:

- a) Variables de electrodo: material, superficie, geometría, condiciones de superficie y otras.
- b) Variables externas, temperatura, presión, tiempo (t), - etc..
- c) Variables de solución: concentraciones de oxidante y de reductor en el seno de la disolución, concentraciones de otras especies, pH, solvente y muchas más.
- d) Variables eléctricas: potencial, corriente, cantidad de corriente, etc..
- e) Variables de transferencia de masa: modo de transporte, concentración en la superficie en el electrodo, y otras

Experimentalmente se hace lo posible para mantener la gran mayoría de las variables anteriores como constantes y enfocarnos en el estudio de sólo dos de ellas; en particular nos interesamos en las variables: corriente eléctrica y potencial (3).

La utilidad de conocer las relaciones matemáticas de esas dos variables estriba en que nos permite conocer los parámetros termodinámicos y cinéticos de la reacción, como veremos a continuación.

Para la reacción electroquímica:



donde O es el oxidante en la solución; R, el reductor en la solución; n, el número de electrones intercambiados; e, el símbolo para denominar a un electrón; k₁ y k₂ son, respectivamente, las constantes de velocidad de reacción para la reducción y la oxidación, podemos establecer una ecuación que nos relacione la corriente total en función de la velocidad global de la reacción electroquímica y es:

$$i = nFs (v_1 - v_2)$$

Si las velocidades de reacción son funciones que dependen directamente de las concentraciones de las especies en la superficie del electrodo, es decir, ambas reacciones son de primer orden, podemos escribir la ecuación anterior en la forma:

$$i = nFs (k_1 R_{el} - k_2 O_{el})$$

En las ecuaciones anteriores, F es el Faraday; a , la superficie del electrodo; v_1 la velocidad de la reducción y v_2 la velocidad de la oxidación.

Haciendo un desarrollo adecuado y tomando en cuenta que las constantes de velocidad tienen la forma:

$$k_1 = k^0 \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT}$$

$$k_2 = k^0 \exp \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT}$$

donde k^0 se denomina constante de velocidad estándar de intercambio; α , el coeficiente de transferencia de carga (2)(3) - (4)(9); R , la constante universal de los gases; T , la temperatura absoluta; η , el sobrepotencial definido por: $E - E^{0'}$ en donde E es el potencial aplicado al electrodo de trabajo y $E^{0'}$ es el potencial normal condicional del sistema (2)(3)(4).

Podemos escribir finalmente:

$$i = n F a k^0 \left[R_{el} \exp \frac{\alpha n F (E - E^{0'})}{RT} - O_{el} \exp \frac{(1 - \alpha) n F (E - E^{0'})}{RT} \right]$$

Esta ecuación nos describe el comportamiento de la corriente para cualquier sistema electroquímico, a condición de conocer la concentración de las especies involucradas en la superficie del electrodo de trabajo.

De lo anterior se desprende la importancia de los métodos de investigación en régimen de difusión estacionaria, ya que éstos permiten evaluar la concentración, en el electrodo, de las

especies involucradas cuando se conocen las corrientes límites de difusión, las constantes de difusión al electrodo y la concentración de las especies en el seno de la disolución. Además, dichos métodos permiten evaluar directamente las constantes de velocidad de difusión de las especies electroactivas (si se conocen las constantes de difusión) al electrodo, sabiendo que:

$$\frac{d_R}{F_s} = k_{DR} \quad \frac{d_O}{F_s} = k_{DO}$$

en donde k_{DR} y k_{DO} , son las constantes de velocidad de difusión para el reductor y el oxidante respectivamente; d_R y d_O , son las constantes de difusión para el reductor y oxidante. (2) (3) (4).

La ecuación de corriente, en función del potencial aplicado, para un régimen de difusión estacionaria es:

$$i = k^0 \left[\frac{i_R - i}{k_{DR}} \exp \frac{\alpha n F (E - E^{0'})}{RT} + \frac{i_0 - i}{k_{DO}} \exp \frac{(1 - \alpha) n F (E - E^{0'})}{RT} \right]$$

donde i_R es la corriente límite de oxidación, e i_0 es la corriente límite de reducción.

Despejando la corriente de la ecuación anterior y llamando

$f = \frac{F}{RT}$, se obtiene la siguiente expresión:

$$i = \frac{\frac{i_R}{k_{DR}} \exp(\alpha n f \eta) + \frac{i_0}{k_{DO}} \exp(-(1 - \alpha) n f \eta)}{\frac{1}{k^0} + \frac{\exp(\alpha n f \eta)}{k_{DR}} + \frac{\exp(-(1 - \alpha) n f \eta)}{k_{DO}}}$$

Se puede desarrollar esta ecuación cuando en solución está presente únicamente el reductor, por lo que i_0 tiene un valor

de cero. Similarmente, se puede hacer el desarrollo cuando en solución está presente sólo el oxidante y el valor de i_R es igual a cero; se encuentran las siguientes expresiones:

a) Reductor solo:

$$\frac{i_R - i}{i} = \frac{K_{DR}}{k^0} \exp(-\alpha n f \eta) + \frac{K_{DR}}{K_{DO}} \exp(-n f \eta)$$

b) Oxidante solo:

$$\frac{i_O - i}{i} = \frac{K_{DO}}{k^0} \exp((1-\alpha) n f \eta) + \frac{K_{DO}}{K_{DR}} \exp(n f \eta)$$

Las ecuaciones anteriores pueden simplificarse en dos casos:

1) Cuando el cociente de K_D/k^0 es menor de 0.1 sólo se toma en cuenta el segundo miembro, tanto para el reductor como para el oxidante; esta simplificación nos conduce directamente a la ecuación de Nernst. (2)(3)(4)(9)

2) Cuando el cociente K_D/k^0 es mayor de 100, sólo se toma en cuenta el primer miembro de la derecha en ambas ecuaciones. Esta última simplificación conduce a las ecuaciones de Tafel (2)(3)(4)(9).

Cuando el cociente K_D/k^0 se encuentra entre 0.1 y 100, se deben tomar en cuenta ambos miembros de la ecuación para obtener las curvas intensidad-potencial correspondientes.

DETERMINACION DE PARAMETROS TERMODINAMICOS Y CINETICOS PARA SISTEMAS LENTOS:

En electroquímica, se denominan sistemas lentos aquellos - en los que al aplicar las ecuaciones generales de intensidad--- potencial, el cociente k_D/k^0 es mayor de 100. Es posible estudiar el comportamiento de estos sistemas por medio de las e--cuaciones de Tafel.

Si escribimos la ecuación general (2) en función de la -- corriente de intercambio i^* , definida por:

$$i^* = nFsk^0(1-\alpha)_R^\alpha$$

y tomando en cuenta que, en el caso en el que $D = R$, se puede escribir:

$$i^* = nFsk^0C$$

donde n , F , s , k^0 , representan los mismos parámetros que en la ecuación general (2) y C representa la concentración de las especies en solución, la ecuación general se modifica y queda - en la forma:

$$i = i^* \left[\frac{R_{e1}}{R} \exp(\alpha n f \eta) - \frac{0_{e1}}{0} \exp(-(1-\alpha) n f \eta) \right]$$

Cuando se hacen estudios en régimen de difusión estaciona--rio, la ecuación se transforma en:

$$i = i^* \left[\left(1 - \frac{1}{i_R}\right) \exp(\alpha n f \eta) - \left(\frac{1}{i_0} - 1\right) \exp(-(1-\alpha) n f \eta) \right]$$

Ecuaciones de Tafel.

Las ecuaciones de Tafel se deducen de la ecuación anterior; dichas ecuaciones son válidas para sistemas muy lentos.

En estos sistemas, aparecen dos curvas intensidad-potencial, independientes una de la otra, que corresponden a la onda de reducción y a la de oxidación; debemos mencionar que la onda de reducción aparece a un potencial más negativo que el potencial normal condicional, $E^{0'}$, mientras que la onda de oxidación aparece a un potencial mayor que $E^{0'}$. De esta manera, en un régimen de difusión estacionario, la diferencia entre $E_{1/2}^R - E_{1/2}^O$ es mayor de 500 mV.

E_2^R , representa el potencial de media onda de oxidación, en tanto que $E_{1/2}^O$ representa el potencial de media onda de reducción.

Ecuación de Tafel para la oxidación:

$$i = i^* \frac{i_R - i}{i_R} \exp(\alpha n f \eta)$$

Ecuación de Tafel para la reducción:

$$i = -i^* \frac{i - i_0}{i_0} \exp(-(1-\alpha) n f \eta)$$

Partiendo de las ecuaciones de Tafel, podemos llegar a dos expresiones muy importantes para el potencial en función de la corriente:

Para la reducción:

$$E = E^{0'} + \frac{1}{\alpha n f} \ln \frac{i_R}{i^*} + \frac{1}{\alpha n f} \ln \frac{i}{i_R - i}$$

Haciendo una gráfica de $E = f(\log(\frac{1}{i_R - i}))$, se obtienen los siguientes datos (a 25°C y 1 atm de presión):

ordenada al origen:

$$b = E^{0'} + \frac{0.06}{\alpha n} \log \frac{i_R}{i^*}$$

pendiente:

$$m = \frac{0.06}{\alpha n}$$

Similarmente, para la oxidación:

$$E = E^{0'} - \frac{1}{(1-\alpha)nf} \ln \frac{i_0}{i^*} - \frac{1}{(1-\alpha)nf} \ln \frac{-i}{(i - i_0)}$$

al representar gráficamente $E = f(\log(\frac{-i}{i - i_0}))$, se obtiene:

ordenada al origen:

$$b = E^{0'} - \frac{0.06}{(1-\alpha)n} \log \frac{i_0}{i^*}$$

pendiente:

$$m = - \frac{0.06}{(1-\alpha)n}$$

Si empleamos los valores correspondientes a los potenciales de media onda, es fácil demostrar la siguiente expresión a 25°C y 1 atm de presión:

$$\Delta E_{1/2} = \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{(1-\alpha)} \right] \frac{0.06}{n} \log \frac{1}{i^*} + \frac{0.06}{n} \log i_R^{1/\alpha} i_0^{1/(1-\alpha)}$$

Cuando la corriente tiene la mitad del valor de la corriente límite de difusión, el potencial está definido como el potencial de media onda y tiene las siguientes expresiones:

Para el reductor:

$$E_{1/2}^R = E^{0'} + \frac{1}{\alpha n f} \ln \frac{i_R}{i^*}$$

Para el oxidante:

$$E_{1/2}^O = E^{0'} + \frac{1}{(1-\alpha) n f} \ln \frac{i^*}{i_O}$$

A partir de las curvas intensidad-potencial es factible obtener los siguientes parámetros:

- a) El potencial normal condicional ($E^{0'}$).
- b) Las corrientes límites de difusión para el oxidante (i_O) y para el reductor (i_R).
- c) Los potenciales de media onda correspondientes a la oxidación y a la reducción y, consecuentemente, el $\Delta E_{1/2}$ para el sistema el cual proporciona un criterio acerca de la rapidez del mismo.
- d) El coeficiente de transferencia de carga α para la reacción en el electrodo de trabajo.
- e) La corriente de intercambio i^* del sistema electroquímico estudiado.

CIRCUITO DE ELECTROLISIS:

El montaje para realizar una electrólisis consta de dos -- electrodos, entre los cuales se impone una diferencia de potencial.

Si hay paso de corriente, la diferencia de potencial aplicada a los electrodos es distinta a la tensión de electrólisis (3)(4). Debemos tomar en cuenta la caída óhmica en la celda comprendida entre los electrodos, la cual es el resultado del - producto de la resistencia eléctrica de la disolución (R) por - la intensidad de corriente (i); por tanto, la diferencia de potencial aplicada está dada por la siguiente ecuación:

$$V = E + Ri$$

en donde V, representa dicha diferencia de potencial; E, la -- tensión de electrólisis, y Ri, el término correspondiente a la caída óhmica.

El montaje constituido por 2 electrodos es útil cuando la caída óhmica es despreciable porque, en caso contrario, es necesario conocer el valor del producto Ri para cada valor de diferencia de potencial aplicada y esto representa un trabajo laborioso y lento.

Para evitar este inconveniente se han diseñado dispositivos electrónicos llamados potencióstatos que permiten trabajar con un montaje constituido por 3 electrodos:

- a) Electrodo indicador o de trabajo.

b) Electrodo de referencia.

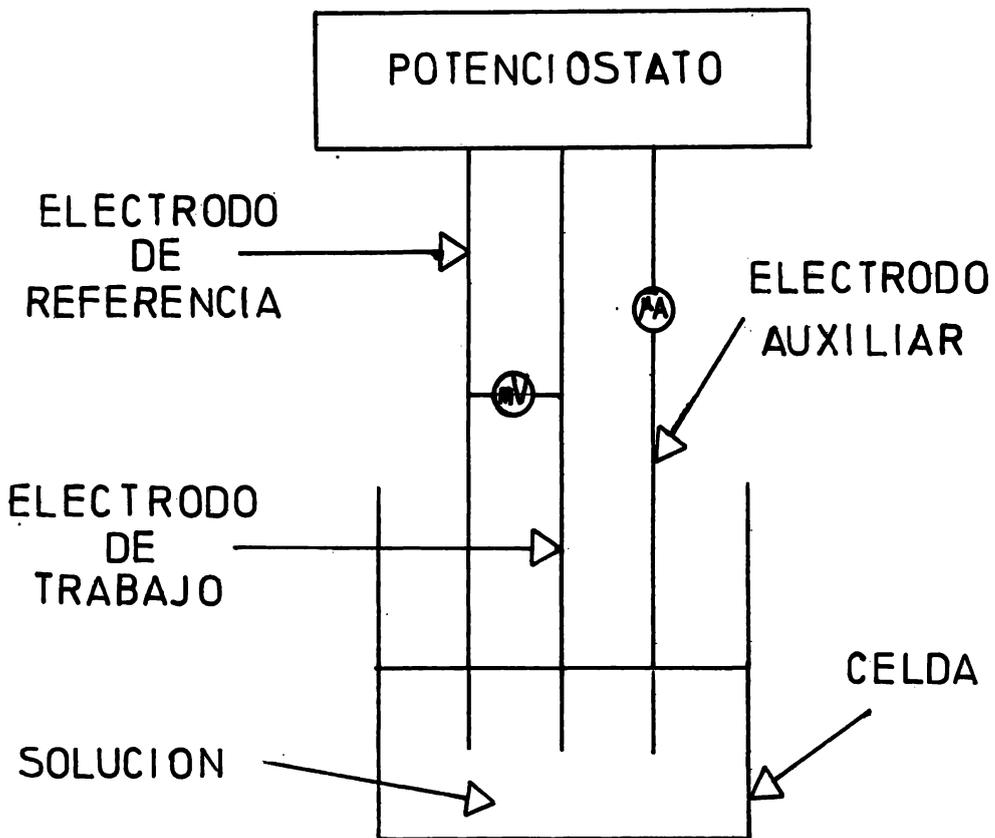
c) Electrodo auxiliar.

La electrólisis se lleva a cabo entre el electrodo de trabajo y el auxiliar (cualquier tipo de electrodo, de preferencia inatacable) y la corriente que circula entre ambos constituye la corriente de electrólisis.

Para llevar a cabo la electrólisis se impone una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia. En este último pasa una corriente muy pequeña, y el término Ri , para el circuito constituido entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia es despreciable; por tanto podemos decir que la tensión aplicada entre ellos es igual a su diferencia de potencial, razón por la cual es posible conocer el potencial del electrodo de trabajo en forma independiente del valor de la corriente de electrólisis.

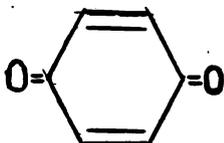
Por todo lo anterior, se ha eliminado el término de caída óhmica, para el circuito electrodo de trabajo-electrodo de referencia, ya que entre ellos no circula la corriente de electrólisis.

CIRCUITO DE ELECTROLISIS



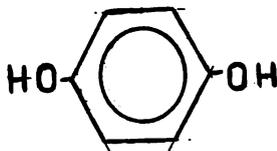
EL SISTEMA QUINONA - HIDROQUINONA:

La quinona o benzoquinona tiene la siguiente estructura:



y la representaremos por la letra Q.

La hidroquinona o benzohidroquinona tiene una estructura:

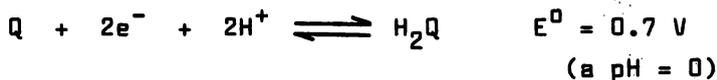


y la representaremos por H_2Q .

La hidroquinona es un ácido débil en agua y sus equilibrios ácido-base son:



La reacción electroquímica de reducción es:



La reacción y la corriente en régimen de difusión estacionario dependen del pH. Las reacciones del sistema en función del pH se pueden consultar en la bibliografía (3)(5).

Los posibles sistemas redox en medio "tamponado" son:





Si las concentraciones de HB y B⁻ son lo bastante grandes, con respecto a los de Q y H₂Q, para que su concentración en el electrodo sea prácticamente la misma que en la solución la corriente sólo estará limitada por la difusión de Q y H₂Q. (3)(5)

En estas condiciones las curvas intensidad-potencial que se observan con electrodo de platino, corresponden a sistemas rápidos; en cambio, cuando el medio no está suficientemente "tamponado", las curvas obtenidas aparentemente corresponden a un sistema lento (5).

Este sistema ha sido ampliamente estudiado en agua y en otros solventes y ya se conocen los valores de los potenciales normales del mismo en agua (3)(5) y en solventes como dimetil sulfóxido (6). Sin embargo, hasta la fecha no se encuentra en la bibliografía ningún dato acerca del valor de dicho potencial en metanol y de ahí el interés de determinarlo.

Para lograrlo se requiere contar con una referencia de potencial adecuada; y una escala conocida de pH.

Desde el punto de vista técnico, la construcción de un electrodo de referencia que pueda ser utilizado en metanol, no representa grandes inconvenientes y en la literatura se encuentran datos de varios tipos de electrodos de referencia ().

Con respecto a la escala de pH en metanol, no existe a la fecha, un convenio internacionalmente aceptado para definirla y

esto significa serias restricciones en la determinación del potencial normal; sin embargo, algunos autores (7) han propuesto algunas disoluciones amortiguadoras de pH en metanol y los valores de pH de las mismas han sido establecidas con respecto a -- una escala convencional propuesta por ellos mismos (en la cual una disolución 1M de HClO₄ corresponde a un valor de pH = 0) . En este trabajo se han determinado los valores de potencial normal condicional en dichas soluciones "tampón".

La utilidad de conocer los valores de potencial nos permite hacer predicciones para las reacciones en las que interviene el sistema Q - H₂Q y por otro lado facilita la explicación de reacciones conocidas.

Considerando la semejanza entre metanol y agua como solventes anfipróticos disociantes (6), se admite que el comportamiento ácido-base de H₂Q en metanol y en agua son similares; -- por esta razón puede suponerse que las reacciones electroquímicas del sistema en metanol se vean afectadas por el pH, y de -- ahí la necesidad de tener un medio bien "tamponado".

Puesto que las curvas intensidad-potencial en medio bien -- "tamponado" en agua corresponden a un sistema rápido, se aplica la ley de Nernst.

La ecuación que describe ampliamente el proceso es (3):

$$E = E^{\circ} - 0.06\text{pH} + 0.03\log \frac{d_{\text{H}_2\text{Q}}}{d_{\text{Q}}} + 0.03\log \frac{1 - i_{\text{Q}}}{i_{\text{H}_2\text{Q}} - 1}$$

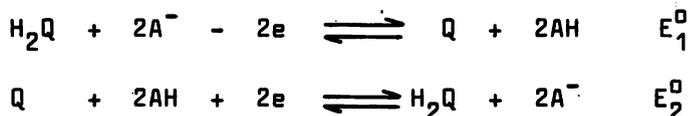
y el potencial de media onda es una función del pH:

$$(E_{1/2})' = E^{\circ} - 0.06\text{pH}$$

En las ecuaciones mostradas E^0 es el potencial normal del sistema; d_{H_2Q} y d_Q son los coeficientes de difusión de las especies; i_Q es la corriente límite de difusión de Q e i_{H_2Q} es la corriente límite de difusión de H_2Q .

Si el sistema $Q - H_2Q$ se encuentra en metanol, se espera un comportamiento semejante cuando el medio está bien "tamponado".

Las reacciones posibles son:



Es claro que si los sistemas son rápidos y los d son iguales, cuando se trabaja con una disolución de quinhidrona (mezcla equimolecular de Q y H_2Q) la corriente corta al eje de potencial en un punto correspondiente al potencial de media onda del sistema; este valor coincide con los valores de los potenciales de media onda determinados a partir de las especies Q y H_2Q en forma aislada.

Si no hay un punto definido para el potencial de media onda y observamos dos ondas independientes una de otra para la solución de quinhidrona, el sistema es lento y esto quiere decir que el intercambio electrónico entre electrodo-disolución limita la velocidad de la reacción; en este caso es cuando se aplican las ecuaciones de Tafel para estudiar al sistema.

Queda por añadir que una gran cantidad de sistemas lentos, (3) efectúan el intercambio electrónico en varios pasos; de -

25

éstos, el que sea más lento, será el que limita la velocidad -- global de la reacción. En este caso los parámetros que pueden ser obtenidos a partir de las ecuaciones de Tafel - tales como α y n - , pertenecen al paso lento de la reacción.

C A P I T U L O I I

" DESARROLLO EXPERIMENTAL "

Para realizar la parte experimental de este trabajo, fue necesario contar con un electrodo de referencia, adaptado al medio solvente estudiado, cuyo potencial de contacto líquido fuera constante y cuyo potencial fuera invariable en el tiempo.

Previamente se consultó la bibliografía existente acerca de electrodos de referencia (4) y se escogió el de calomel saturado en KCl en metanol que, por sus características, parecía ser adecuado. No obstante, la preparación de este electrodo -- fue una tarea difícil, pues algunos de los elementos constitutivos fueron difíciles de conseguir y adaptar al sistema.

El segundo paso, era seleccionar al electrodo de trabajo. Para ello y en base a los datos de la literatura acerca del sistema $Q - H_2Q$ en agua (3)(5), se pensó que los electrodos potencialmente utilizables eran de gota de mercurio (5) y un electrodo rotatorio de platino (3).

Por lo que respecta al electrodo de gota de mercurio, se observa que no es posible obtener las curvas anódicas correspondientes a la oxidación de la especie H_2Q debido a la barrera de oxidación del Hg.

Como consecuencia, para efectuar el estudio se recurrió al electrodo rotatorio de platino. Con este electrodo se confirmó que dicho sistema era un sistema muy lento, y pudieran observarse tanto las curvas de reducción como las de oxidación.

Se anexa en el Apéndice I el comportamiento del electrodo de mercurio en metanol con algunos electrolitos soporte.

I.- ELECTRODO DE REFERENCIA.

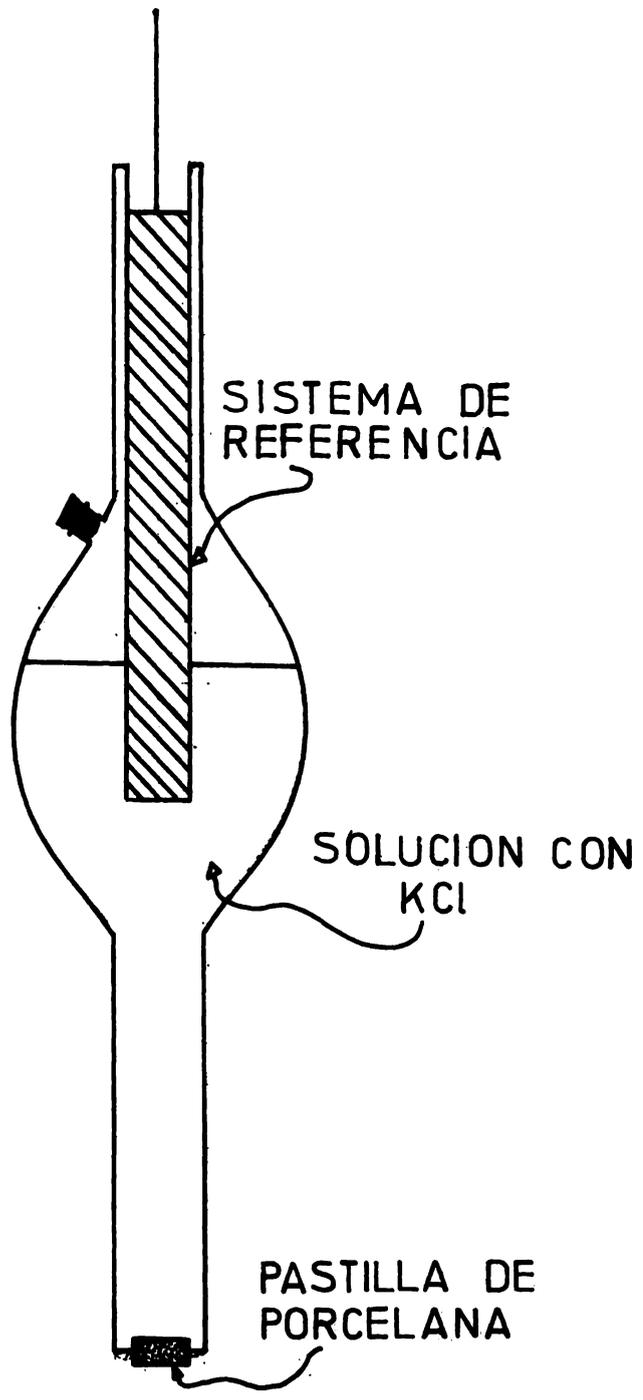
Se preparó un electrodo de referencia de calomel saturado con cloruro de potasio en metanol (4)(7) (ver esquema).

A fin de evitar que los iones cloruro difundieran a la disolución se empleó una pastilla porosa de porcelana, insertada en la extremidad inferior de un tubo de vidrio que contenía el sistema electroquímico de referencia; la pastilla permite también hacer contacto entre el electrodo y la disolución.

Para verificar la constancia del potencial de contacto líquido se preparó otro electrodo similar al anterior y se midió la diferencia de potencial entre ambos electrodos sumergidos en la misma disolución. El potencial medido fue de cero milivoltios (este valor fue comprobado con múltiples medidas). También se hicieron pruebas para comprobar la constancia del potencial, en función del tiempo transcurrido a partir de la preparación de un electrodo; para ello se midió el potencial entre éste y un electrodo de preparación reciente y no se observó diferencia de potencial apreciable.

Aunque algunos autores (7) recomiendan la preparación del electrodo de calomel saturado con cloruro de litio, se prefirió saturarlo con cloruro de potasio, ya que el cloruro de litio es mucho más soluble que el de potasio en metanol; en estas condiciones, al haber una mayor concentración de cloruros, se pueden formar complejos de cloruro de mercurio con gran facilidad, esto obviamente afecta el potencial del electrodo de referencia - impidiendo hacer medidas confiables.

ELECTRODO DE REFERENCIA



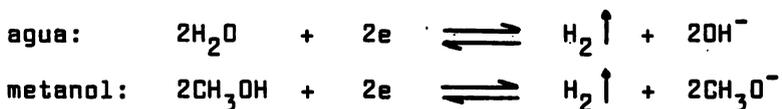
II.- ELECTRODO DE TRABAJO.

El electrodo que se seleccionó para el estudio del sistema Quinona-Hidroquinona, fue el electrodo de disco rotatorio de platino, con el que fácilmente se puede obtener un régimen de difusión estacionario (2)(3)(9).

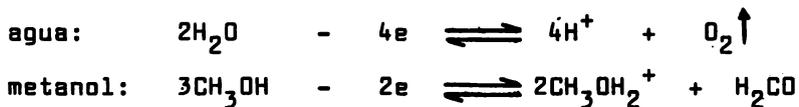
Para construir el electrodo de trabajo se soldó un alambre de platino de diámetro 0.5 cm a un tubo de vidrio, de manera que el alambre quedase dentro del tubo (ver esquema). Para hacer un contacto adecuado dentro de la celda. La longitud del tubo fue de 19 cm.

A continuación se presentan las reacciones que delimitan el dominio de electroactividad del electrodo, en agua y en metanol, para mostrar las similitudes y diferencias en ambos medios de trabajo (4)(10).

Para la reducción:



Para la oxidación:



Los potenciales que delimitan el dominio de electroactividad del electrodo en metanol, respecto del sistema de referencia utilizado, fueron los siguientes:

30

Para la reducción: -0.500 V/ref.

Para la oxidación: +1.100 V/ref.

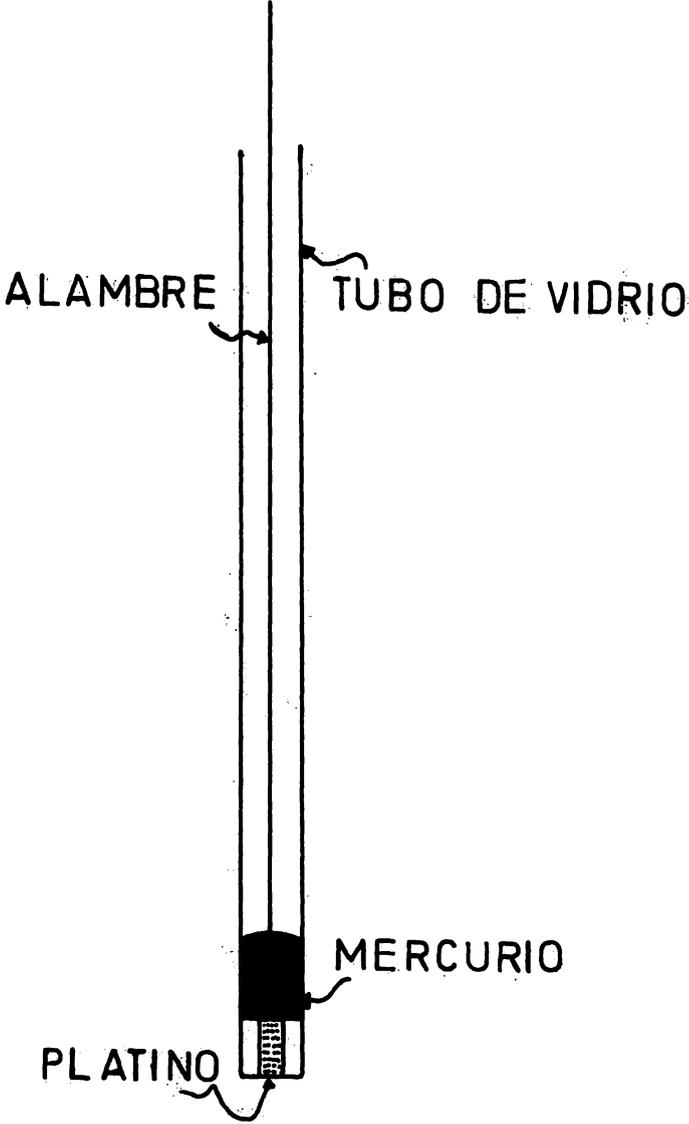
La amplitud del dominio de electroactividad fue de 1600 mV.

La determinación del dominio de electroactividad se hizo con una disolución de perclorato de litio en metanol cuya concentración fue de 5×10^{-2} M.

La velocidad de barrido de potencial fue 60mV/min.

21

ELECTRODO DE TRABAJO



III.- ELECTROLITO SOPORTE.

Se seleccionaron dos sales para ser usadas como electrolitos soporte: perclorato de litio y nitrato de litio.

Ambas sales presentaron el mismo comportamiento al estudiar los límites del dominio de electroactividad y la corriente residual.

Se prefirió emplear el perclorato de litio por tener un contenido de humedad menor que el nitrato, con lo que se evita el introducir agua al solvente. La concentración del perclorato para todas las soluciones fue de $5 \times 10^{-2} M$.

El perclorato de litio es una sal muy soluble en metanol y ha sido utilizado en numerosos trabajos (1)(4).

IV.- SISTEMAS REGULADORES DE pH EN METANOL. (TAMPONES)

Se usaron algunos de los sistemas reguladores del pH propuestos por Juillard (7). Cabe señalar que los datos bibliográficos al respecto son escasos.

REACTIVOS:

a) Metanol:

El metanol se purificó por destilación, de acuerdo a los lineamientos de la técnica descrita por Bjerrum (11). Se emplearon de 5 - 7 g de Mg R.A. (Grignard) y de 0.7 - 1.0 g de I_2 por cada litro de metanol.

Se desecharon las primeras y últimas fracciones de la destilación y se tomó la fracción obtenida a una temperatura de $-57.5^{\circ}C$ (a 586 mm de Hg).

La pureza de la fracción de metanol colectada se controló por cromatografía de gases, que reveló la presencia de acetona como única impureza (con un contenido no mayor de 0.15%).

El espectro U.V. del metanol no difiere del que se obtiene con el metanol Merck grado espectro.

Siguiendo el método de Bjerrum, fue posible disminuir la cantidad de impurezas electroactivas hasta obtener una corriente residual muy pequeña, que permitió trabajar con sensibilidades hasta de 2.5 A. Este también fue un buen control de la calidad con respecto a las impurezas electroactivas.

La humedad del metanol, determinada por el método de Karl-Fischer, no resultó mayor del 0.1%.

La columna de destilación se fabricó con un tubo de vidrio de diámetro 6.0 cm, que contenía 4 empaques de malla de acero inoxidable, de gran superficie de contacto por empaque. La velocidad de destilación fue de 200 ml/hr.

b) Quinona

J.T. Baker, R.A.

c) Hidroquinona:

Técnica Química, R.A.

d) Quinhidrona:

Matheson-Coleman, R.A.

e) Perclorato de Litio:

Merck, R.A. (No se sometió a secado previo)

f) Acido Oxálico y Oxalato de Amonio:

Técnica Química, R.A.

g) Hidróxido de Litio:

Carmo, Q.P.

h) Acido Salicílico:

Técnica Química, Q.P.

i) Salicilato de Sodio:

Matheson-Coleman, Q.P.

j) Acido Benzoico:

Merck, R.A.

k) Pirogalol:

Merck, R.A.

SOLUCIONES:

Se prepararon soluciones de quinhidrona ($2 \times 10^{-3} \text{M}$), quinona ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) e hidroquinona ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) en las diversas soluciones - "tampón". Se les adicionó, como electrolito soporte, perclorato de litio, de manera tal que su concentración fuera $5 \times 10^{-2} \text{M}$.

Las concentraciones de los "tampones" preparados, fueron:

a) Oxalatos: Acido oxálico y oxalato ácido de amonio, para tener una concentración total de oxalato de 10^{-2}M . La relación de concentración es 1:1 para estar en el punto en el que $\text{pH} = \text{pK}_1 = 5.95$ (7).

b) Salicilato: Se prepararon 2 soluciones tampón de concentración de salicilato total de 10^{-1}M . El pK_a del ácido salicílico en metanol es de 7.53 (7). Uno de los tampones - se preparó para tener un $\text{pH} = 7.03$ y el otro para tener un $\text{pH} = 8.03$.

c) Benzoico: El ácido benzoico tiene un $\text{pK}_a = 9.35$ en metanol (8).

La concentración total de benzoatos fue de 10^{-1}M para la solución tampón y la relación benzoico-benzoato fue 1:1.

La solución anterior se preparó neutralizando el ácido benzoico con hidróxido de litio (éste último en cantidad tal que sólo se neutralizase la mitad de la cantidad del ácido en solución). No se verificó la semineutralización por medio de un método potenciométrico por carecer de un electrodo de membrana de vidrio adecuado para trabajar en metanol. No obstante, se admi

te que si hubiera errores en la neutralización, estos errores - no alterarían en forma considerable el valor de pH de la disolución por el hecho de estar en un valor muy cercano al pK_a .

Para humedecer el nitrógeno y eliminar las trazas de oxígeno contenidas en él, se preparó una solución de pirogalol.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Cada experimento se llevó a cabo en dos partes; una primera, consistente en determinar la corriente residual para cada una de las soluciones tampón con electrolito soporte y una segunda, que consiste en la determinación de las curvas intensidad-potencial del sistema Q/H_2Q correspondientes a cada solución tampón.

Previamente a cualquier determinación se requiere pulir el electrodo de platino para lo cual se utilizó una lija de agua - Nº. 00. Esta precaución permite eliminar sustancias adsorbidas en la superficie que provengan de electrólisis anteriores.

El oxígeno es una sustancia electroactiva, soluble en metanol, por tanto, presenta curvas intensidad-potencial en reducción, similares a las que se obtienen en agua y para evitar que éstas aparezcan se requiere eliminar el oxígeno disuelto en el metanol. Para tal efecto, se hizo burbujear nitrógeno, previamente humedecido en una solución de pirogalol (para asegurarnos que el nitrógeno estuviera libre de oxígeno). El tiempo de cada burbujeo fue de 10 minutos.

Para la determinación de la corriente residual de las soluciones tampón se introdujeron los electrodos en la solución, con el montaje antes descrito, y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno; esto se logró manteniendo el tubo de nitrógeno por encima de la solución en estudio.

Inmediatamente después de determinar la corriente residual

para cada solución "tampón" se determinó la curva intensidad-potencial del sistema Q/H₂Q siguiendo el mismo procedimiento.

La velocidad de barrido fue de 60 mV/min; en todos los casos se partió de una diferencia de potencial igual a cero con respecto a la referencia.

MONTAJE EXPERIMENTAL.

El montaje experimental consistió en:

- Electrodo de trabajo de disco rotatorio de platino, con un motor que alcanza 700 rpm.
- Electrodo de referencia de calomel.
- Electrodo auxiliar de platino.
- Celda de electrólisis de vidrio, con capacidad de 40 ml, con chaqueta de enfriamiento.
- Potencióstato Beckman Modelo Electroscán con graficador integrado.
- Tapa de celda con cinco orificios de diámetro para juntas de vidrio 14-35.
- Milivoltímetro Tacussel Modelo Minisis.
- Frasco lavador con membrana de vidrio sinterizado para humedecer el nitrógeno.

C A P I T U L O I I I

"DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES
Y
CONCLUSIONES"

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Las gráficas, que a continuación se presentan, son las curvas intensidad-potencial experimentales después de restar la corriente residual respectiva. El eje de las abscisas corresponde al potencial aplicado (V) respecto al electrodo de referencia y el eje de las ordenadas al valor de la corriente en A.

Gráfica 1. Solución de Quinhidrona con concentración 2×10^{-3} M, en tampón de oxalatos de pH = 5.75.

Gráfica 2. Solución de Quinhidrona con concentración 2×10^{-3} M, en tampón de salicilato de pH = 7.03.

Gráfica 3. Solución de Quinhidrona con concentración 2×10^{-3} M, en tampón de salicilato de pH = 8.03.

Gráfica 4. Solución de Quinhidrona con concentración 2×10^{-3} M, en tampón de benzoato de pH = 8.35.

Gráfica 5. Curva obtenida al representar gráficamente el potencial normal condicional en función de pH.

Las 4 tablas que se dan, anexas a las gráficas, son los resultados obtenidos a partir de las curvas intensidad-potencial. Para más detalles consultar la Discusión de Datos Experimentales.

En la Tabla 1, se presentan los datos obtenidos a partir de las gráficas intensidad-potencial correspondientes a los experimentos mencionados anteriormente.

T A B L A 1

Experimento	pH	$E_{1/2}^R$ (V)	$E_{1/2}^O$ (V)	$\Delta E_{1/2}$ (V)	i_R (μA)	$-i_O$ (μA)
1	5.75	0.710	-0.110	0.820	11.4	16.7
2	7.03	0.630	-0.125	0.755	11.4	16.7
3	8.03	0.586	-0.160	0.740	11.4	16.7
4	9.35	0.580	-0.200	0.780	11.4	16.7

En la Tabla 2, se muestran los valores calculados para b y m de las funciones: $E = f(\log(\frac{i}{i_R - i}))$ y $E = f(\log(-\frac{i}{i - i_0}))$ los valores de b y m corresponden a los parámetros explicados en la parte de teoría.

T A B L A 2

Regresión lineal de la gráfica N°.	pH	b	m	r(*)	especie
1	5.75	0.699	0.1014	0.9989	R
1	5.75	-0.0969	-0.1132	-0.999	O
2	7.03	0.638	0.135	0.995	R
2	7.03	-0.1284	-0.135	-0.997	O
3	8.03	0.553	0.085	0.988	R
3	8.03	-0.179	-0.105	0.997	O
4	9.35	0.5867	0.170	0.9975	R
4	9.35	-0.199	-0.089	0.972	O

(*) r = coeficiente de correlación.

Tabla 3: Parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos a partir de la tabla 2.

T A B L A 3

Gráfica	n	α	$i^*(\mu A)$	$E_R^{0'}$ (V)	$E_0^{0'}$ (V)
1	1.11	0.523	2.5×10^{-3}	0.334	0.361
2	0.888	0.500	2.2×10^{-2}	0.271	0.260
3	1.276	0.55	2.0×10^{-3}	0.228	0.230
4	1.03	0.34	1.3×10^{-2}	0.082	0.075

$\bar{n} = 1.07$

$E_R^{0'}$: es el potencial normal condicional determinado por la ecuación $E = f(\log(\frac{1}{i_R - i}))$ para el sistema Q/H_2Q en metanol.

$E_0^{0'}$: es el potencial normal condicional determinado por la ecuación $E = f(\log(-\frac{1}{i - i_0}))$ para el mismo sistema.

Tabla 4: Valores de potencial normal condicional promedio ($\overline{E^{\circ i}}$) a diferentes valores de pH

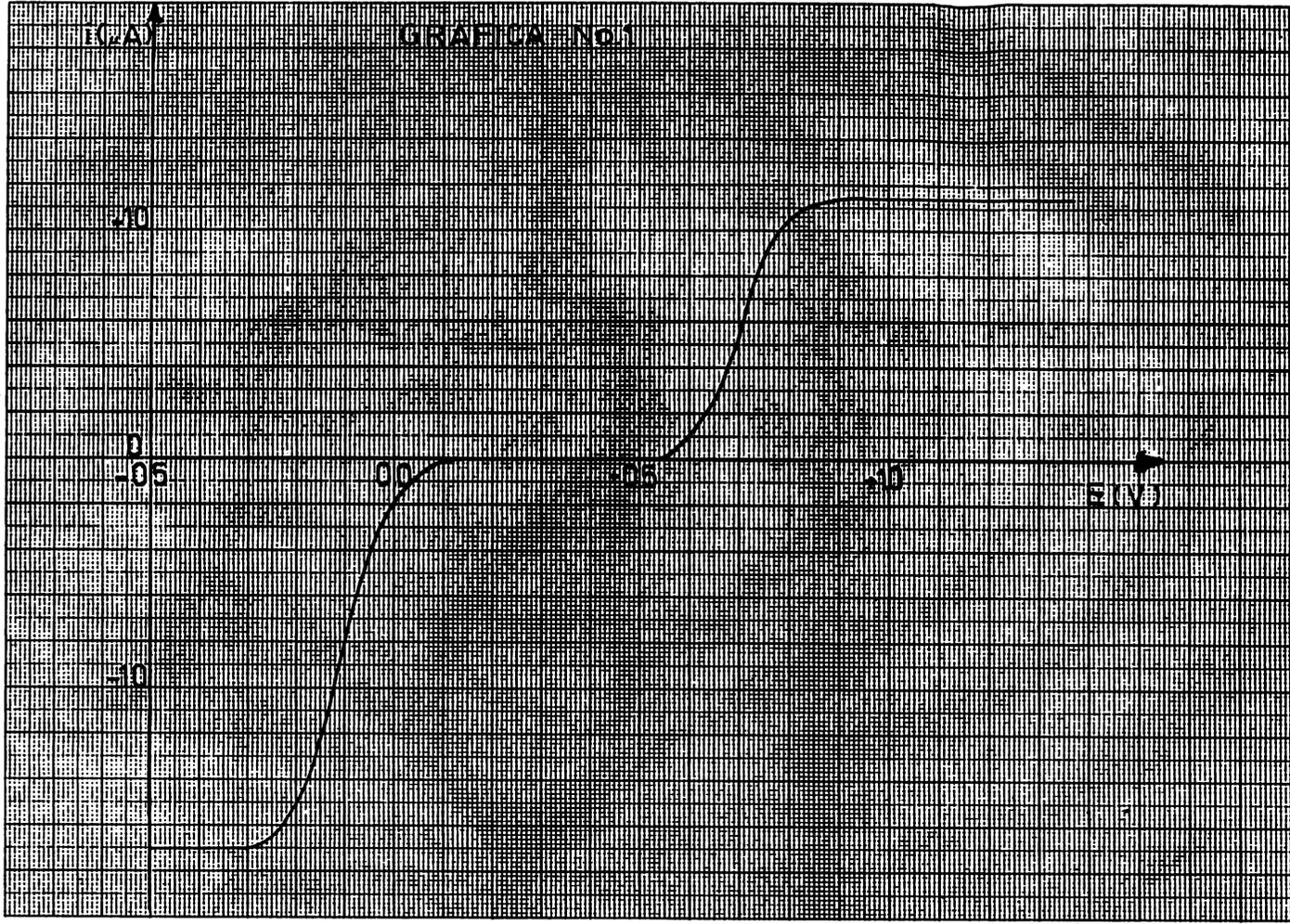
$\overline{E^{\circ i}}$	pH
0.348	5.75
0.266	7.03
0.229	8.03
0.079	9.35

Por el método de regresión lineal de los mínimos cuadrados se obtienen los siguientes resultados:

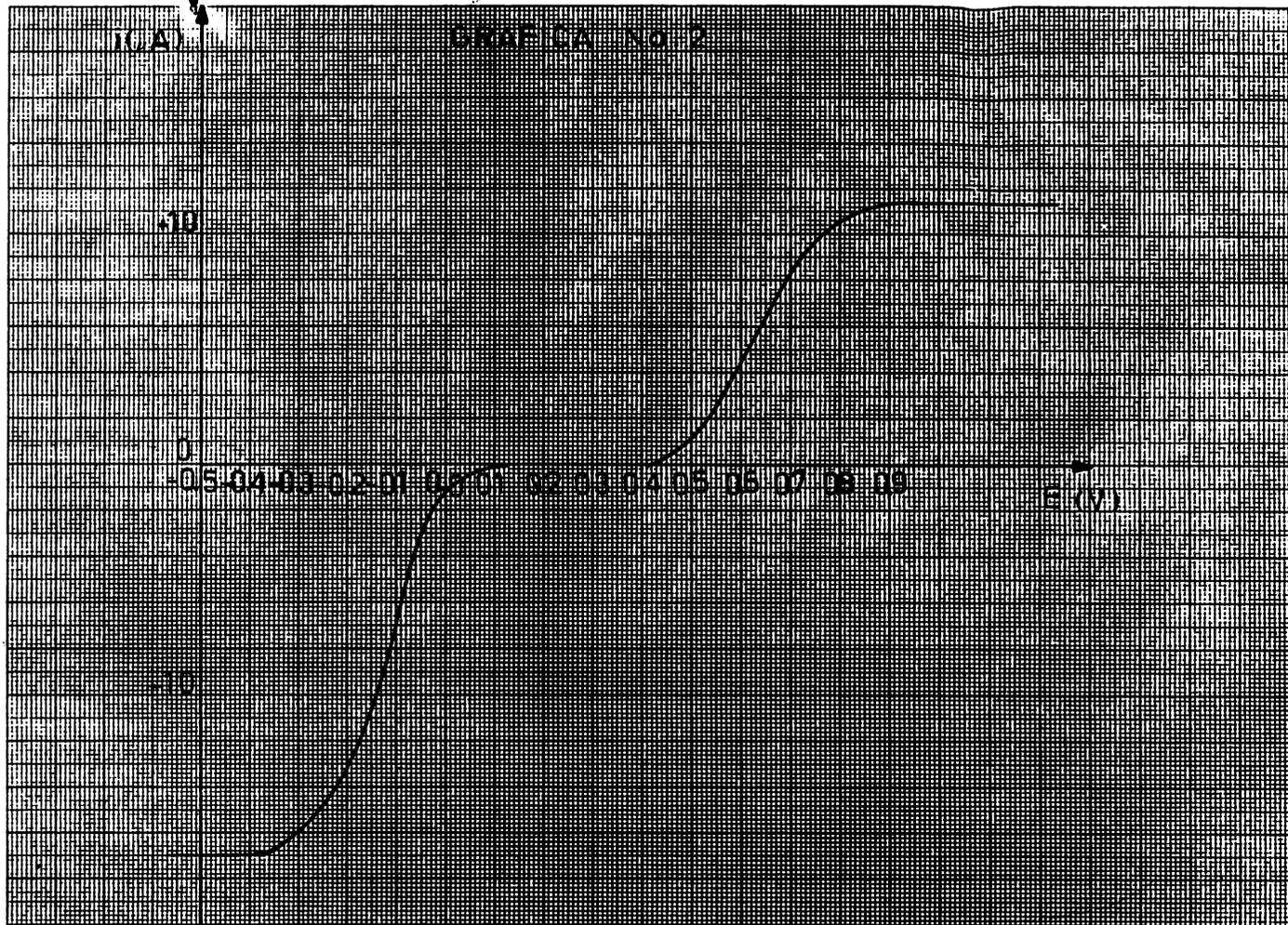
$b = 0.774 \text{ V.} = \text{potencial normal condicional a pH} = 0$

$m = -0.072 = \text{pendiente}$

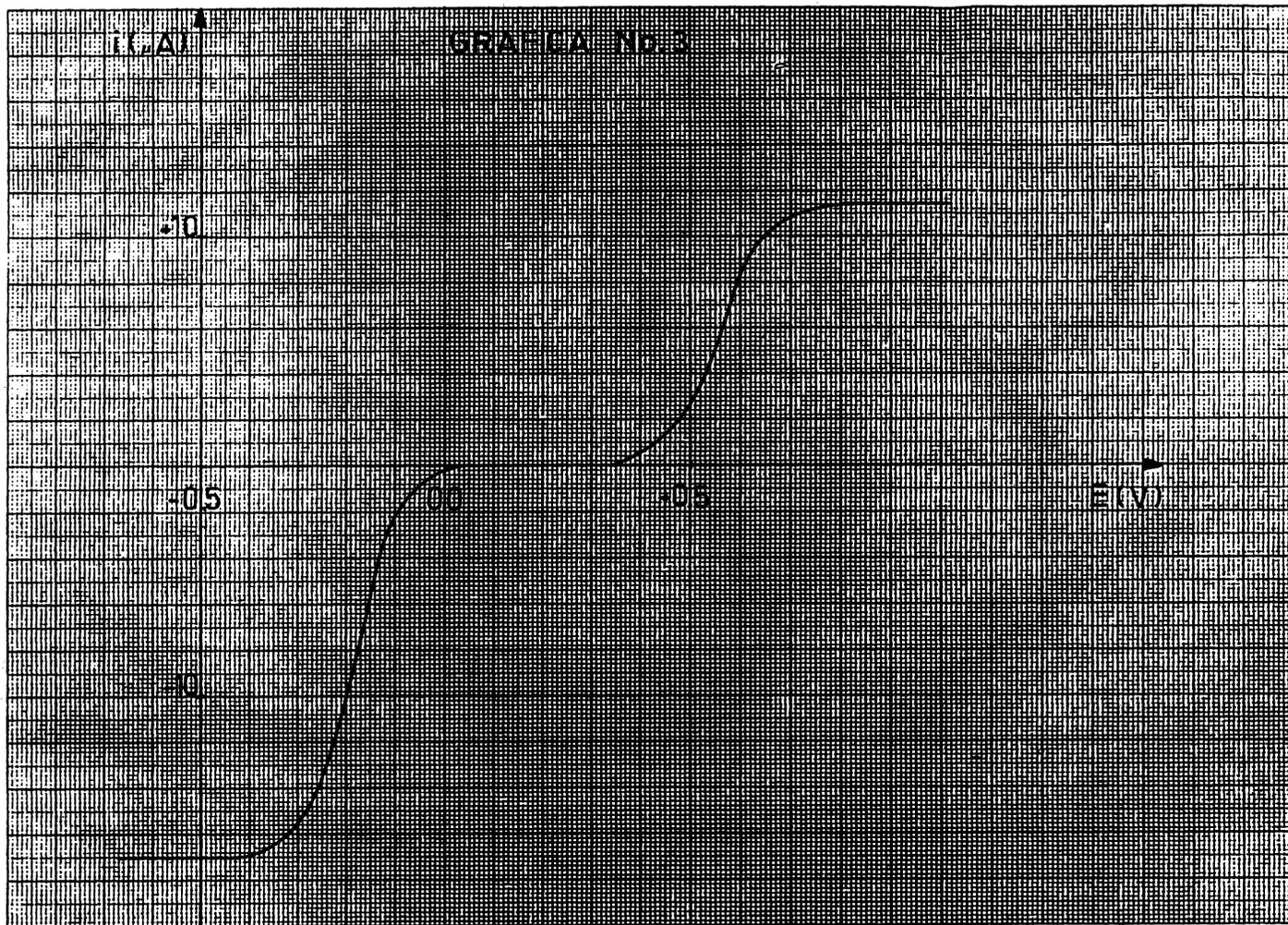
$r = -0.977 = \text{coeficiente de correlación}$



24



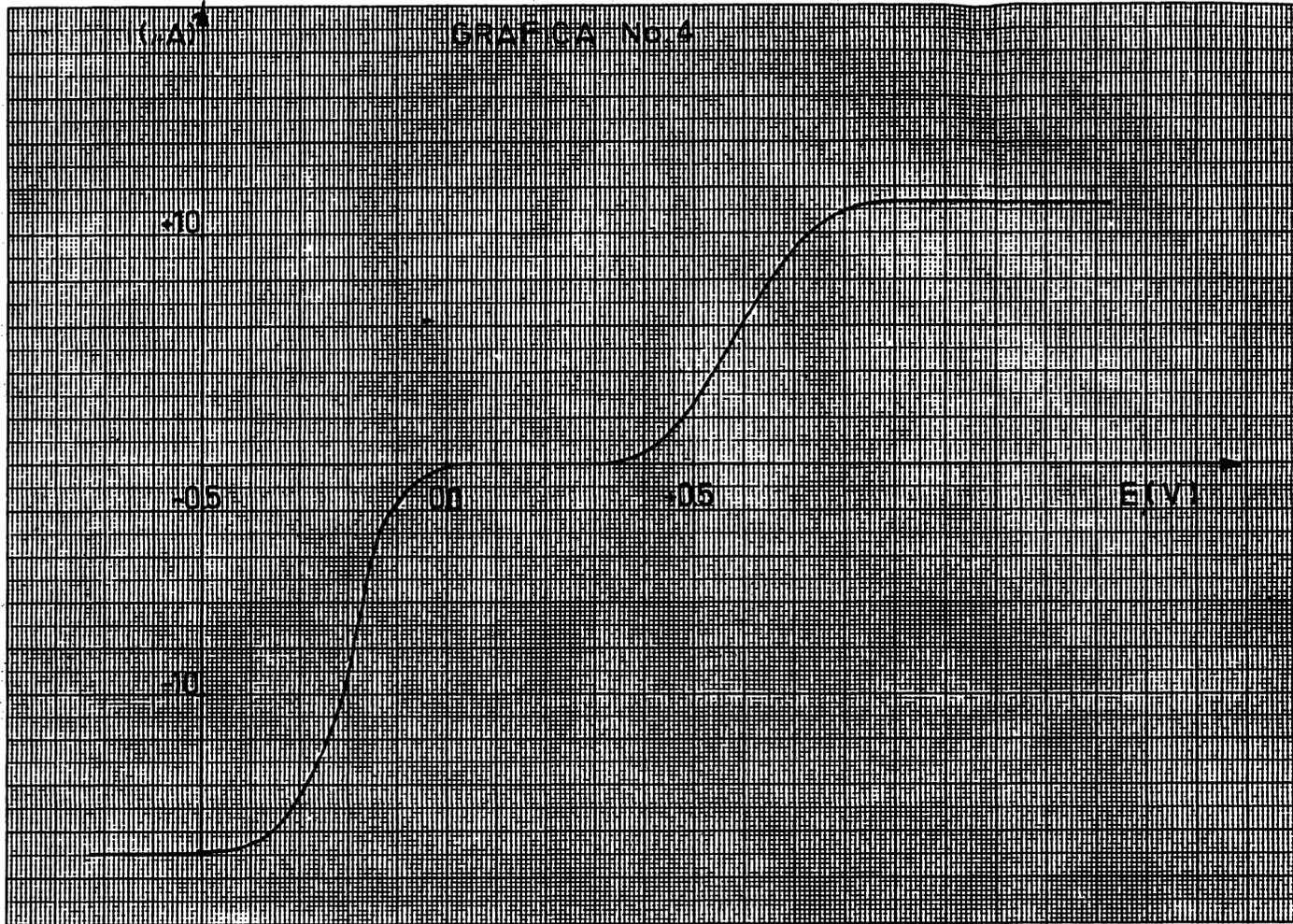
(46)



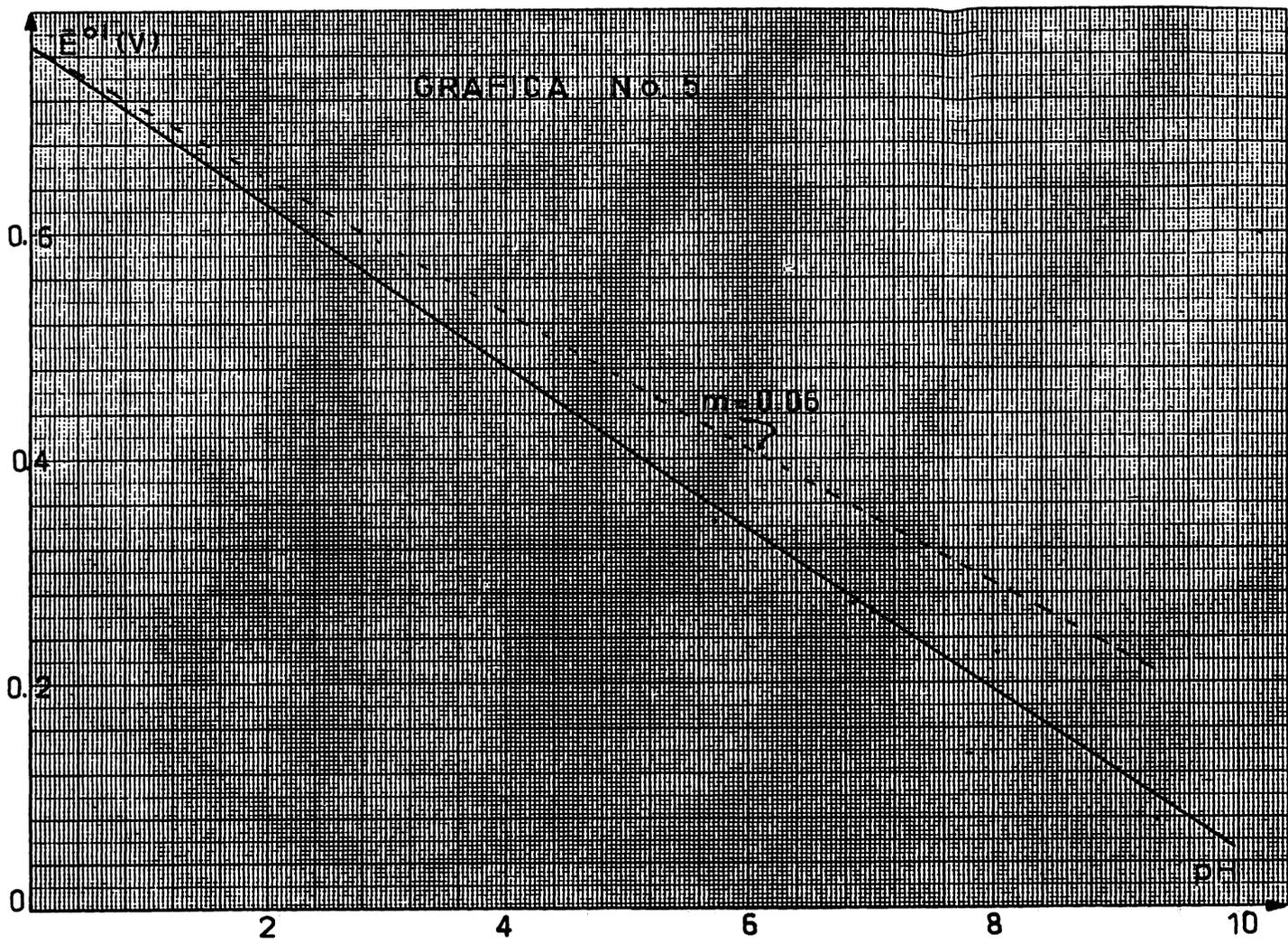
(E)

(A)

GRAFICA No. 4



23



r

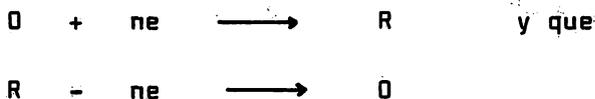
(Handwritten mark)

DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se observa que al trazar las curvas intensidad-potencial de la quinhidrona en cualquiera de los medios "tamponados", es posible comparar la parte anódica de éstas, con la parte anódica obtenida con la hidroquinona, dando como resultado que ambas curvas son semejantes.

De igual manera se compara la parte catódica de las curvas de la quinhidrona con las correspondientes curvas catódicas de la quinona, y se observa que hay una gran similitud entre ellas.

Lo antes explicado es una primera evidencia de que ambas reacciones electroquímicas (la de oxidación y la de reducción) son inversas, es decir que:



Cabe aclarar en este momento algo que es de primordial importancia, y es que si se quiere determinar los coeficientes de transferencia de carga, las corrientes de intercambio y el potencial normal condicional a partir de una curva intensidad-potencial proveniente de un sistema lento, las reacciones electroquímicas involucradas (anódica y catódica) deben ser inversas, porque de lo contrario no es posible obtener dichos parámetros.

La segunda evidencia se encuentra en la coincidencia o cercanía de los valores del potencial normal condicional, determinados para el oxidante y para el reductor a partir de las cur--

vas intensidad-potencial de la quinhidrona.

El valor del potencial normal condicional forma parte de la ordenada al origen en las ecuaciones que expresan al potencial como función de la corriente tanto para el oxidante como para el reductor. Es evidente por lo tanto que la única posibilidad de que el valor coincida se debe a que las reacciones son inversas y por lo tanto pertenecen al mismo sistema electroquímico.

Por lo que respecta al valor de electrones intercambiados, se puede decir que sólo es un electrón el involucrado en el paso lento de la reacción, aún cuando el número de electrones involucrados en la reacción total sea de 2. La explicación a este hecho se encuentra en el significado que tiene n en la ecuación general que expresa a la corriente como una función del potencial (3).

El valor del potencial normal condicional (a $\text{pH} = 0$) se obtiene al graficar los valores de potencial normal vs. pH . De esta manera podemos corroborar 2 hechos importantes.

En primer lugar, el potencial normal condicional del sistema Quinona-Hidroquinona depende del valor de pH del medio y su comportamiento es similar al que se ha observado en agua cuando el pH es menor de 8, o sea, el valor de la pendiente en la gráfica potencial vs. pH es el mismo e igual a -0.06 volts/unidad de pH .

En segundo lugar, dicho valor de pendiente (-0.06) nos con

firma el hecho de que el número de protones y electrones involucrados en la reacción total, es necesariamente el mismo, y puesto que se ha partido de quinona, que no contiene protones, y de hidroquinona que sí contiene 2 protones, podemos decir que se intercambian 2 electrones en la reacción total.

Para que se intercambien un número igual de protones y electrones, y los valores de potencial normal condicional determinados sean iguales para las curvas anódica y catódica, se necesita que las reacciones electroquímicas sean inversas y que pertenezcan al mismo sistema electroquímico.

CONCLUSIONES

El análisis de los datos de las curvas intensidad-potencial, provenientes de los experimentos realizados con el sistema Quinona-Hidroquinona en metanol, permitieron llegar a las conclusiones siguientes:

10. El sistema Quinona-Hidroquinona en metanol es un sistema electroquímico muy lento.
20. Es posible obtener valores de potencial normal condicional para un sistema electroquímicamente lento, siempre y cuando las reacciones anódica y catódica sean inversas. El correspondiente valor de potencial normal condicional se determina en forma separada en la curva anódica y en la curva catódica.
30. Los valores del potencial normal condicional calculados a partir de ambas curvas en el caso del sistema Quinona-Hidroquinona, son muy semejantes.
40. Si se compara la diferencia de potencial entre ambos valores, con el valor de $\Delta E_{1/2}$, puede inferirse que la exactitud con la que es posible hacer la determinación es buena.
50. La variación del potencial normal condicional del sistema Quinona-Hidroquinona en función del pH, es similar en metanol y en agua.

APENDICE I

Se empleó el electrodo de gota de mercurio para tratar de obtener las curvas intensidad-potencial correspondientes al sistema Quinona-Hidroquinona.

Los dominios de electroactividad que se encontraron usando varias sales como electrolito soporte, se muestran a continuación.

Sustancia	Concentración	Barrera de reducción (V)	Barrera de oxidación (V)	E(V)
NaCl	$10^{-1}M$	-1.900	+0.150	2.050
NaNO ₃	$10^{-1}M$	-1.900	+0.450	2.350
KCl	$10^{-1}M$	-1.800	+0.150	1.950
KNO ₃	$10^{-1}M$	-1.800	+0.450	2.250
LiCl	$10^{-1}M$	-2.000	+0.150	2.150
LiNO ₃	$10^{-1}M$	-2.000	+0.450	2.450

como se puede observar, el dominio de electroactividad empleando nitrato de litio es muy amplio. Se puede inferir que la barrera correspondiente a la reducción se debe al litio, que al reducirse forma amalgama en el electrodo de mercurio. Por lo que respecta a la barrera de oxidación, ésta se debe a la oxidación del mercurio en todos los casos.

A pesar de que el dominio de electroactividad es más amplio que con el electrodo de platino, la oxidación del mercurio limita la posibilidad de alcanzar potenciales mayores que 450 mV.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Berg, H. und Kramarczyk, K.
Talanta
12, 1127-48, (1965).
- 2.- Bard, A. and Faulkner L.
"Electrochemical Methods" Fundamentals and Applications
John Wiley and Sons.
New York (1980).
- 3.- Sánchez Batanero, P.
"Química Electroanalítica" Fundamentos y Aplicaciones
Ed. Alhambra
Madrid (1981).
- 4.- Charlot, G., et al
"Las Reacciones Electroquímicas"
Ed. Toray-Masson, S.A.
Barcelona (1969).
- 5.- Müller, O. and Baumberg, J.
Trans. Electrochem. Soc.
71, 169 y 181, (1937).
- 6.- Charlot, G. et Trémillon, B.
"Les Réactions Chimiques dans les Solvants
et les Sels Fondus"
Gauthier-Villars Editeur
Paris (1963).

- 7.- Juillard, J. et Dondon, M.
Bull. Soc. Chim.
N^o. 413, 2535, (1963).
- 8.- Juillard, J.
Bull. Soc. Chim.
N^o. 284, 1727, (1966).
- 9.- McDonald, D.
"Transient Techniques in Electrochemistry"
Ed. Plenum Press.
New York (1977).
- 10.- Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements.
Organic Section
Vol. XI, Cap. 2. "Hydroxy Compounds"
Ed. Allen J. Bard and Henning Lund
Marcel Dekker, Inc.
New York (1978).
- 11.- Weissberger, A and Proskauer, E.
"Technique of Organic Chemistry".
Vol. VII, Organic Solvents, 2nd. Ed.
Cap. V. "Purification Methods". p 333-337
Ed. Interscience Publishers, Inc.
New York (1955).