



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

"CUAUTITLAN"

**ESTUDIO PRELIMINAR PARA LA DETERMINACION
DE NIVELES DE ACIDEZ EN MEZCLAS AGUDA-ACIDO
FOSFORICO**

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 :
IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ



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.

I N D I C E

INTRODUCCION 2

CAPITULO I DESARROLLO TEORICO.

- 1.- Aspecto termodinámico de la solvatación. 5
- 2.- Determinación de los coeficientes de actividad - de transferencia. 10
- 3.- Hipótesis Extratermodinámicas.
 - 3.1. Hipótesis de Pleskov 11
 - 3.2. Hipótesis de Popovych, Parker y Grunwald. 12
 - 3.3. Métodos ácido-base. Función de Hammett. 13
 - 3.4. Métodos electroquímicos, Función $R_o(H)$ de Strelow. 15
- 4.- Estudio de la variación del nivel de acidez en mezclas agua-ácido fosfórico.
 - 4.1. Método ácido-base 20
 - 4.2. Método electroquímico 25

CAPITULO II: ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO.

- 1.- Determinación de las λ_{max} y de los coeficientes de absorptividad molar de la forma básica y de la forma ácida del indicador. 27
- 2.- Determinación de la relación $\log C_B / C_{BH^+}$
 - 2.1. Selección de longitudes de onda. 34
 - 2.2. Cálculo de la relación $\log C_B / C_{BH^+}$. 37
- 3.- Cálculo del pK_a de los indicadores. 48
- 4.- Cálculo de la función de Hammett. 50

CAPITULO III: ESTUDIO ELECTROQUIMICO.

- 1.- Estudio del sistema Hg^0 / Hg_2HPO_4 como sistema de referencia. 54
- 2.- Determinación de los dominios de electroactividad a los electrodos de mercurio y platino pulido. 59

3.- Estudio de la reversi <u>bi</u> lidad del sistema quino <u>na</u> - hidroquinona.	
3.1. Estudio de reversi <u>bi</u> lidad en agua.	65
3.2. Estudio de reversi <u>bi</u> lidad en H_3PO_4	74
4.- Estudio de la rapidez del sistema quinona-hidroqui- nona.	82
5.- Determinación de $R_o(H)$.	
5.1. Determinación del po <u>te</u> ncial del electro- do Hg^0/Hg_2HPO_4 con- respecto al sistema- Fc/Fc^+	85
5.2. Determinación del po <u>te</u> ncial del sistema- Q^0/H_2Q en las mez - clas.	86
5.3. Cálculo de $R_o(H)$	92
5.4. Comparación de $R_o(H)$ con H_o .	93

CAPITULO IV: TECNICA EXPERIMENTAL.

- 1.- Disoluciones empleadas en espectrofotometría. 98
- 2.- Disoluciones empleadas en electroquímica.
 - 2.1. Disoluciones de hidroquinona. 99
 - 2.2. Disoluciones de ferricinio. 99
 - 2.3. Construcción del electrodo $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2\text{HPO}_4$ 99

CONCLUSIONES. 102

ANEXO:

- 1.- Equipo utilizado para el desarrollo del trabajo experimental. 105
- 2.- Reactivos utilizados para el desarrollo del trabajo experimental. 106

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS. 108

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

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

La posibilidad de que ciertas reacciones químicas que no se pueden efectuar en disolución acuosa, lo hagan en algún disolvente no acuoso, ha hecho que los estudios para caracterizar y determinar ciertos parámetros de estos disolventes, se hayan incrementado.

Uno de los parámetros más importantes para poder caracterizar un disolvente dado, es la determinación de su nivel de acidez, ya que el conocimiento de éste permite la predicción de -- reacciones químicas (de precipitación, compleja ción, redox) que se pueden llevar a cabo en el seno del disolvente.

El objetivo de este estudio, es el de --- investigar cuales son las condiciones experimentales necesarias en la determinación de los niveles de acidez en mezclas agua - ácido fosfórico, por el método espectrofotométrico como por el -- electroquímico; además de discutir en que intervalos de concentración es válido utilizar cada - método, tomando en consideración la validez de - las hipótesis de cada uno de éstos.

El presente estudio es el inicio de un - proyecto de investigación, que se realiza en cooperación de la D.E. Pg. de la Facultad de Química. UNAM y la Universidad de Nancy I, Francia, - que tiene como objetivos finales el estudio de - los niveles de acidez en mezclas agua - ácido -- fosfórico-ácido fluorhídrico, así como la pre -

dicción de reacciones químicas en estas mezclas.

El interés que presentan las mezclas mencionadas, es el hecho de que son las que se obtienen del ataque de las rocas fosfóricas (apatitas) y éstas contienen impurezas valiosas como uranio y vanadio, que por no conocerse los niveles de acidez de dichas mezclas, no se pueden recuperar, es por eso la importancia de su determinación, así como la predicción de reacciones químicas que permitan la recuperación de las impurezas citadas. Es por esto que se han seleccionado las mezclas agua - ácido fosfórico, para iniciar la investigación general, ya que a partir de este estudio, se podrá trazar un camino experimental para obtener el objetivo final de este proyecto.

C A P I T U L O I
DESARROLLO TEORICO

1.- Aspecto Termodinámico de la Solvatación.

La solvatación se puede definir como un fenómeno energético que ocurre sobre una especie química por interacción con un disolvente, y depende de la naturaleza de ambos (Ref. 1). La magnitud de la energía de solvatación está determinada por el valor del potencial químico (o energía libre molal parcial), μ_i de dicha especie, al cual le corresponde una actividad absoluta, λ_i , según la relación siguiente:

$$\mu_i = 2.3RT \log \lambda_i \quad (1)$$

En realidad, como no es posible determinar valores de potenciales absolutos (solamente diferencias de potencial), es necesario definir una escala comparativa de energía cuyo origen es, por convenio, el potencial químico estándar μ_i° de acuerdo a la ecuación:

$$\mu_i^\circ = 2.3 RT \ln \lambda_i^\circ$$

A partir de este origen, o estado estándar, se puede expresar una actividad relativa, a_i , de una especie i en un medio determinado, cuyo potencial químico correspondiente queda expresado por

$$\mu_i = \mu_i^0 + 2.3 RT \ln a_i$$

$$\text{donde } a_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_i^0}$$

La química de las disoluciones, cualquiera que sea la naturaleza del disolvente, implica entonces la elección de un estado de referencia para expresar los valores de actividad. Al estudiar el comportamiento de un soluto en un disolvente, es conveniente considerar el estado de dilución infinita como estado de referencia.

Para lograr comparaciones entre el estado-energético de una misma especie en medios diferentes (que permita la correlación de las propiedades químicas), se requiere de la comparación del nivel de energía de cada uno de los estados estándares. El coeficiente de actividad de solvatación (Ref. 2), el coeficiente de actividad de transferencia, o coeficiente de partición, de la especie i (Ref. 3) Γ_i , definido por:

$$\Gamma_i = \frac{(a_i)_{S_1}}{(a_i)_{S_2}} \quad (4)$$

Permite la determinación de las diferencias de energía de dos estados estándares, a condición que se puedan expresar los valores de ac-

tividad relativa para un soluto, en el mismo estado energético, en dos disolventes S_1 y S_2 .

Las dos escalas de logaritmos de actividad en los dos disolventes S_1 y S_2 se ajustan -- en un mismo eje de energía (a_{s_1} y a_{s_2} se encuentran en el mismo nivel energético). Figura 1.

Los valores numéricos de $\log a_i$ permiten determinar el \int_i .

A partir de este razonamiento se observa que es necesario escoger un disolvente dado como disolvente de referencia cuando se desea comparar las propiedades químicas en varios disolventes; es obvio que se consideren las soluciones infinitamente diluídas en agua para cumplir este papel. Por tanto, se tiene:

$$\int_i = \frac{(a_i)_{\text{agua}}}{(a_i)_S} \quad (5)$$

Esta magnitud es una evaluación de la diferencia de los potenciales químicos estándares en cada medio. En efecto, a partir de las ecuaciones (2), (3) y (5) y considerando que en el equilibrio:

$$(\mu_i)_{\text{agua}} = (\mu_i)_S$$

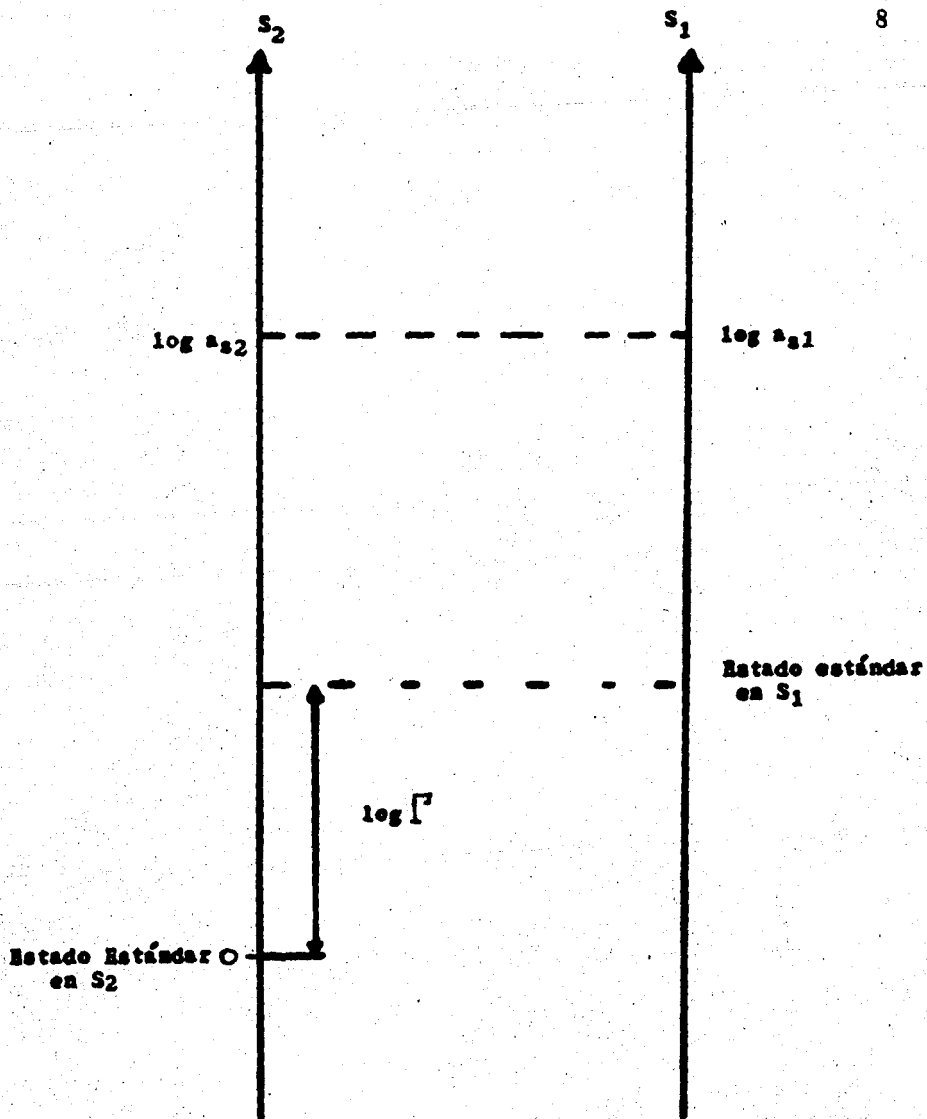


Figura 1.- Comparación de los estados estándares en dos solventes distintos sobre un mismo eje de energía.

Se tiene: $(\mu_i^{\circ})_S - (\mu_i^{\circ})_{\text{agua}} = 2.3 RT \log \Gamma_i$ (6)

La diferencia de los potenciales químicos estándares representa la diferencia de las energías de solvatación de la especie i por ambos -- solventes agua y S. La magnitud correspondiente a la diferencia de los potenciales químicos es -- tándares se conoce también como energía libre -- de transferencia $(G_t^{\circ})_{\text{agua}}^S$ y se relaciona di -- rectamente con el coeficiente de actividad de -- transferencia según:

$$(\Delta G_{t_i}^{\circ})^S_{\text{agua}} = 2.3 RT \log \Gamma_i \quad (7)$$

Es evidente que si $\log \Gamma_i > 0$, o sea

$(\mu_i^{\circ})_{\text{agua}} > (\mu_i^{\circ})_S$ (Ec. 6), la especie i se -- encuentra solvatada con mayor energía en el di -- solvente S que en el agua. Su reactividad es me -- nor en el disolvente S. Al contrario, si -- $\log \Gamma_i < 0$, i reacciona más fácilmente.

Se ha visto que la introducción del coe -- ficiente de actividad de transferencia permite -- expresar cualquier valor de actividad en la es -- cala correspondiente a las soluciones infinita -- mente diluídas en el agua. Sin embargo, su deter -- minación experimental requiere la medida de dos -- valores de actividad relativa, en dos medios ta --

les que correspondan a un mismo nivel de energía. Para la determinación de esta magnitud se han desarrollado varios métodos los cuales se describen en la sección 2.

2.- Determinación de los Coeficientes de Actividad de Transferencia.

Es un hecho bien establecido que termodinámicamente, sólo es posible determinar la magnitud I_{+} , o coeficiente de actividad de transferencia-medio de una sal neutra. En efecto, no se puede estudiar separadamente la transferencia de una sola especie iónica de un disolvente a otro, sino el electrolito en conjunto; anión — cación, o bien especies moleculares (por ejemplo el I_2). Sin embargo, es evidente que, es suficiente con determinar el valor de $\log I$ de un ión particular para, a partir de él, deducir los valores correspondientes de los demás iones. (Ref. 4).

Todos los métodos que permiten evaluar los coeficientes implican el uso de hipótesis — llamadas "hipótesis extratermodinámicas", que involucran la evaluación o comparación del estado de solvatación de una o varias especies con — consideradas como referencia. Cabe señalar que, no ha sido posible verificar la validez de estas hipótesis, y la única justificación para su empleo proviene de la comparación de los resultados obtenidos por varios métodos. Estas hipótesis se basan en que, termodinámicamente, se puede admitir que una especie está poco solvatada cuando — (Ref. 4):

- su carga es lo más pequeña posible ($Z = 1$)
- su tamaño es lo más grande posible, con una estrutura esférica para que la carga se encuentre uniformemente repartida.
- es poco polarizable (catión)
- no reacciona químicamente con el disolvente.

En estas condiciones, la energía libre de transferencia de la especie es casi igual a cero, su coeficiente de actividad de transferencia es aproximadamente igual a uno.

3.- Hipótesis Extratermodinámicas.

3.1.- Hipótesis de Pleskov.

Pleskov propuso al ion Rb^+ como especie - que cumplía las condiciones extratermodinámicas, es decir, se admite como hipótesis que

$$\gamma_{\text{Rb}^+} = 1, \text{ o sea } \left[\Delta G_t^\circ (\text{Rb}^+) \right]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} = 0. \text{ A partir -}$$

de esta consideración es posible calcular el coeeficiente de actividad de otros iones, ya sea - por determinación de solubilidades (utilizando - sales poco solubles de Rb^+), de reparto entre -- dos disolventes o por medio de la determinación - de fuerzas electromotrices de pilas. Sin embar - go, este método presenta inconvenientes desde el

punto de vista práctico debido a la corrosión -- de los electrodos de amalgama de Rb, especialmente en medios ácidos.

3.2.- Hipótesis de Popovych, Parker y Grunwald

Popovych y Dill (1966-1969) y Parker y colaboradores (1966-67) han utilizado un método basado en una hipótesis muy simple dada por Grunwald y colaboradores (1950-62). Esta hipótesis consiste en postular que ciertos iones, -- cationes o aniones, sufren idéntica variación -- de potencial químico cuando se transfieren del -- agua a otro disolvente; para este tipo de iones -- se admiten iguales I^{\pm} . Los iones sugeridos por Grunwald son los cationes tetrafenilarsonio -- $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}^+$, tetrafenil fosfonio $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$ y el anión -- tetrafenilborato $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}^-$. Popovych añadió el catión -- trisoamilbutilamonio. Estas especies tienen -- aproximadamente la misma forma esférica y las -- mismas dimensiones.

Popovych y Parker aplicaron esta hipóte -- sis a las medidas de solubilidad de sales poco -- solubles, tanto en agua como en disolventes or -- gánicos. Admitieron que en el caso del tetrafe -- nil borato de trisoamilbutilamonio $\text{I}^{\pm} = \text{I}^{\pm} = \text{I}^{\pm}$ de acuerdo con la hipótesis de Grun -- wald. A partir de las solubilidades del yoduro -- de tetrafenil arsonio o del tetrafenilborato de -- plata, conocidos los I^{\pm} de los iones $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}^+$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}^-$, se calculan los coeficientes de los iones I^- o Ag^+ .

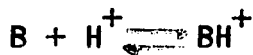
3.3.- Métodos Acido-Base. Función de Hammett.

Este método se basa en el uso de indicadores, principalmente de tipo ácido - base. La ventaja de este método con respecto a los anteriores es que se puede calcular la actividad de una ión particular mediante la comparación de los coeficientes de transferencia de dos especies diferentes, sin necesidad de calcular numéricamente su coeficiente de actividad de transferencia. (Ref. 4).

Aunque el método se puede aprovechar para el estudio de cualquier partícula, según el equilibrio.



donde A/Ap constituye el sistema indicador, el método se ha utilizado principalmente para estudiar el comportamiento del protón en los disolventes no acuosos. En este caso el sistema indicador es un sistema ácido - base del tipo BH^+/B cuyo valor de constante de disociación se conoce en la escala del agua (pK_a)_{agua}. Para el equilibrio:



La función de Hammett se expresa por:

$$H_o = (pK_a)_{\text{agua}} + \log \frac{(C_B)_S}{(C_{BH^+})_S} \quad (8)$$

donde los símbolos tienen su significado usual.-

Si se trabaja en soluciones muy diluídas de indicador se puede admitir que estos valores de concentración corresponden a las actividades que tienen B y BH^+ en el disolvente S, es decir:

$$H_o = (pK_a)_{\text{agua}} + \log \frac{(a_B)_S}{(a_{BH^+})_S} \quad (9)$$

Si se expresan las actividades en la escala del agua, de acuerdo con la ecuación (5), se tiene:

$$H_o = (pK_a)_{\text{agua}} + \log \frac{(a_B)_{\text{agua}}}{(a_{BH^+})_{\text{agua}}} + \log \frac{\Gamma_{BH^+}}{\Gamma_B} \quad (10)$$

Puesto que $(a_B)_{\text{agua}}$ y $(a_{BH^+})_{\text{agua}}$ son las actividades expresadas con respecto a las soluciones acuosas en el estado de energía correspondiente al solvente S, se puede escribir:

$$H_o = pH_{\text{agua}} + \log \frac{\Gamma_B}{\Gamma_{BH^+}} \quad (11)$$

La hipótesis extratermodinámica en este caso consiste en considerar $\Gamma_{BH^+} = \Gamma_B$ es decir, que la variación de la energía de solvatación para las especies ácida y básica del indicador es la misma cuando se transfiere del agua al solvente estudiado. Por tanto: $H_o = pH_{\text{agua}}$ (12)

La determinación de la magnitud H_0 es una evaluación del pH de un medio no acuoso en la escala del agua.

Es evidente que el mismo par ácido - base no se utiliza en todo el intervalo de acidez requerido, por tanto es necesario poner en juego - varios sistemas ácido-base. Las determinaciones - se realizan con indicadores de una misma familia química (mismos grupos funcionales) (Ref. 6).

3.4.- Métodos Electroquímicos. Función $R_0(H)$ de Strelow.

Este método se refiere al cálculo de coeficientes de actividad de transferencia a partir de medidas de fuerzas electromotrices de pilas.

En este caso se requiere una referencia-- de potencial que tenga el mismo valor en todos - los medios estudiados. Con este fin, se escoge - un sistema óxido-reductor que cumpla con las con - diciones extratermodinámicas y que, además sea - reversible. Strelow (Ref. 7) fue el primero en - proponer los pares ferroceno ferricinio (Fc/Fc^+) y cobaltoceno / cobaltícinio que son compuestos - "sandwich" que se componen de un átomo central - de Hierro o Cobalto (entre dos ciclos de ciclo - pentadienilo) y que tienen las características - requeridas.

En efecto, los potenciales normales de un

sistema redox en el agua y en el disolvente S se relacionan según:

$$E_S^{\circ} = E_{\text{agua}}^{\circ} + \frac{2.3 RT}{nF} \log \frac{f_{\text{ox}}}{f_{\text{red}}} \quad (\text{Ref. 4})$$

La hipótesis extratermodinámica es:

$$f_{\text{ox}}^{\circ} = f_{\text{red}}^{\circ} \quad (13)$$

Hipótesis extratermodinámica que consiste en admitir que el cambio en la energía de solvatación para el oxidante y su reductor conjugados es el mismo cuando se transfieren del agua al disolvente estudiado.

$$\text{Por tanto:} \quad E_S^{\circ} = E_{\text{agua}}^{\circ} \quad (14)$$

y el par puede constituir una referencia de potencial común en el agua y en el disolvente S.

La medida del valor de potencial de un sistema electroquímico correspondiente a una especie estudiada X en el estado estándar, en el agua y en S con respecto a esta referencia permite la determinación del valor de E_X° .

3.4.1.- Determinación de $E_{\text{H}^+}^{\circ}$.

3.4.1.a.- Utilización del Electrodo de Hidrógeno.

Si se comparan los valores de los poten -

ciales normales del sistema H_2/H^+ (electrodo normal de hidrógeno) en el agua en condiciones estándares (E_{agua}°) y el valor en un disolvente S (E_S°) con respecto al sistema de referencia -- (Fc/Fc^+), se tiene:

$$E_{\text{agua}}^{\circ} - E_S^{\circ} = \left[(E_{H^+/H_2}^{\circ})_{\text{agua}} - (E_{Fc/Fc^+}^{\circ})_{\text{agua}} \right] - \left[(E_{H^+/H_2}^{\circ})_S - (E_{Fc/Fc^+}^{\circ})_S \right] \quad (\text{Ref. 4})$$

es decir:

$$E_{\text{agua}}^{\circ} - E_S^{\circ} = \left[(E_{H^+/H_2}^{\circ})_{\text{agua}} - (E_{H^+/H_2}^{\circ})_S \right] - \left[(E_{Fc/Fc^+}^{\circ})_{\text{agua}} - (E_{Fc/Fc^+}^{\circ})_S \right]$$

$$E_{\text{agua}}^{\circ} - E_S^{\circ} = \frac{2.3 RT}{F} \left[\frac{1}{2} \log \frac{H_2}{H^{+2}} \right] \quad (15)$$

como se trabaja en condiciones estándares, la presión parcial de H_2 es la misma, en el agua como en S, por tanto:

$$(P_{H_2})_{\text{agua}} = (P_{H_2})_S ; \log \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}} = 0$$

y considerando la hipótesis extratermodinámica (Ec. 13).

$$\log \left[\frac{F_c^+}{F_c} \right] = \log \left[\frac{F_c}{F_c} \right] \quad (16)$$

tenemos que: $E_{\text{agua}}^{\circ} - E_S^{\circ} = - \frac{2.3RT}{F} \log \left[\frac{F_c^+}{F_c} \right]$ (17)

como: $\left[\frac{F_c^+}{F_c} \right] = \frac{(a_{H^+})_{\text{agua}}}{(a_{H^+})_S}$ (18)

se tiene: $E_{\text{agua}}^{\circ} - E_S^{\circ} = - \frac{2.3RT}{F} \log \frac{(a_{H^+})_{\text{agua}}}{(a_{H^+})_S}$

Si $(a_{H^+})_S$ corresponde al estado estándar en el disolvente: $(a_{H^+})_S = 1$

$$E_{\text{agua}}^{\circ} - E_S^{\circ} = \frac{2.3RT}{F} \text{pH}_{\text{agua}} \quad (19)$$

De donde experimentalmente se define la función $R_o(H)$ de Strelow (Ref. 7) como:

$$R_o(H) = \frac{F}{2.3RT} (E_{\text{agua}}^{\circ} - E_S^{\circ}) \quad (20)$$

por lo que $R_o(H)$ corresponde al pH de un medio no acuoso en la escala del agua.

3.4.1.b.- Utilización del Sistema Quinona - Hidroquinona (Q/H_2Q).

Si se estudia el potencial del sistema -- quinona-hidroquinona con respecto al sistema de referencia de ferroceno-ferricinio, se tiene:

$$E_{\text{agua}}^{\circ} - E_S^{\circ} = \frac{2.3RT}{F} \left(\frac{1}{2} \log \frac{[H_2Q]}{[H^+]^2 [Q]} - \log \frac{[Fc]}{[Fc^+]} \right)$$

en este caso:

$$E_{\text{agua}}^{\circ} - E_S^{\circ} = \frac{2.3RT}{F} \left(\text{pH}_{\text{agua}} - \frac{1}{2} \log \frac{[H_2Q]}{[Q]} \right) \quad (21)$$

$$\text{en donde } R_o(H) = \text{pH}_{\text{agua}} + \frac{2.3RT}{2F} \log \frac{[H_2Q]}{[Q]} \quad (22)$$

A partir de esta ecuación se observa que para que $R(H)$ mida el valor exacto del pH del disolvente en la escala relativa al agua, es necesario introducir otra hipótesis con respecto al sistema Q/H_2Q , que consiste en considerar:

$$\log [Q] = \log [QH_2] \quad (23)$$

Desde el punto de vista teórico, la determinación de $R(H)$ es más correcta si se utiliza - el electrodo normal de hidrógeno ya que cuando - se hace a partir del sistema Q/H_2Q se asumen dos hipótesis extratermodinámicas. Sin embargo desde

el punto de vista práctico es más fácil de utilizar el sistema indicador O/H_2O .

4.- Estudio de la Variación del Nivel de Acidez en Mezclas Agua - Acido Fosfórico.

4.1.- Método ácido-base.

La determinación de H^+ en las diferentes mezclas puede dividirse en dos pasos:

4.1.a.- Medición de la relación $\log (C_B/C_{BH^+})$ en las mezclas.

Un indicador tiene una forma ácida y una forma básica con diferentes espectros de absorción. Los indicadores ordinarios muestran esta diferencia en la parte visible del espectro, pero muchos ácidos y bases que son transparentes en el visible presentan un cambio de absorbancia en el ultravioleta cercano y por tanto, pueden utilizarse como indicadores.

El A_B^λ es la absorbancia, a una longitud de onda dada (λ), de una disolución que contiene el indicador casi totalmente en la forma básica B , y si $A_{BH^+}^\lambda$ representa la absorbancia (a la longitud de onda λ) de una disolución en la que prácticamente todo el indicador se convirtió en su forma BH^+ , la relación $\log (C_B/C_{BH^+})$ en una disolución en la que el indicador está parcialmente disociado, se obtiene a partir de la absorbancia de dicha disolución a la misma longitud de onda (A^λ), mediante la ecuación (Ref. 10):

$$\log \frac{C_B^\lambda}{C_{BH^+}^\lambda} = \log \frac{A_B^\lambda - A_{BH^+}^\lambda}{A_B^\lambda - A_B^\lambda} \quad (24)$$

Esta ecuación es válida cuando las concentraciones son suficientemente bajas para que se cumpla la ley de Beer-Lambert, además de que la concentración total del indicador debe ser igual en las tres disoluciones involucradas en la ecuación.

4.1.b.- Determinación de $pK_{BH^+/B}$ en agua.

La definición de $pK_{BH^+/B}$ es:

$$pK_{BH^+/B} = \log \frac{C_{BH^+}}{C_B} + \log \frac{y_{BH^+}}{y_B y_{H^+}} \quad (25)$$

donde los coeficientes de actividad molares (y) tienen un valor unitario en disoluciones infinitamente diluídas en agua.

Quando se tiene un indicador del tipo BH^+/B , cuya forma básica B es fuerte en agua, el valor del $pK_{BH^+/B}$ se puede determinar directamente si se conocen los valores de pH en la disolución y de la relación C_B/C_{BH^+} . Como se trató en el inciso 4.1.a, esta relación se puede determinar espectrofotométricamente.

Quando la forma básica del indicador se comporta como una base débil, no es posible determinar el valor de $pH_{BH^+/B}$ directamente y se requiere de una comparación progresiva. Este método considera dos disoluciones que tienen el

mismo nivel de acidez pero que contienen dos indicadores diferentes. A partir de la ecuación -- (10) se obtiene para cada disolución:

$$H_{o_1} = (pK_{a_1})_{\text{agua}} + \log \frac{(a_{B_1})_{\text{agua}}}{(a_{B_1 H^+})_{\text{agua}}} + \log \frac{[B_1 H^+]}{[B_1]} \quad (26)$$

$$H_{o_2} = (pK_{a_2})_{\text{agua}} + \log \frac{(a_{B_2})_{\text{agua}}}{(a_{B_2 H^+})_{\text{agua}}} + \log \frac{[B_2 H^+]}{[B_2]} \quad (27)$$

puesto que $H_{o_1} = H_{o_2}$ se tiene:

$$(pK_{a_2})_{\text{agua}} - (pK_{a_1})_{\text{agua}} = \log \frac{(a_{B_1})_{\text{agua}} (a_{B_2 H^+})_{\text{agua}}}{(a_{B_1 H^+})_{\text{agua}} (a_{B_2})_{\text{agua}}} + \log \frac{[B_1 H^+][B_2]}{[B_1][B_2 H^+]} \quad (28)$$

Si las bases B_1 y B_2 tienen estructuras semejantes, como señaló Hammett, existen razones - experimentales y teóricas para suponer que el - último término de la derecha es despreciable en - disolución acuosa y presumiblemente en disoluciones de otros disolventes de alta constante dieléctrica (Ref. 11) A esta suposición se le conoce

como suposición de Hammett para el método de -- comparación sucesiva (Ref 8), y es menos rígida -- que la hipótesis extratermodinámica de Hammett, -- ya que en esta suposición es suficiente con que --

$$\frac{[B_1 H^+]}{[B_1]} = \frac{[B_2 H^+]}{[B_2]} \text{ aunque cada relación,}$$

por separado, no sea igual a 1.

De acuerdo con la ecuación anterior se reduce a:

$$\begin{aligned} (pK_{a_2})_{\text{agua}} - (pK_{a_1})_{\text{agua}} &= \log \frac{(a_{B_1})_{\text{agua}}}{(a_{B_1 H^+})_{\text{agua}}} - \\ &= \log \frac{(a_{B_2})_{\text{agua}}}{(a_{B_2 H^+})_{\text{agua}}} \quad (29) \end{aligned}$$

Si se trabaja en disoluciones diluídas -- de indicador la relación anterior se puede escri -- bir:

$$\begin{aligned} (pK_{a_2})_{\text{agua}} - (pK_{a_1})_{\text{agua}} &= \log \frac{(C_{B_1})_{\text{agua}}}{(C_{B_1 H^+})_{\text{agua}}} - \\ &= \log \frac{(C_{B_2})_{\text{agua}}}{(C_{B_2 H^+})_{\text{agua}}} \quad (30) \end{aligned}$$

Mediante un procedimiento similar se obten -- dría: $pK_{B_3 H^+ / B_3} - pK_{B_2 H^+ / B_2}$ para un indicador cu --

ya disociación se sobrepone a la de 2 y así suce -- sivamente. Los valores absolutos de todos los --

pK_a pueden establecerse si es posible determinar cualquiera de ellos de manera directa en disolución acuosa.

Existen dos pruebas experimentales para comprobar la validez del método de comparaciones progresivas (ecuación 30):

Una de ellas consiste en observar si $\log (C_{B_2H^+}/C_{B_2}) - \log (C_{B_1H^+}/C_{B_1})$ permanece constante a medida que la concentración de un ácido fuerte, en un disolvente dado, aumenta.

La otra prueba consiste en estudiar si el valor de esta diferencia permanece constante en las diferentes mezclas. En efecto, cuando se grafica $\log (C_{B_{agua}} / (C_{BH^+})_{agua})$ en función del por ciento del ácido usado, para cada indicador, se deben obtener líneas rectas, paralelas entre sí, en donde la separación entre las dos líneas es la diferencia de los valores de pK_a de los indicadores correspondientes. En este caso, se admite que la consideración propuesta por Hammett para el método de las comparaciones sucesivas es válida.

Prácticamente, es imposible encontrar pares de indicadores que cumplan con la suposición de Hammett para el método de comparaciones sucesivas, por lo que se seleccionan pares de indicadores que más se acercan a dicha consideración llevando, por tanto, un error sistemático el cálculo de pK_a de los indicadores y por ende tam -

bién en el cálculo de los niveles de acidez, --
siendo éste el principal problema del método de
Hammett para determinar niveles de acidez.

4.2.- Método Electroquímico.

Mediante este método se mide en cada --
mezcla el valor potencial de equilibrio del elec-
trodo quinona-hidroquinona con respecto al elec-
trodo de referencia $\text{Hg}_2 \text{HPO}_4 / \text{Hg}^0$. Por otra par-
te se determina el potencial de media onda del -
sistema ferroceno-ferricinio con respecto al mis-
mo electrodo de referencia. Se admite la igual -
dad de energías de transferencia de las especies
 Fc^+ y Fc^0 .

C A P I T U L O I I
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO.

1.- Estudio Espectrofotométrico.

El objetivo de este estudio es la determinación experimental de la función (Ho) de Hammett para las mezclas agua-ácido fosfórico. La determinación de esta función permite conocer los niveles de acidez de dichos medios.

Para determinar la función de Hammett se seleccionaron los indicadores o- nitroanilina, p- nitroanilina y p- cloro -o- nitroanilina (Ref 8, 9).

El estudio se divide en las siguientes partes:

1.- Determinación de las longitudes de onda de máxima absorbancia (λ_{max}) y de los coeficientes de absortividad molar, tanto de la especie básica como de la especie ácida, para cada indicador.

2.- Determinación de la relación $\log \frac{C_B}{C_{BH^+}}$.

3.- Cálculo de los valores de pK_a de los indicadores.

4.- Cálculo de la función de Hammett (Ho).

1.1. Determinación de la λ_{max} y de los coeficientes de absortividad molar de la forma básica y de la forma ácida del indicador (E_B y E_{BH^+} respectivamente).

*Nota.- En este trabajo se representa por C_B la concentración de la especie básica del indicador y por C_{BH^+} la concentración de la especie ácida conjugada del indicador.

Se prepararon soluciones de concentración conocida de cada uno de los indicadores, tanto de su forma ácida como de su forma básica, según las condiciones establecidas por Weber (Ref 9). Los valores de λ_{\max} se determinaron experimentalmente a partir de las curvas $A = F(\lambda)$.

Para determinar los log E se comprobó que para los intervalos de concentración utilizado se verifica la ley de Beer. Por lo tanto para cada solución se cumple $A = E l C$ (A absorbancia determinada experimentalmente, l , longitud del paso óptico, C concentración del indicador, en los diferentes medios expresada en mol l^{-1}). Como en todos los casos $l = 1 \text{ cm}$, se tiene $E = A/c$, o bien $\log E = \log A/c$.

1.1.a. p-nitroanilina.

Dado que el pK_a de la p-nitroanilina en agua es 1.1, (Ref 9) en soluciones acuosas diluidas este indicador se encuentra fuertemente disociado lo cual implica que la especie básica es la predominante. Por tanto, para hacer el estudio espectrofotométrico de la especie básica de este indicador se preparó una disolución 10^{-4} M en agua. Para estudiar la forma ácida se preparó una disolución 10^{-4} M en ácido fosfórico concentrado. Se trazaron las curvas $A = F(\lambda)$ de 200 - 500 nm de las disoluciones sobre la misma gráfica. (Figura 2), de donde se obtienen los resultados reportados en la tabla 1.

TABLA I.- Coeficientes de absorptividad molar y longitud de onda máxima para la p-nitroanilina.

FORMA	λ_{max} experimental	$\log E(\text{exp})$	λ_{max} (Ref 9)	$\log E$ (Ref 9)
Básica	380nm	4.09	382	4.11
	226nm	3.77	226	3.79
Acida	260nm	3.86	259	4.08

Se observa que la forma básica del indicador p-nitroanilina presenta dos máximos (380 y - 226nm) mientras que la forma ácida presenta un solo máximo (260nm).

1.1.b.o-nitroanilina.

Debido a que el pK_a de la o-nitroanilina es de -0.22 (Ref9), se procedió de manera idéntica que en el caso anterior, obteniéndose el espectro de la figura (3) y los resultados reportados en la tabla II.

TABLA II.- Coeficientes de absorptividad molar y longitudes de onda máxima para la o-nitroanilina.

FORMA	$\lambda_{\text{max}}(\text{exp})$	$\log E(\text{exp})$	$\lambda_{\text{max}}(\text{reportada})$	$\log E$ (reportada)
BASICA	411nm	3.62	411nm	3.85
	283 nm	3.70	283nm	3.93
	223 nm	4.20	224nm	4.41
Acida	268 nm	3.82	268nm	4.25

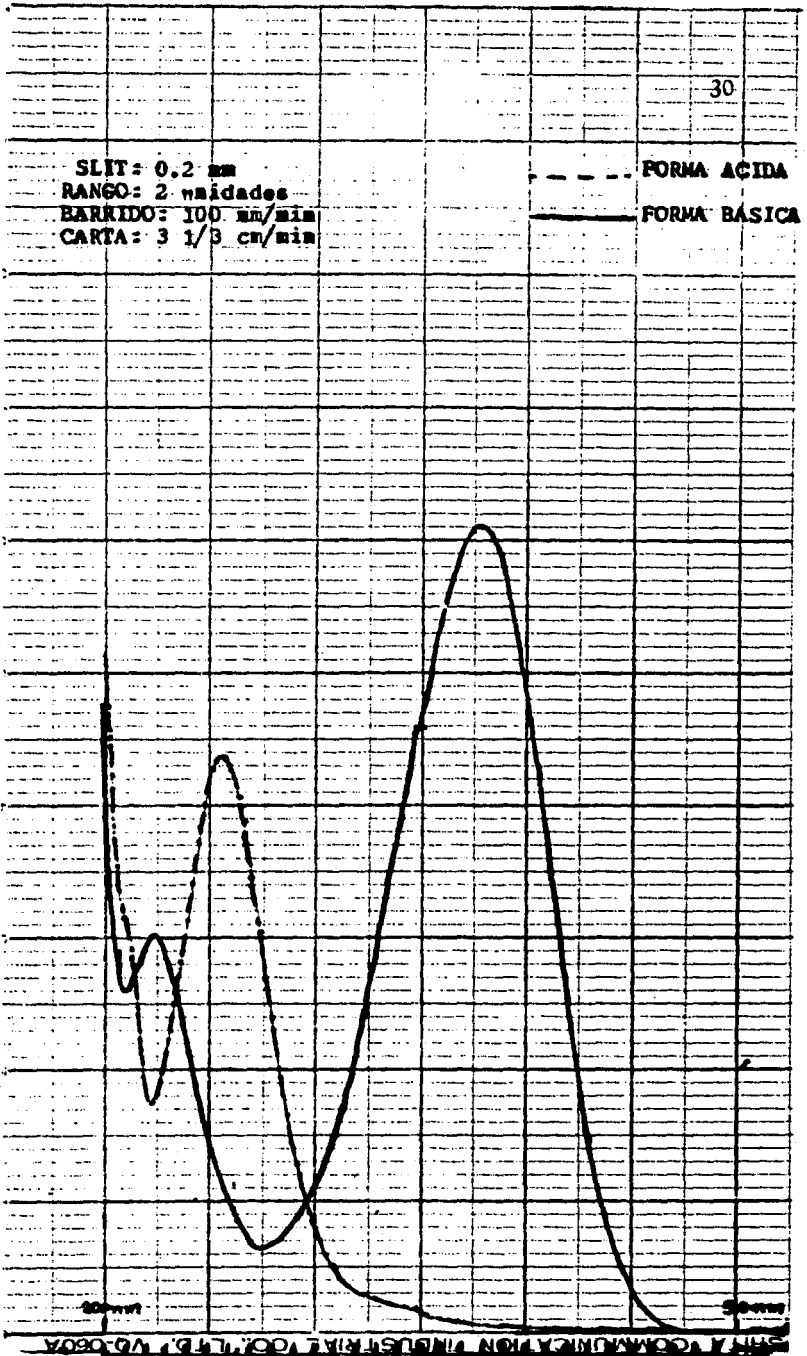


Figura 2.- Espectro. $A=f(\lambda)$ para las formas de la p-nitroanilina.

Se observó, en este caso, que la forma básica presenta tres máximos de absorbancia, mientras que la forma ácida presenta uno.

1.1c. p-cloro -o- nitroanilina.

Para el estudio de la especie básica se preparó una disolución $5 \times 10^{-5}M$ de este indicador en agua ($pK_a = -1.03$). Para estudiar la especie ácida se preparó una disolución del indicador $5 \times 10^{-5}M$ en ácido sulfúrico concentrado. Se trazaron las curvas $A = f(\lambda)$ de 200 a 500 nm para las dos disoluciones (Figura 4), a partir de las cuales se obtienen los siguientes datos:

TABLA III.- Coeficientes de absorptividad molar y longitudes de onda máximas para la p-cloro-o-nitro-anilina.

FORMA	$\lambda_{max}(exp)$	$\log E (exp)$	$\lambda_{max} (repor-tado)$	$\log E (repor-tado)$
Básica	425nm	3.66	425nm	3.63
	275nm	3.69	276nm	3.64
	233nm	4.30	233nm	4.28
Acida	265nm	3.82	266nm	3.88

La especie básica de la p-cloro-o-nitroanilina presenta tres máximos de absorbancia mientras que la especie ácida uno solo.

Al comparar los valores experimentales con los reportados en la literatura (Ref.9) de las tablas I, II y III, podemos observar que la diferencia entre ellos no es mayor de 2nm en las lon-

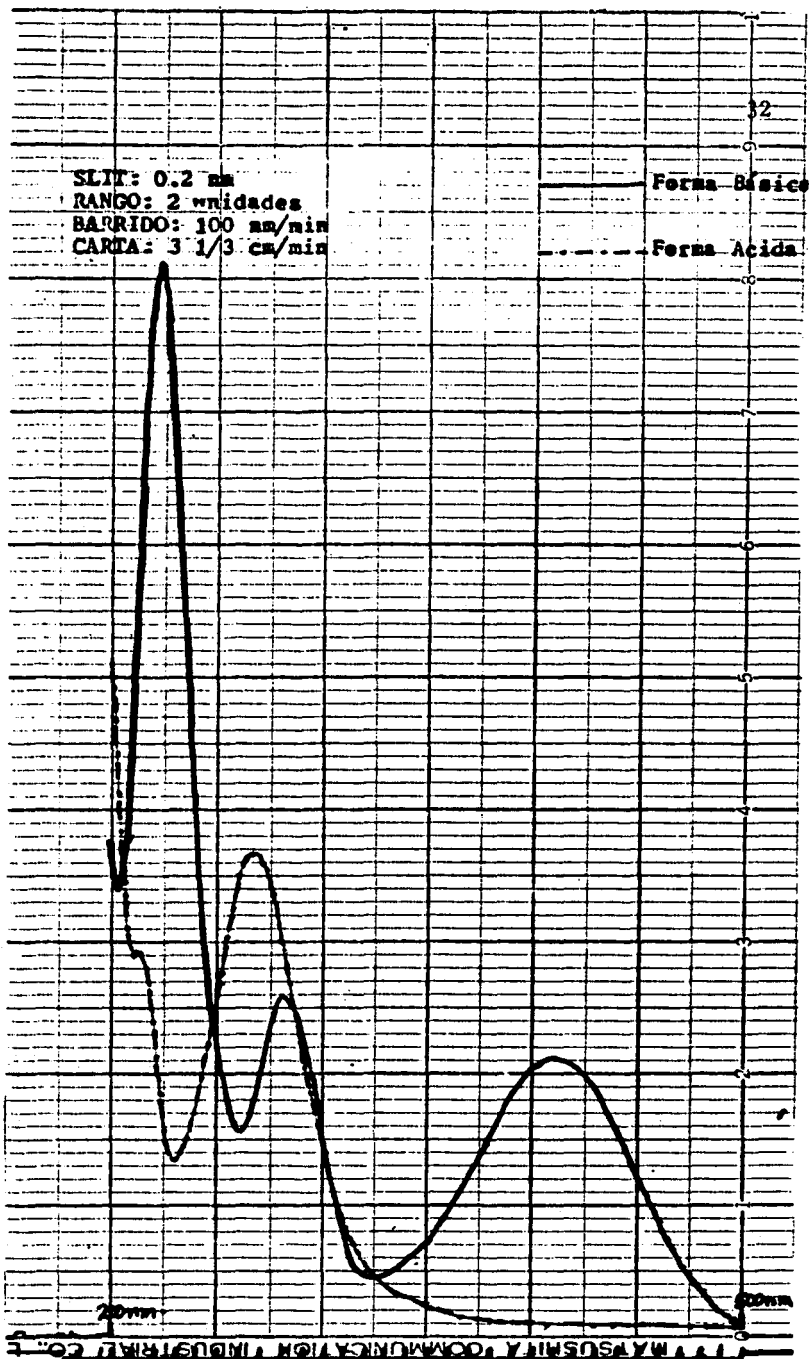


Figura 3.- Espectro $A=f(\lambda)$ para las formas de la o-nitroanilina.

SLIT: 0.2 mm
RANGO: 5 unidades
BARRIDO: 100 mm/min
CARTA: 3 1/3 cm/min

FORMA BASICA

FORMA ACIDA

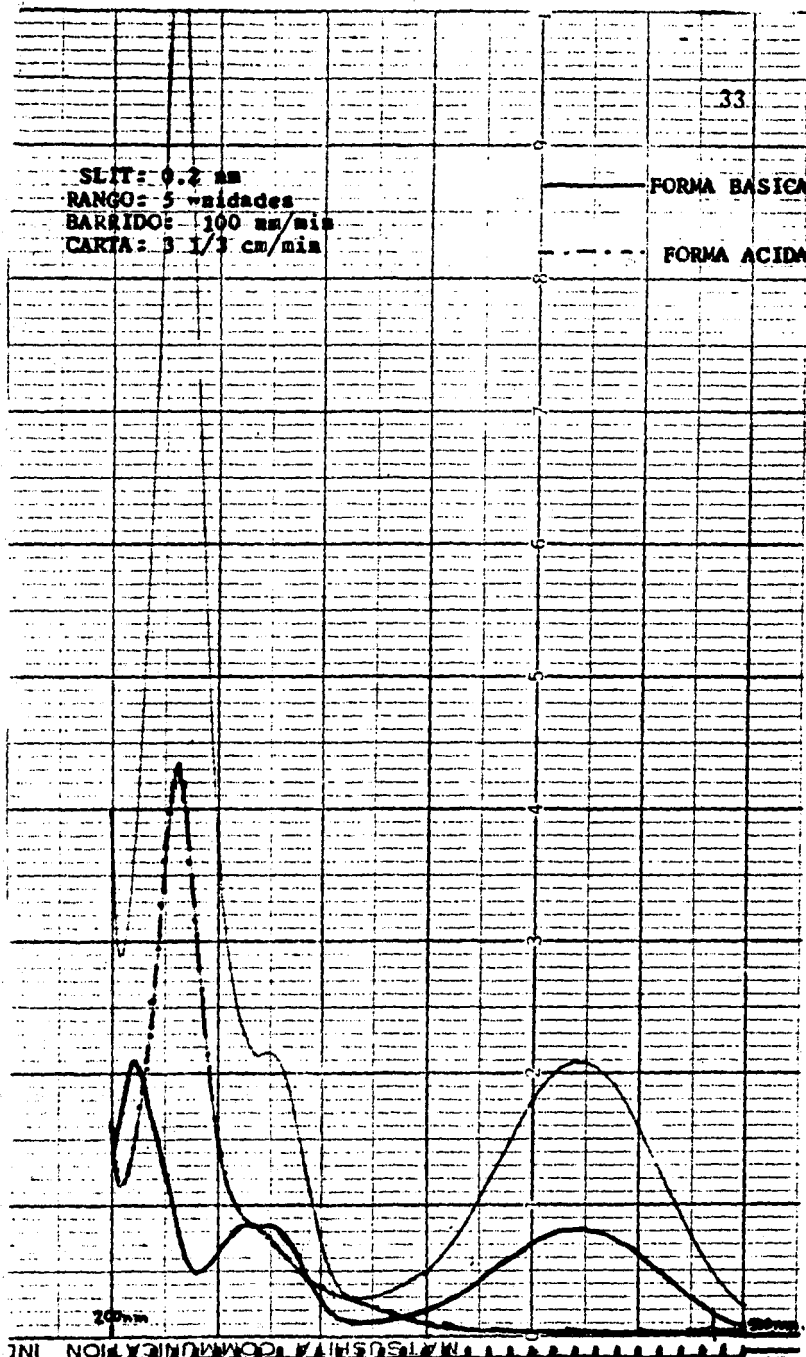


Figura 4.- Espectro $A=f(\lambda)$ para las formas de la p-cloro-o-nitroanil.

gitudes de onda y de 0.2 unidades en los valores de $\log E$ (a excepción del valor de $\log E$ para la forma ácida de 0-nitroanilina).

2.- Determinación de la relación

$$\log C_B / C_{BH^+}$$

2.1. Selección de longitudes de onda.

Para determinar la relación $\log C_B / C_{BH^+}$ de un indicador dado, en cada mezcla, es necesario seleccionar dos longitudes de onda, para cada indicador. De acuerdo con Erwing (Ref 10) - el criterio para seleccionar las dos longitudes de onda adecuadas es el siguiente: se busca una longitud de onda en la cual la especie básica (B) del indicador presente un valor de $\log E$ lo más grande posible, mientras que a esa misma longitud de onda, la especie ácida (BH^+) prácticamente no absorba ($\log E$ muy pequeño); la otra longitud de onda se selecciona de tal manera que $\log E$ para la especie ácida sea lo más grande posible y $\log E$ para la especie básica muy pequeño.

En las figuras 2, 3 y 4 se observa que en los máximos y en los mínimos de las curvas $A = F(\lambda)$ cada especie se pueden encontrar longitudes de onda que cumplen adecuadamente con lo expuesto anteriormente. Los resultados obtenidos son:

2.1.a. \bar{p} -nitroanilina.

De la figura (2) se obtienen los datos -- siguientes:

TABLA IV.- Longitudes de onda adecuadas - para la \bar{p} -nitroanilina.

longitud de onda (nm)	$\log E_B$	$\log E_{BH^+}$	$\Delta \log E (\log E_B - \log E_{BH^+})$
380	4.09	2	2.09
260	3.3	3.86	-0.56
226	3.3	3.45	-0.15

Al analizar la columna $\Delta \log E$ se concluye que las longitudes de onda convenientes para hacer la determinación de $\log C_B/C_{BH^+}$ son 380 y - 260 nm, en donde la diferencia ($\Delta \log E$) es mayor para la absorbancia de la especie básica con respecto a la absorbancia de la especie ácida y de la absorbancia de la especie ácida con respecto a la de la especie básica, - respectivamente.

2.1.b. \bar{o} -nitroanilina.

De la figura 3 se obtienen los datos siguientes:

TABLA V.- Longitudes de onda adecuadas --
para la o-nitroanilina.

longitud de onda (nm)	$\log E_B$	$\log E_{BH^+}$	$\Delta \log E (\log E_B - \log E_{BH^+})$
410	3.62	1.9	1.72
283	3.7	3.73	-0.03
268	3.54	3.82	-0.28
223	4.2	3.5	-0.70

Al analizar la columna $\Delta \log E$ se concluye que las longitudes de onda convenientes para determinar $\log C_B/C_{BH^+}$ son 410 nm y 223 nm.

2.1.c. p-cloro-o-nitroanilina.

A partir de la figura 4 se obtienen los -
datos siguientes:

TABLA VI.- Longitudes de onda adecuadas--
para la p-cloro-o-nitroanilina.

longitud de onda (nm)	$\log E_B$	$\log E_{BH^+}$	$\Delta \log E (\log E_B - \log E_{BH^+})$
425	3.66	2.08	1.58
275	3.69	3.76	-0.07
265	3.69	3.82	-0.13
233	4.3	3.61	0.69
213	3.87	4.2	-0.33

Para este indicador las longitudes de onda seleccionadas para determinar la relación $\log C_B/C_{BH^+}$ son 425 y 213 nm.

2.2.- Cálculo de la relación $\log C_B/C_{BH^+}$ de un indicador, en cada mezcla. Se admite que se cumple la ley de Beer y la ley de aditividades; por lo que la absorbancia de una mezcla que contiene las formas ácida y básica del indicador a una longitud de onda, λ_1 , estará dada por la relación.

$$A^{\lambda_1} = E^{\lambda_1} C_B + E_{BH^+}^{\lambda_1} C_{BH^+}$$

A una longitud de onda λ_2 , la absorbancia de la misma mezcla será:

$$A^{\lambda_2} = E^{\lambda_2} C_B + E_{BH^+}^{\lambda_2} C_{BH^+}$$

En donde, A es la absorbancia de la mezcla a una longitud de onda λ_n , l es la longitud del paso óptico y E_B y E_{BH^+} son los coeficientes de absorptividad molar de las especies básica y ácida, respectivamente a la longitud de onda λ_n

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene:

$$C_B = \frac{A - E_{BH^+} C_{BH^+}}{E_B}$$

$$C_{BH^+} = \frac{A - E_B C_B}{E_{BH^+}}$$

$$E_{BH^+} = \frac{E_B E_{BH^+}}{E_{BH^+}}$$

En las tablas VII, VIII y IX se dan valores de $\log C_B$ calculados para los indicadores - p-nitroanilina, o-nitroanilina y p-cloro-o-nitroanilina, a partir de las ecuaciones 31 y 32 y utilizando los datos de las tablas IV, V y VI, respectivamente. (Los espectros correspondientes se representan en las Figuras 5, 6 y 7).

TABLA VII.- Valores de $\log C_B/C_{BH^-}$ para la p-nitroanilina.

$\alpha/\text{oH}_3\text{PO}_4$	A^{380}	A^{260}	$\log C_B/C_{BH^+}$
2.24	0.82	0.40	0.26
5.00	0.64	0.51	-0.04
6.74	0.58	0.56	-0.15
9.52	0.46	0.63	-0.32
14.65	0.28	0.72	-0.63
19.11	0.20	0.78	-0.83

TABLA VIII.- Valores de $\log C_B/C_{BH^+}$ para la o-nitroanilina.

$\text{o/o H}_3\text{PO}_4$	A^{410}	A^{223}	$\log C_B/C_{BH^+}$
6.84	0.432	0.368	1.93
9.51	0.412	0.373	1.34
14.4	0.40	0.42	0.86
18.3	0.36	0.43	0.62
23.9	0.33	0.52	0.31
28.2	0.28	0.58	0.10
30.0	0.24	0.61	-0.04
34.9	0.19	0.74	-0.31
38.8	0.16	0.75	-0.42
42.8	0.11	0.79	-0.62
48.2	0.08	0.88	-0.83
52.3	0.04	0.90	-1.24
56.8	0.03	0.94	-1.47

TABLA IX.- Valores de $\log C_B/C_{BH^+}$ para -
la p-cloro-o-nitroanilina.

o/o H_3PO_4	A^{425}	A^{213}	$\log C_B/C_{BH^+}$
25	0.19	0.39	0.894
30.2	0.18	0.43	0.63
35.8	0.17	0.49	0.44
40.4	0.15	0.53	0.24
45.8	0.12	0.60	-0.01
50.4	0.09	0.67	-0.23
53.2	0.07	0.63	-0.38

En la figura 8 se representan los valores de $\log C_B/C_{BH^+}$ en función del por ciento de ácido fosfórico, para cada indicador.

SLIT: 0.2 mm
RANGO: 2 unidades
Barrido: 100 mm/min
CARTA: 3 1/3 cm/min

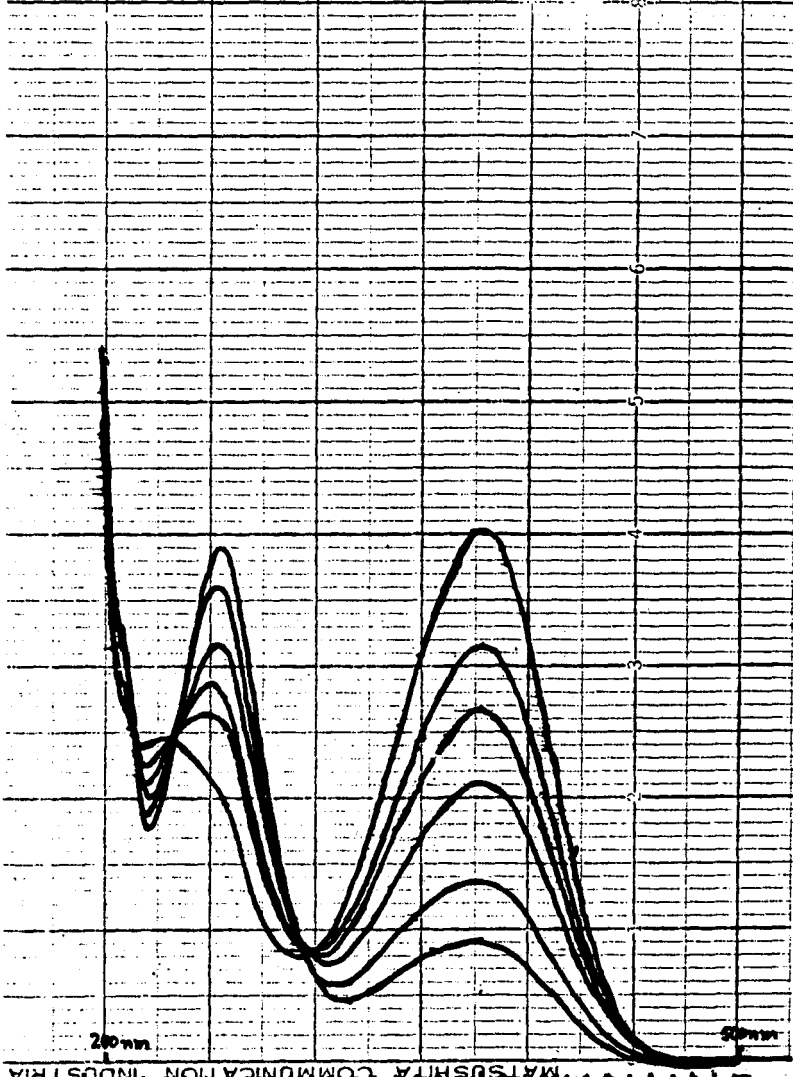


Figura 5.- Espectros- $A=f(\lambda)$ para las mezclas que contienen p-nitroanilina.

SLIT: 0.2 mm
Range: 2...microns
BARRIDO: 100 mm/min
CARTA: 3 1/3 cm/min.

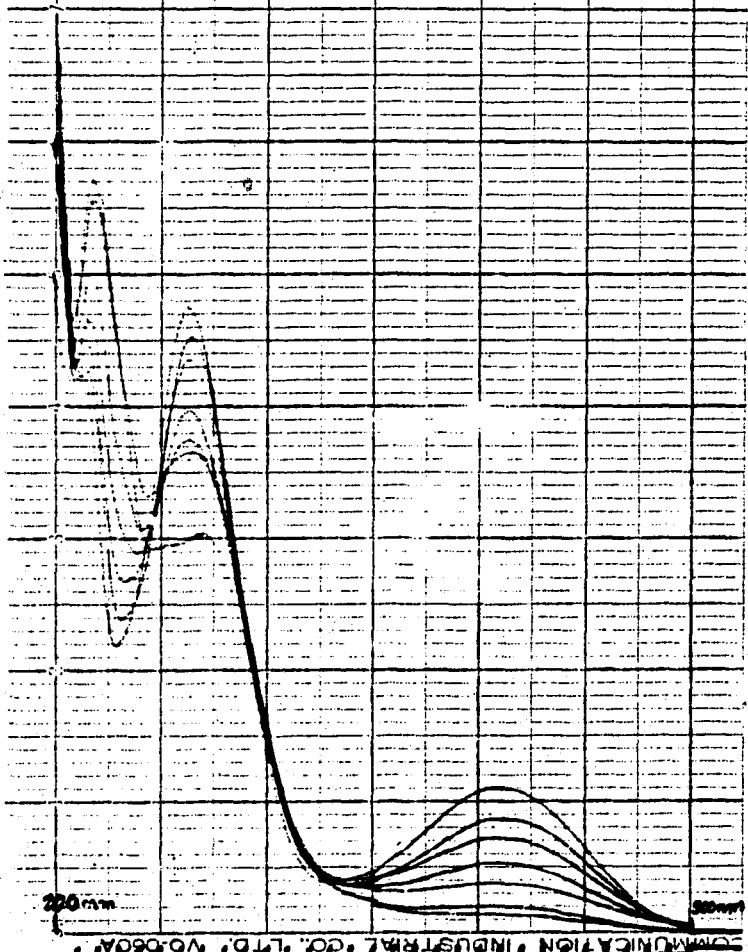


Figura 6.- Espectros $A=f(\lambda)$ para las mezclas que contienen o-nitroanilina. (segunda parte)

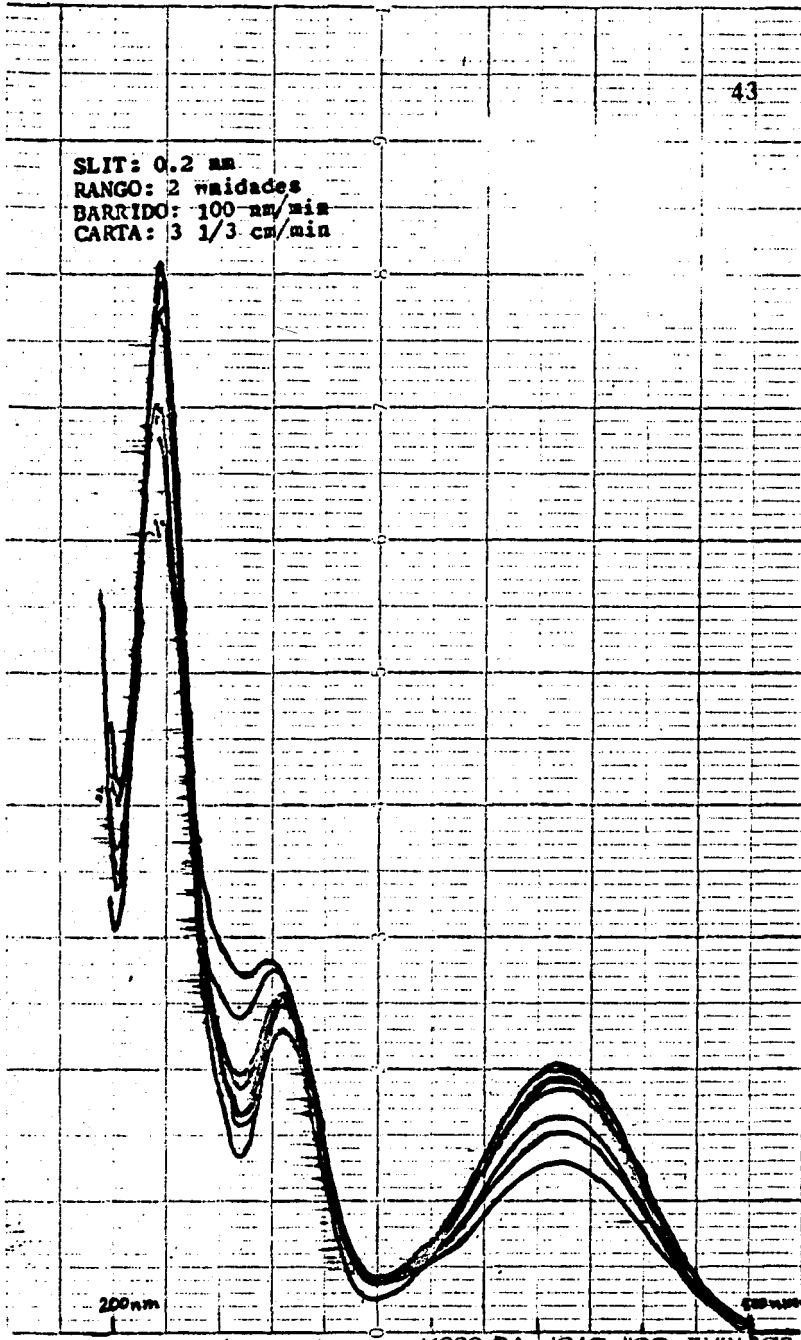


Figura 6.- Espectros $A=f(\lambda)$ para las mezclas que contienen o-nitroanilina
(Primera parte)

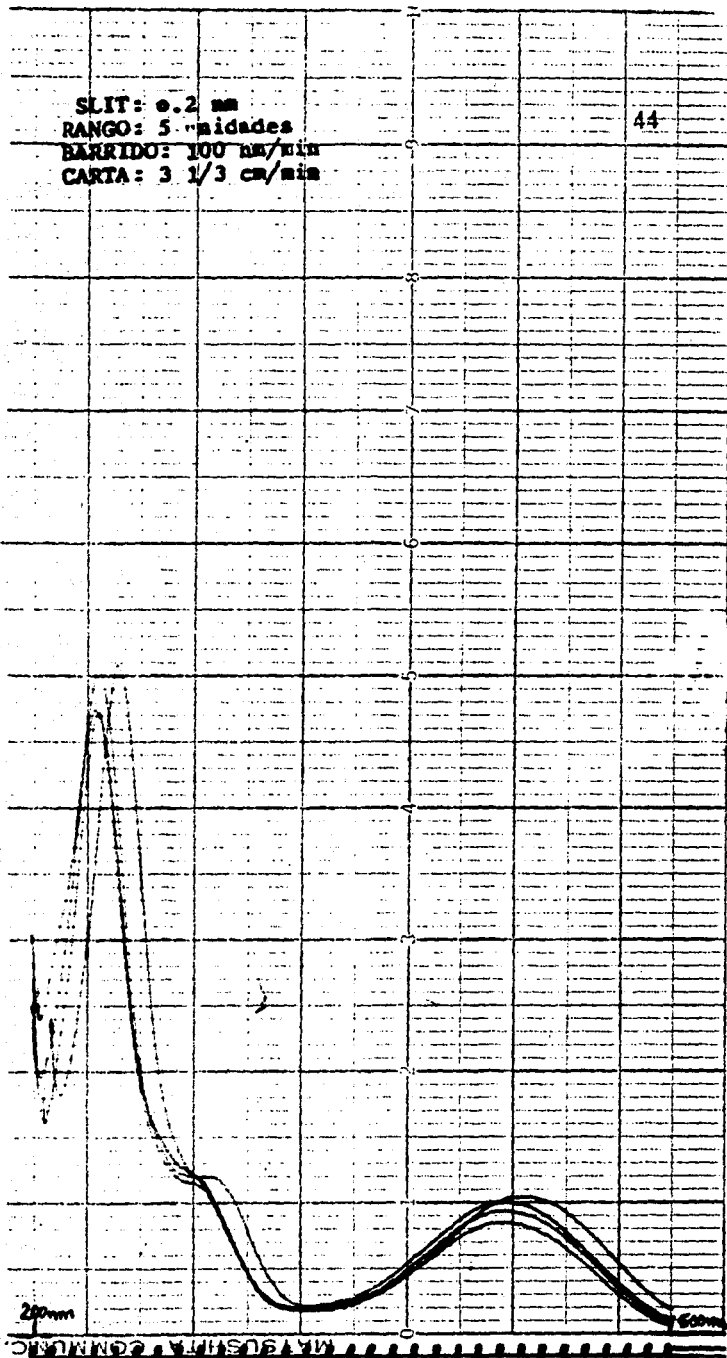


FIGURA 7.- Espectros $A=f(\lambda)$ correspondientes a las mezclas que contienen p-cloro-o-nitroanilina.

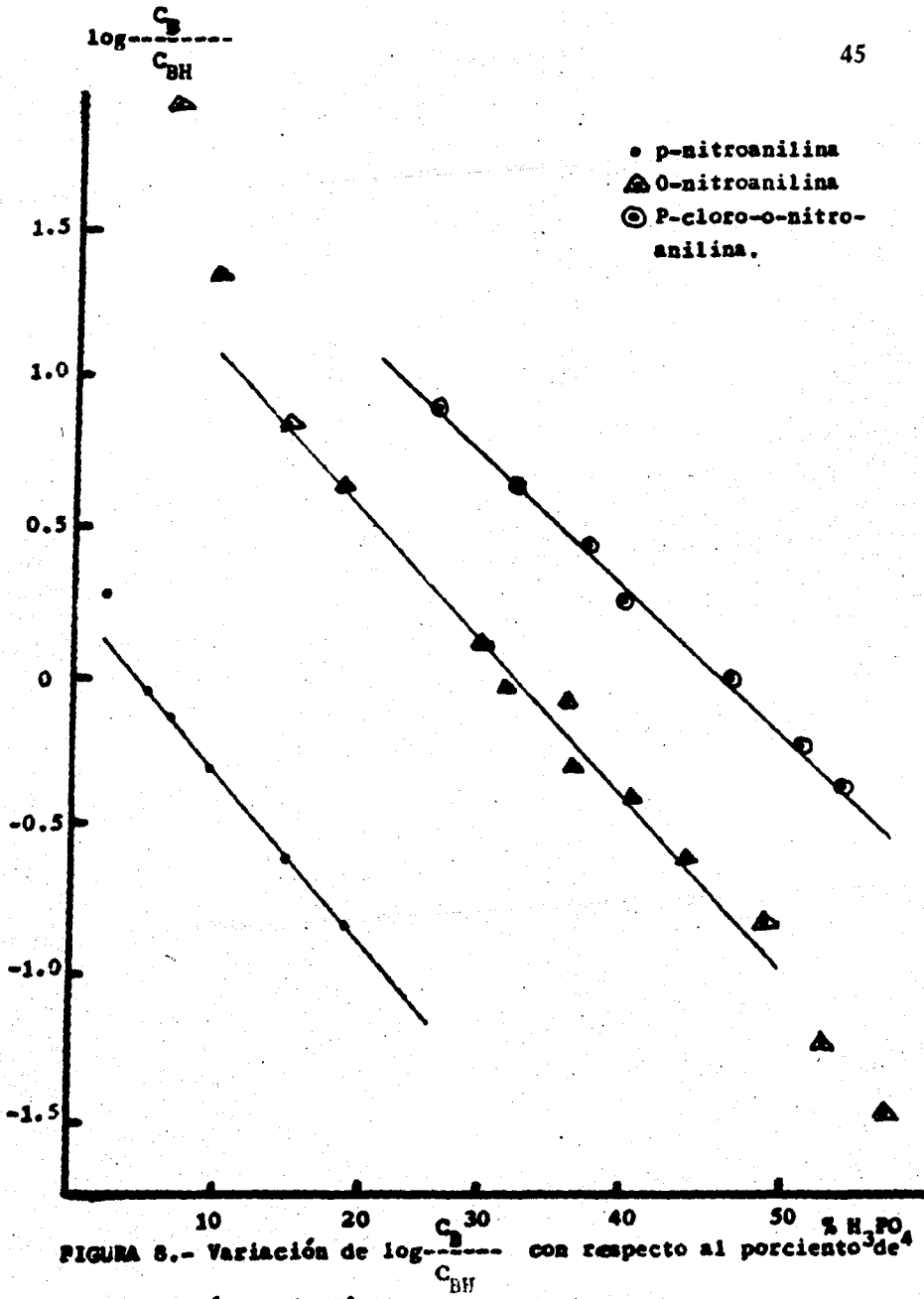


FIGURA 8.- Variación de $\log \frac{C_B}{C_{BH}}$ con respecto al porcentaje de ácido fosfórico, para cada indicador.

Se observa que cada una de las curvas presenta un comportamiento lineal, en un intervalo dado. Por tanto, los datos experimentales reportados en las tablas VII, VIII, IX, se ajustan a una línea recta, por el método de mínimos cuadrados, en el intervalo en donde se observa dicho comportamiento.

TABLA X.- Datos de los ajustes a línea recta.

Indicador	Intervalo de linearidad (o/o H_3PO_4)	Pendiente	Ordenada al origen.	r^2
p-nitroanilina (curva)	5 o/o-19.1o/o	-0.056	0.23	-0.998
o-Nitroanilina	14.4 o/o-42.8 o/o	-0.052	1.58	-0.997
p-cloro-o nitroanilina (curva)	25 o/o - 532 o/o	-0.044	2.00	-0.998

r^2 : coeficiente de correlación.

Al analizar la columna de coeficiente de correlación, se concluye que en los intervalos seleccionados el comportamiento de las tres curvas es efectivamente lineal.

Al relacionar las pendientes de la curva 1 y de la curva 2 se tiene un valor $P = C - 0.056 / -0.052 = 1.08$ que indica que en el intervalo de 14.4 % a 1911% las curvas 1 y 2 son prácticamente paralelas. Por tanto, se concluye, considerando la discusión de la ecuación-30 de la parte teórica, que en este intervalo se cumple la consideración de Hammett para el método de comparación sucesiva en los indicadores -- p-nitroanilina y la o- nitroanilina, lo anterior significa que la solvatación de la especie básica y ácida, de estos indicadores, es la misma.

Al relacionar las pendientes de las curvas 2 y 3 tenemos un valor $p = (-0.062 / -0.044) = 1.18$ lo que indica que dichas curvas no son estrictamente paralelas entre sí,. Esto indica que el segundo término de la derecha de la ecuación 28, tiene un valor numérico no despreciable, de lo que se concluye que no se cumple con rigor la -- consideración de Hammett, para los indicadores - o-nitroanilina y p-cloro-o-nitroanilina, es decir la solvatación de la especie ácida y básica de los dos indicadores no es la misma, a pesar de su similitud de su estructura.

También se observa en la curva 2, correspondiente a la o-nitroanilina, un comportamiento no lineal para concentraciones menores de 14.4% y mayores de 48.24% ácido fosfórico. De acuerdo a la tabla VIII, para concentraciones de ácido fosforico menores al 14.4%, la relación $\log \frac{C_B}{C_{BH^+}}$ es mayor que 1 lo que indica que la especie ácida de la o- nitroanilina está en concentración menor que 1% (Ref II) con respecto a la concentración inicial, mientras que a concentraciones mayores al 48.24%, la relación $\log \frac{C_B}{C_{BH^+}}$ es menor que -1, lo que indica que -

la especie básica está en concentración menor - que 1% (Ref. 11). El hecho de que en estos inter-
valos no se observa una linealidad indica que la -
hipótesis extratermodinámica de Hammett no se -
cumple debido a las concentraciones tan bajas en
que se encuentran las especies ácida y básica, -
según sea el caso.

3.1.- Cálculo del pK_A de los indicadores.

3.1.a. o-Nitroanilina.

De acuerdo con lo señalado en 2.2, la -
ecuación 30, se cumple para los indicadores --
p-nitroanilina ya nitroanilina en el intervalo -
de 14.4. a 19.11 %, por lo que el (pK_a) agua de-
la o-nitroanilina se define como:

$$(pK_{a_2})_{\text{agua}} = (pK_{a_1})_{\text{agua}} + \log \frac{(C_{B1})_{\text{agua}}}{(C_{B_1 H^+})_{\text{agua}}} - \log \frac{(C_{B2})_{\text{agua}}}{(C_{B_2 H^+})_{\text{agua}}}$$

en donde el subíndice 1 corresponde a los valo-
res para la p-nitroanilina y el subíndice 2 a --
los de la o- nitroanilina.

Para hacer el cálculo se seleccionó la -
mezcla 14.6% o ya que dicho valor de concentra-
ción se encuentra en el intervalo de validez de-
la ecuación.

Los valores numéricos del segundo y ter-
cer término de la ecuación 33, son los correspon-
dientes a la mezcla de 14.6% y se determinan a -
partir de las curvas 1 y 2, de la Fig. 9 respec-
tivamente. El valor de pK_2 es igual a 1.11. De -

$$(\text{pK}_{A_2})_{\text{agua}} = 1.11 + (-0.63) - (0.85) = -0.3$$

Por tanto el (pK_a) agua de la o-nitroanilina en medio fosfórico, referido a la escala del agua es de -0.38 .

3.1.b. p-cloro -o-nitroanilina.

El pK_a de la p-cloro-o-nitroanilina se calcula también a partir de la ecuación 30. Este valor tiene un error inherente al método, ya que de la discusión de las curvas 2 y 3, de la figura 8, se concluyó que la o-nitroanilina y la p-cloro-o-nitroanilina no cumplía la consideración de Hammett para el método de comparaciones sucesivas, por lo que la ecuación 30 no es completamente válida para estos indicadores. Sin embargo, no se cuenta con otro par de indicadores (Ref 6, 9) cuyo comportamiento se aproxima más a dicha consideración, por lo que se toman los dos anteriores como los más adecuados, y se considera que cumplen la ecuación 33.

Para calcular el valor de (pK_A) agua de la p-cloro-o-nitroanilina se seleccionó la mezcla de 30 o/o en ácido fosfórico. Los valores $\log C_B/C_{BH} +$ para la o-nitroanilina y para la p-cloro-o-nitroanilina, en la mezcla citada, se obtienen de las curvas 2 y 3, de la figura 8, respectivamente. El valor de pK_A para la o-nitroanilina es el calculado en el inciso anterior; -0.38 ; por lo que de acuerdo con la ecuación se tiene:

$$\begin{aligned}
 (\text{pK}_{a_3})_{\text{agua}} &= (\text{pK}_{a_2})_{\text{agua}} + \log \frac{(C_{B_2})_{\text{agua}}}{(C_{B_2H^+})_{\text{agua}}} \\
 &\quad - \log \frac{(C_{B_3})_{\text{agua}}}{(C_{B_3H^+})_{\text{agua}}}
 \end{aligned}$$

sustituyendo valores tenemos:

$$(\text{pK}_{a_3})_{\text{agua}} = -0.38 + (-0.043) - (0.634) = -1.04$$

De donde se deduce que el pK_A de la p-cloro-o-nitroanilina en las mezclas agua-fosfórico, referido a la escala del agua es de -1.04.

4.- Cálculo de la función de Hammett (Ho).

Aplicando la relación 8, y a partir de los valores de pK_A de los indicadores determinados en la sección 3.1 y de los valores de las tablas VII, VIII y IX, se calcula la función Ho de Hammett. Considerando que los cálculos de Ho se hacen en mezclas agua-ácido fosfórico en las cuales el valor de $\log C_B/C_{BH^+}$ varía entre -1 y 1 (Ref 11). Por lo que se seleccionaron las mezclas de 2.2 % a 19.1 % que contienen p-nitroanilina, las mezclas de 14.4 % a 48.2% para los que contienen o-nitroanilina y las mezclas 30% a 53.1% para las que contienen p-cloro-o-nitroanilina.

TABLA X.- Valores de Ho correspondiente a cada mezcla.

% H_3PO_4	Ho	% H_3PO_4	Ho
2.2	1.36	30.2	-0.41
5.0	1.06	34.8	-0.68
6.7	0.95	35.8	-0.66
9.5	0.78	38.8	-0.79
14.4	0.50	40.4	-0.80
14.6	0.47	42.8	-1.00
18.3	0.25	45.8	-1.05
19.1	0.27	48.2	-1.21
23.9	-0.06	50.5	-1.27
25.9	-0.15	53.2	-1.42
28.2	-0.27		
30.0	-0.41		

En la figura 9 se representa la variación de Ho con respecto al % de ácido fosfórico.

De acuerdo a esta figura, Ho disminuye -- conforme el por ciento de ácido fosfórico en las mezclas, aumenta, lo que significa que el pH referido al agua, es mayor cada vez más.

Por lo discutido en este capítulo, los -- niveles de acidez en mezclas agua - ácido fosfórico, sólo se pueden calcular, por el método espectrofotométrico, en las mezclas cuyo por ciento en ácido fosfórico sea menor de 30%.

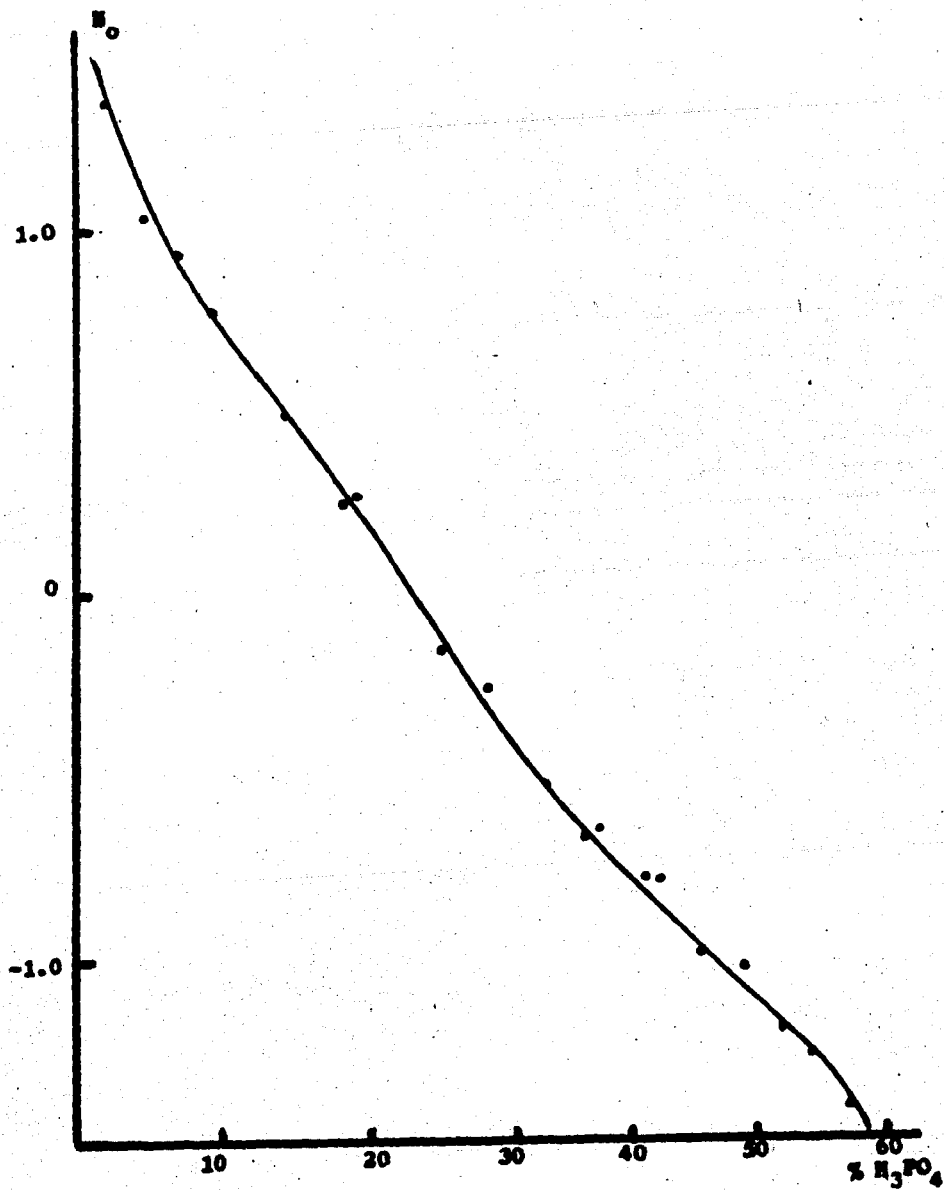


FIGURA 9.- Variación de H_0 de Hammett con el porcentaje de H_3PO_4 .

C A P I T U L O I I I
E S T U D I O E L E C T R O Q U I M I C O .

II.- Estudio Electroquímico

El objetivo de este estudio es la determinación de la función $R_o(H)$ de Strelow para diferentes mezclas, agua-ácido fosfórico, utilizando como sistema indicador de acidez, el sistema quinona-hidroquinona. El conocimiento de este valor permite, a su vez, conocer el nivel de acidez de dichas mezclas. El estudio se divide en las siguientes partes:

1.- Estudio del sistema Hg_2HPO_4/Hg^0 como sistema de referencia.

2.- Determinación de los dominios de electroactividad a los electrodos de mercurio y platino pulido.

3.- Estudio de la reversibilidad del sistema quinona-hidroquinona.

4.- Estudio de la rapidez del sistema quinona-hidroquinona.

5.- Determinación de $R_o(H)$.

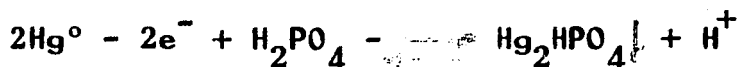
1.- Estudio del Sistema Hg_2HPO_4/Hg^0 como Sistema de Referencia.

Para llevar a cabo medidas de diferencias de potencial, es necesario disponer, en el medio estudiado, de un electrodo de referencia, es decir de un sistema óxido-reductor cuyo potencial sea estable, reproducible y esté bien definido.-

Esto implica una cinética de reacción electroquímica rápida y que a través del electrodo circule una corriente de intensidad débil. Así mismo se requiere que el potencial de unión líquida -- entre el electrodo y la solución externa sea -- constante y lo más pequeño posible.

En la literatura se reporta la posibilidad de usar el electrodo saturado de calomel como electrodo de referencia en las mezclas agua - ácido fosfórico. Sin embargo, se observa experimentalmente que el potencial no se mantiene constante y además, Shatkey (Ref. 12) encontró que este electrodo presentaba potenciales de unión líquida mayores de 10mV y variables en presencia de soluciones de ácido fosfórico de concentración mayor a 1M. Por tanto, para evitar este tipo de problemas se requiere de un electrodo de referencia "in situ". Mason y Blum (Ref 13) estudiaron el sistema $Pb \downarrow / PbHPO_4 \downarrow$ en un amplio intervalo de concentraciones de ácido fosfórico. De Uries y Cohen (Ref 14) proponen el sistema -- $Hg_2HPO_4 \downarrow / Hg^0$ como sistema de referencia en medios diluidos de ácido fosfórico (0,001 - 0.2m); - Larson (Ref. 15) estudió este sistema en el intervalo de concentraciones de 0.02 a 4m. En este trabajo se consideró la posibilidad de extender el uso de este electrodo en medios más concentrados.

La reacción electroquímica de oxidación del mercurio en medio fosfórico ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:



El potencial de este electrodo está dado por la expresión:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^{+}}}{a_{H_2PO_4^{-}}}$$

Para una concentración dada de ácido fosfórico los términos $a_{H^{+}}$ y $a_{H_2PO_4^{-}}$ permanecen constantes.

Los electrodos de Hg° / Hg_2HPO_4 se prepararon en diferentes mezclas siguiendo las recomendaciones de Larson. (Ref 15). Figura 10. (Ver sección 2.3 del capítulo Técnica Experimental).

Para comprobar si un electrodo estaba bien construido se determinó la diferencia de potencial entre este electrodo y un electrodo de mercurio en forma de J sumergidos en una disolución de concentración igual a la que contenía en su interior el electrodo preparado. En la mayoría de los casos se observó una diferencia de potencial menor a 3 mV.

Por otra parte, Larson (Ref 15) determinó la fuerza electromotriz para la pila.



que está dada por la relación

$$E = 0.6359 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^{+}} a_{H_2PO_4^{-}}$$

donde los símbolos tienen su significado usual.

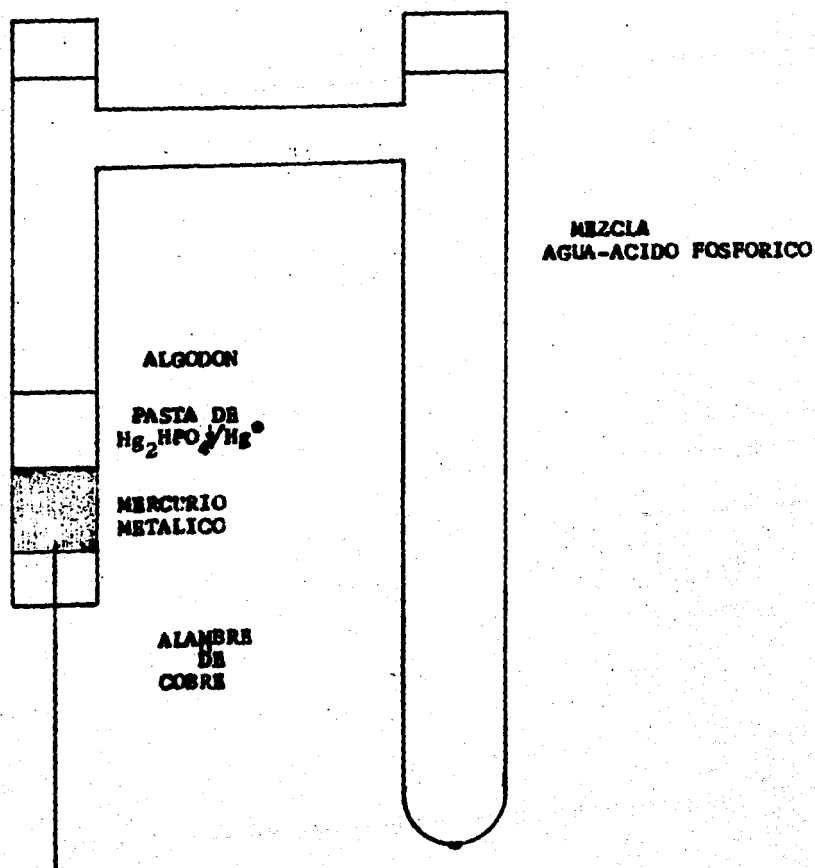


FIGURA 10.- Esquema del electrode utilizado como electrode de referencia.

Si K_1 es la primera constante de disociación del ácido fosfórico y a_u es la actividad de las moléculas de H_3PO_4 , la ecuación 34 se puede escribir:

$$E = 0.6359 - \frac{RT}{2F} \ln K_1 a_u \quad (35)$$

$$\text{donde } K_1 = 7.516 \times 10^{-3}$$

Esta ecuación nos permite calcular, cuando se conoce el valor de a_u , el potencial del sistema $Hg_2HPO_4 \downarrow / Hg^0$ con respecto al electrodo normal de hidrógeno en las diferentes mezclas.

En la tabla XI se dan los valores de a_u reportados por Elmore, et, al (Ref 16) para las mezclas 15 %, 30%, 45% y 86% de ácido fosfórico, que son las mezclas con las que se trabaja en esta parte, y el valor del potencial calculado, para el electrodo de $Hg/HgHPO_4 \downarrow$ con respecto al E.N.H. a 25°C, obtenido a partir de la ecuación 35.

TABLA XI.- Potenciales del electrodo $Hg^0/HgHPO_4$ con respecto al E.N.H.

% H_3PO_4	a_u (Ref 16)	E(E.N.H).
15	2.047	0.690
30	9.919	0.670
45	29.176	0.656
86	4142.105	0.591

2.- Determinación de los Dominios de -- Electroactividad a los Electrodo de Mercurio y- Platino Pulido.

Todas las determinaciones voltamperométricas con estos electrodos se llevaron a cabo, en una celda cerrada, que fue conectada a un baño termostático, para mantener la temperatura constante a $25^{\circ} \text{C} \pm 1^{\circ} \text{C}$. El montaje utilizado se muestra en la figura II.

La mezcla seleccionada para determinar -- los dominios de electroactividad fue la decon -- centración de 30% de H_3PO_4 , que es el porcentaje medio de las soluciones trabajadas.

En las determinaciones en agua, se utilizó cloruro de potasio 1M como electrolito soporte y el electrodo saturado de calomel como electrodo de referencia. En las mezclas no se utilizó ningún electrolito soporte ya que la disociación del ácido mismo garantiza la cantidad de iones necesaria para eliminar la corriente de migración; como electrodo de referencia se utilizó el electrodo $\text{Hg}^{\circ} / \text{HgHPO}_4 \downarrow$.

Los resultados obtenidos al establecer -- las curvas intensidad potencial, para la mezcla de 30% y el agua son reportados en las tablas -- XII y XIII.

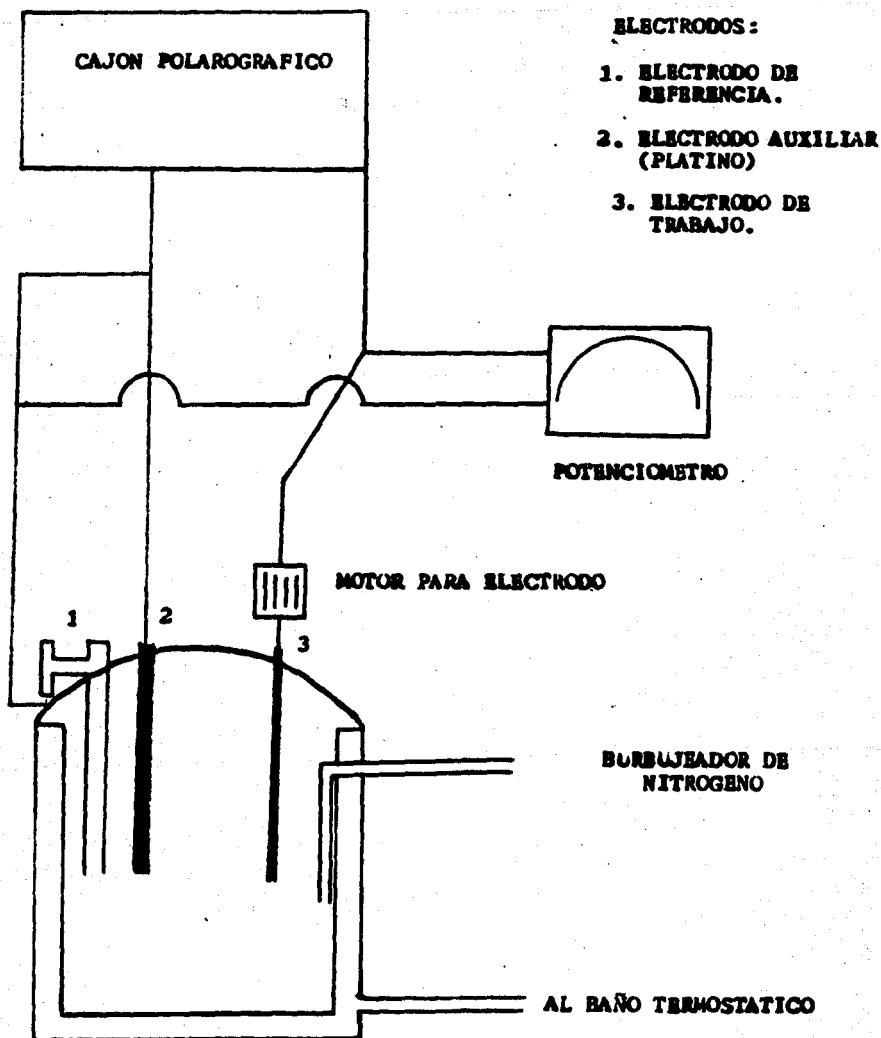


FIGURA 11.- Esquema del montaje utilizado para la determinación de las curvas intensidad-potencial.

TABLA XII.- Dominios de Electroactividad al electrodo de mercurio.

Solución acuosa del	Límite Anódico	Límite Catódico	Dominio de Electroactividad total.
KCl 1M	066mv	-1962mv	2028mv
Mezcla de H_3PO_4 al 30%	000mv	-1641mV	1641mV

electrodo de trabajo: goteante de mercurio
 tiempo de caída de gota: 3 gotas/min.
 electrodo de referencia:

a) en agua: calomel saturado

b) en mezclas con H_3PO_4 =

Hg^0/Hg_2HPO_4

electrodo auxiliar: electrodo de platino.
 velocidad de barrido: 300 mV/min.

TABLA XIII.- Dominios de Electroactividad al electrodo de platino pulido.

Solución acuosa de	Límite Anódico	Límite Catódico	Dominio de Electroactividad total
KCl 1M.	1253mV	-1304mV	2257mV
Mezcla del P_3PO_4 al 3-4	1354mV	-690mV	2044mV

electrodo de trabajo: microelectrodo girato -
rio de platino pulido velocidad de rotación -
del electrodo: 600 rev/min.

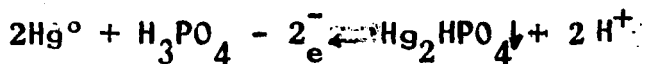
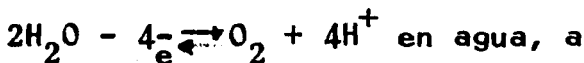
electrodo de referencia:

a) en agua: calomel saturado

b) en mezclas con H_3PO_4 : $Hg^0/Hg_2HPO_4 \downarrow$

electrodo auxiliar: electrodo de platino
velocidad de barrido: 150mV-min.

Al analizar las tablas XII y XIII se puede observar que la presencia de H_3PO_4 , provoca una disminución en los dominios de electroactividad al electrodo de mercurio y al de platino, siendo mayor en el primero; debido a que la reacción electroquímica que limita la oxidación en el electrodo de gota de mercurio, cambia de:



$2Hg^0 + H_3PO_4 - 2e^- \rightleftharpoons Hg_2HPO_4 \downarrow + 2H^+$ en presencia de H_3PO_4 , reacción que tiene un potencial menor que la primera.

También se puede observar que en el electrodo de gota de mercurio se pueden efectuar reducciones preferentemente, mientras que en el de platino el intervalo de oxidación es más amplio. Debido a que el sistema quinona-hidroquinona tiene un potencial de media onda, en agua y en áci-

do fosfórico, mayor que el potencial en donde -- aparece el límite de oxidación para el mercurio, no es posible estudiar este sistema polarográficamente. Sin embargo, el sistema se puede estudiar con el electrodo de platino pulido.

Para conocer la velocidad de rotación del microelectrodo de platino más adecuada para el estudio del sistema Q/H₂Q, se preparó una disolución 10⁻⁴M de quinhidrona con la mezcla de ácido fosfórico al 30% y se trazaron los voltamperogramas a diferentes velocidades de rotación. - Figura 12.

Se observa que la onda de oxidación para la hidroquinona aparece mejor definida en la curva 4 que corresponde a una velocidad de 600 re/min.

3.- Estudio de la Reversibilidad del Sistema Quinona-Hidroquinona.

Para un sistema redox, la ecuación de la curva I-E, cuando se tiene únicamente el oxidante en solución, es:

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{i_{ox} - i}{i} \quad (36)$$

$$\text{donde } E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{k_{red}}{k_{ox}} \quad (37)$$

$E_{\frac{1}{2}}$ representa el potencial de media onda del sistema redox estudiado, k_{red} representa el coeficiente de difusión del reductor y k_{ox} el coe -

ficiente de difusión del oxidante, i_{ox} es la corriente límite de difusión del oxidante e i es la corriente de difusión.

Por tanto, si se grafica $E = f\left(\log \frac{i_{ox} + i}{i}\right)$

se obtiene una línea recta de ordenada al origen $E_{\frac{1}{2}}$ y de pendiente $M = 2.3RT/nF$ que permite calcular el número de electrones intercambiados por el sistema. Cuando el valor de la pendiente determinado a partir de la curva experimental corresponde al valor teórico, se dice que el sistema es reversible.

Quando se tiene únicamente el reductor en solución, la ecuación en la curva I-E es:

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{i}{i_{red} - i} \quad (38)$$

$$\text{donde } E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{k_{red}}{k_{ox}} \quad (39)$$

e i_{red} es la corriente límite de difusión del reductor.

En este caso se grafica $E = f\left(\log \frac{i}{i_{red} - i}\right)$

y se aplica el mismo criterio que en el caso anterior para determinar la reversibilidad del sistema.

Otro criterio para determinar la reversibilidad de un sistema redox, es la comparación de los $E_{\frac{1}{2}}$ del oxidante y del reductor solos, ya que si sus $E_{\frac{1}{2}}$ son iguales se dice que el sistema es reversible, mientras que si son diferentes es no reversible.

El estudio de la reversibilidad del sistema quinona-hidroquinona se realizó en agua y en la mezcla de 30% en H_3PO_4 .

3.1.- Estudio de Reversibilidad en agua.

Se prepararon, por separado, una disolución de quinona 7×10^{-4} M y una disolución de hidroquinona 7×10^{-4} M, en KCl 1M. Se trazaron los voltamperogramas correspondientes utilizando en ambos casos la solución de KCl 1M para trazar la corriente residual. Figuras 13 y 14 respectivamente.

En las tablas XIV y XV se reportan los valores de corriente residual, corriente de difusión y de $\log \frac{i_{ox}}{i}$ o de $\log \frac{i}{i_{red}}$ para diferentes valores de potencial, obtenidos a partir de las figuras 13 y 14 respectivamente, de las cuales también se determinan los correspondientes valores de $i_{ox} = 1.9 \text{ A}$ e $i_{red} = 1.10 \text{ A}$.

TABLA XIV.- Valores de potencial e intensidad de difusión para la quinona en agua.

Potencial mV	Intensidad residual $\mu\text{A} \times 10^2$	Intensidad de difusión $\mu\text{A} \times 10^2$	$\log \frac{i_{ox} - i}{i}$
100	6	-21	0.91
50	7.5	-48	0.47
40	8	-54	0.40
20	8	-67	0.26
0	9	-82	0.12
-20	9	-94	-0.01
-40	10	-108	-0.12
-60	10	-120	-0.23
-80	10	-131	-0.35
-100	10	-140	-0.45
-120	10	-149	-0.56
-140	10	-156	-0.66

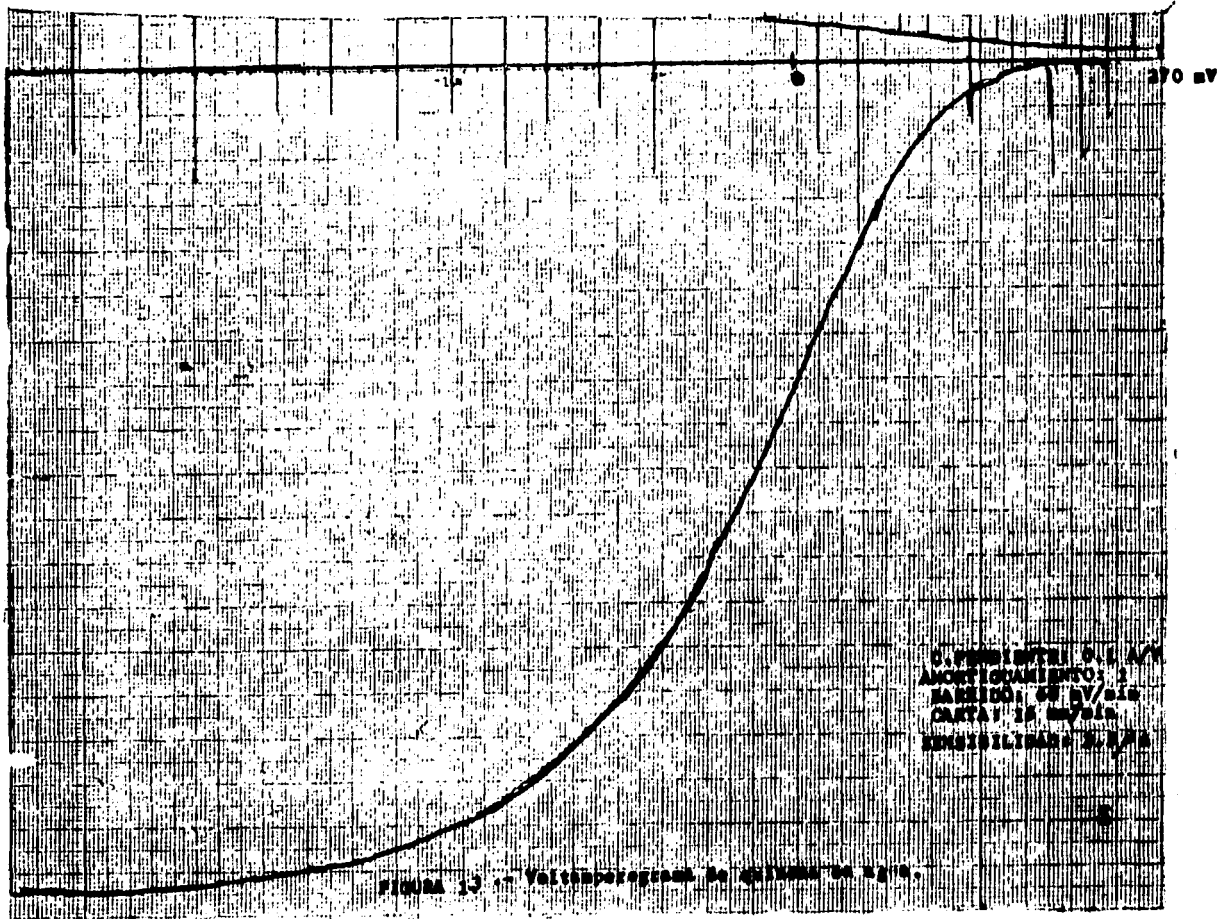
TABLA XIV.- Valores de potencial e intensidad de difusión para la quinona en agua. (Continuación).

Potencial mV	Intensidad residual $\mu\text{A} \times 10^2$	Intensidad de difusión $\mu\text{A} \times 10^2$	$\log \frac{i_{ox} - i}{i}$
-150	11	-159.5	-0.72
-180	11	-168	-0.88
-200	11	-162	-1.00
-240	11	-180	-1.26
-300	11	-187	-1.79

TABLA XV.- Valores de potencial e intensidad de difusión para la hidroquinona en agua.

Potencial mV	Intensidad residual A X 10 ²	Intensidad de difusión A X 10 ²	log $\frac{i}{i_{red}-i}$
200	-1	6	-1.24
300	-4.5	9	-1.05
400	-7.5	18	-0.71
450	-9	31	-0.41
470	-10	39	-0.26
490	-10	46.5	-0.14
510	-11	56.5	0.02
530	-11.5	67	0.19
550	-12	78	0.39
570	-13.5	91.5	0.69
610	-14	97	0.87
630	-16	104	1.24
670	-16	105.5	1.37
700	-17	108	1.732

**A PARTIR DE
ESTA PAGINA
FALLA
DE
ORIGEN**



C. PENDIENTE: 0.1 A/V
AMORTIGUAMIENTO: 1
BARRIDO: 60 mV/min
CARTA: 15 mm/min
SENSIBILIDAD: 2.5 A

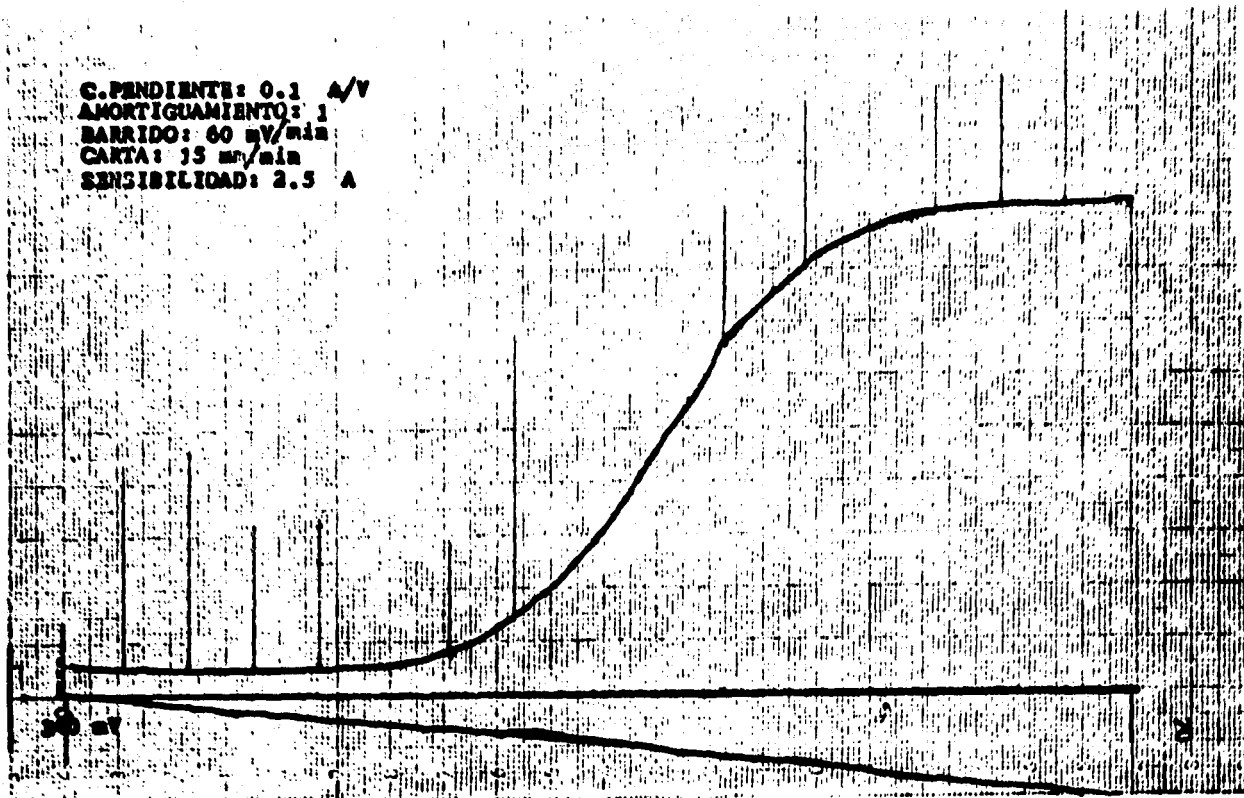


FIGURA 14.- Voltamperogram de hidroquinona en agua.

Las corrientes de difusión para la quinona y la hidroquinona se definen como:

$i_{ox} = K_{Q_0} C_{Q_0}$ e $i_{red} = -k_{H_2Q} C_{H_2Q}$. Puesto que las concentraciones de quinona (Q_0) e hidroquinona* - límites de difusión diferentes, en valor absoluto, se puede concluir que los coeficientes de -- difusión (k) para las dos especies son diferen - tes y la relación que hay entre ellos es

$$k_{H_2Q} = 0.58 k_{Q_0}.$$

La figura 15 corresponde a la curva --
 $E = f(\log \frac{i_{ox} - i}{i})$ y la figura 16, a la curva --
 $E = f(\log \frac{i}{i_{red}})$, a partir de los valores de
 las tablas XIV y XV respectivamente

En la figura 15 se observa un comporta - miento lineal para los valores comprendidos en - tre 40mV y - 160mV; en la figura 16, se observa - para los valores comprendidos entre 450 y 590 mV. Al efectuar la regresión lineal de estas curvas, en dichos intervalos, y de acuerdo a las ecuacio - nes 36 y 38 se obtienen los valores reportados - en la tabla XVI.

TABLA XVI.- Valores correspondientes al - sistema Q_0/H_2Q para determinar la reversibilidad en agua.

Sustancia	Coefficiente de correlación	Ordenada al origen	$E_{1/2}$	Pendien te.
Quinona	0.998	-0.022	-0.022	0.172
Hidroquinona		0.504	0.504	0.123

* Son iguales y sus corrientes*

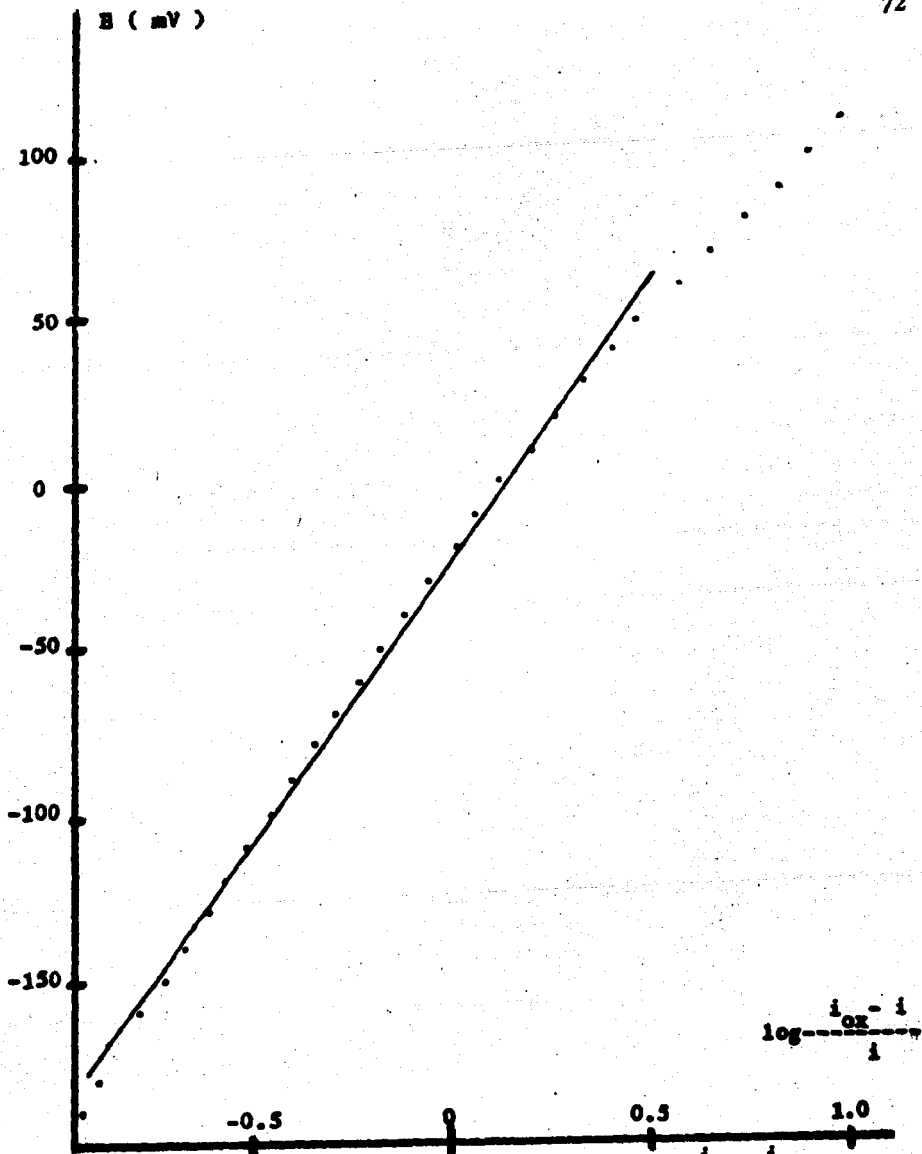


FIGURA 15.- Variación del potencial con el $\log \frac{i_{ox} - i_c}{i}$ para la quinona en agua.

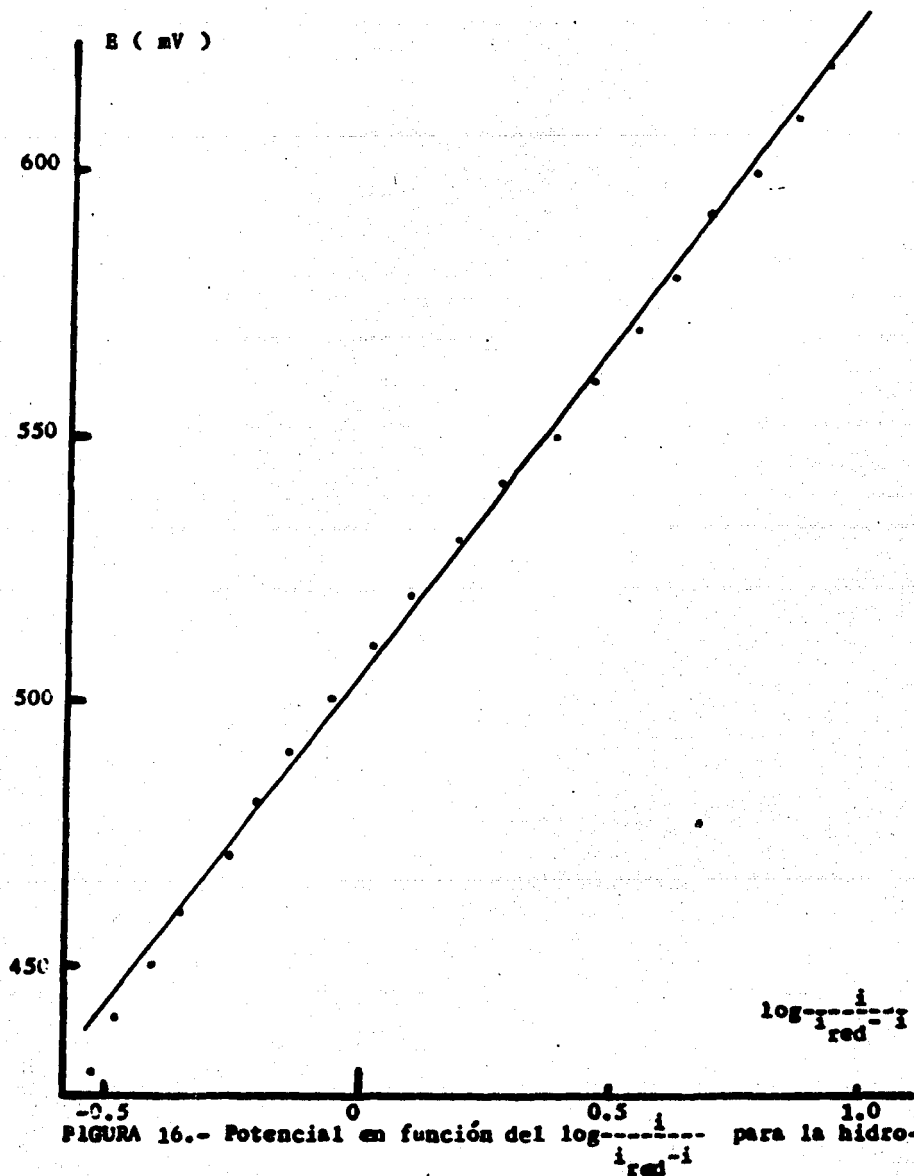


FIGURA 16.- Potencial en función del $\log \frac{i}{i_{red}}$ para la hidroquinona en agua.

De acuerdo con los valores de la tabla - XVI se puede ver que los valores de las pendientes que se determinan experimentalmente no corresponden al valor teórico esperado de 30 mV. - Además los valores de potenciales de media onda correspondientes a la reducción de la quinona y a la oxidación de la hidroquinona no son iguales entre sí. Por tanto se puede concluir que el sistema Q/H_2Q no es reversible al electrodo de platino pulido en agua.

3.2.- Estudio de Reversibilidad en H_3PO_4 .

Se prepararon, por separado, una disolución de quinona $7 \times 10^{-4} M$, y una disolución de hidroquinona $7 \times 10^{-4} M$, con la mezcla de ácido fosfórico al 30%. Se trazaron los voltamperogramas correspondiente, utilizando en ambos casos la mezcla de H_3PO_4 al 30% para trazar la corriente residual. Figuras 17 y 18 respectivamente.

En las tablas XVII y XVIII se reportan -- los valores de corriente residual, corriente de difusión y de $\log \frac{i_{ox}-i}{i}$ o de $\log \frac{i}{i_{red}-i}$

para diferentes valores de potencial, obtenidos a partir de las figuras 17 y 18 respectivamente, de las cuales también se determinan los correspondientes valores de $i_{ox} = -1.12 \mu A$

e $i_{red} = 0.70 \mu A$.

TABLA XVII.- Valores de potencial e intensidad de difusión para la quinona en mezcla de H_3PO_4 al 30%.

Potencial mV	intensidad residual A X 10 ²	intensidad de difusión A X 10 ²	$\log \frac{i_{ox} - i}{i}$
20	7	-1.5	1.87
0	8	-4	1.43
-40	9	-11	0.96
-60	10	-15.5	0.79
-80	-11	-22	0.61
-100	11	-29.5	0.45
-120	12	-37.5	0.30
-140	12	-47	0.14
-160	13	-57	-0.02
-180	14	-68	-0.19
-200	14	-75	-0.31
-220	15	-83	-0.46
-240	15	-89	-0.59
-260	16	-94.5	-0.73
-280	16	-98	-0.85
-300	16.5	-101.5	-0.99
-350	18	-107.5	-1.38
-400	19	-111	-2.04

TABLA XVIII.- Valores de potencial e intensidad de difusión para la hidroquinona en mezcla de $H_3 PO_4$ al 30%.

Potencial	Intensidad residual $i_{red} \times 10^2$	Intensidad de difusión $i \times 10^2$	$\log \frac{i}{i_{red}^{-i}}$
0	-4	0.5	-2.14
40	-5	3	-1.35
60	-5.1	5.6	-1.06
80	-5.1	9.1	-0.83
100	-6.5	16	-0.53
120	-7.8	24.8	-0.26
140	-8.5	33.5	-0.04
160	-9.3	42.3	0.18
180	-10	49.8	0.39
200	-10.5	55.5	0.58
220	-11.5	60.3	0.79
240	-12	63.8	1.00
250	-12.5	64	1.03

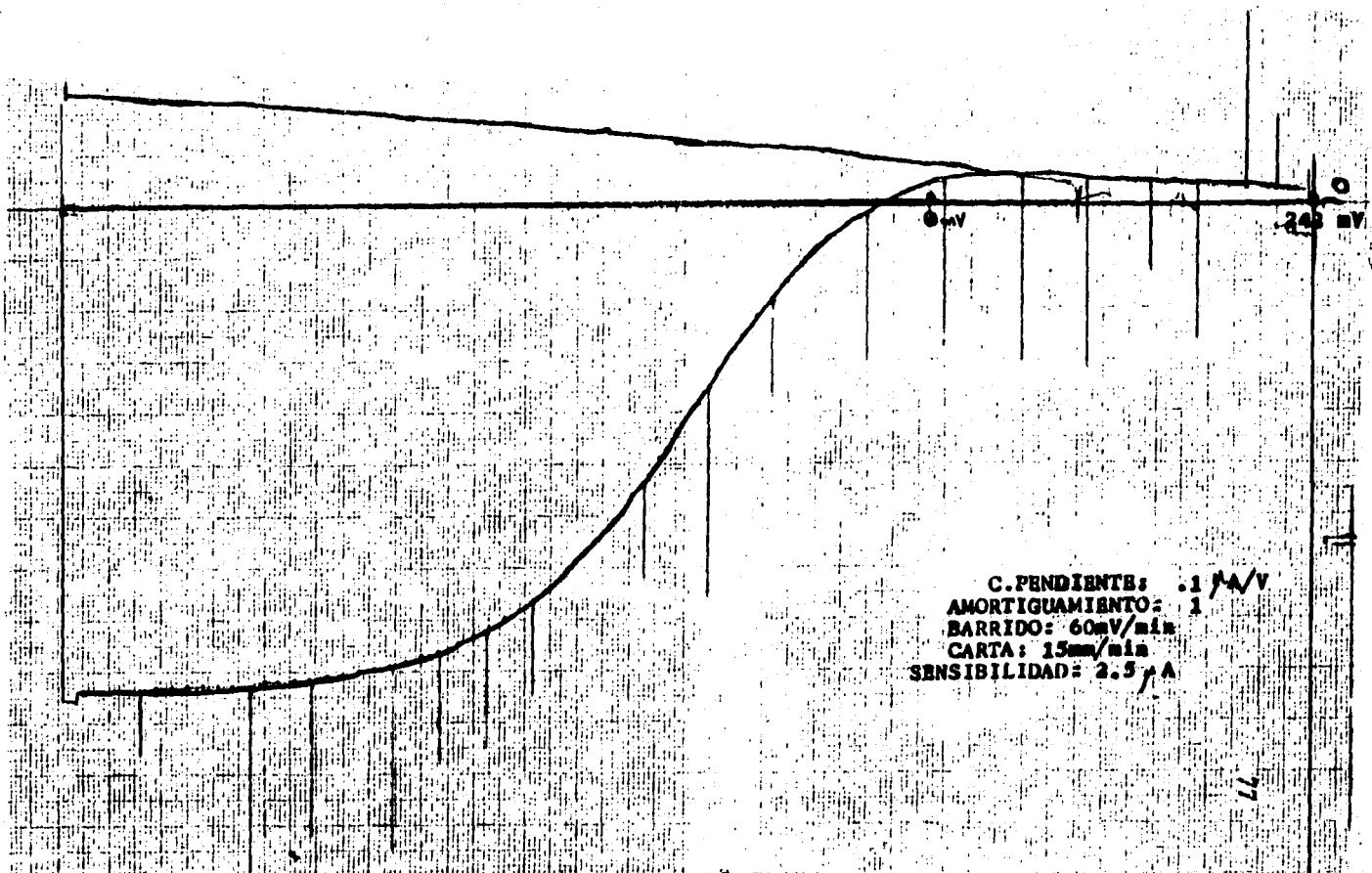


FIGURA 17. Voltamperograma para la quinina en ácido fosfórico 30%.

C. PENDIENTE: 0.1 A/V
AMORTIGUAMIENTO: 1
BARRIDO: 60 mV/min
CARTA: 15mm/min
SENSIBILIDAD: 1.25 A

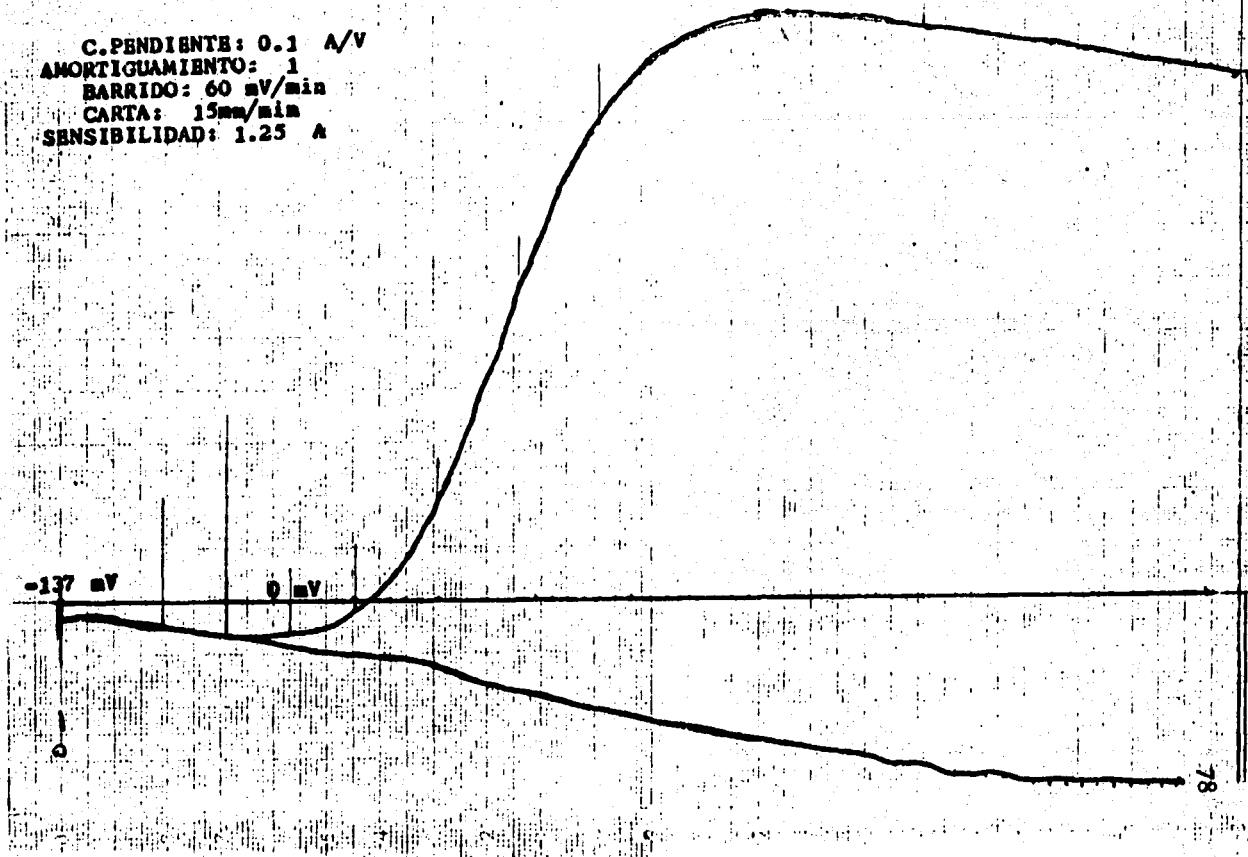


FIGURA 18.- Voltamperograma para la hidroquinona en ácido fosfórico al 30%.

Ya que las concentraciones de quinona e hidroquinona, en las disoluciones estudiadas, es la misma, y tomando en consideración los valores de $i_{ox} = 1.12 \mu A$ e $i_{red} = 0.7 \mu A$ se deduce que la relación entre los coeficientes de difusión, en la mezcla al 30% es:

$$k_{H_2Q} = 0.625 k_{Q^0}$$

En la figura 19 se observa un comportamiento lineal en el intervalo de -60mV a -240mV, mientras que en la figura 20 el comportamiento lineal se observa en el intervalo de 90 mV a 200 mV. Por tanto se hace una regresión lineal para cada curva, en los intervalos mencionados, de donde resultan los valores reportados en la tabla XIX.

TABLA XIX.- Valores correspondientes al sistema Q^0/H_3PO_4 .

Sustancia	Coefficiente de correlación	Ordenada al origen	$E \frac{1}{2}$	Pendiente
Quinona	0.999	-0.159	-0.159	0.129
Hidroquinona	0.998	0.145	0.145	0.088

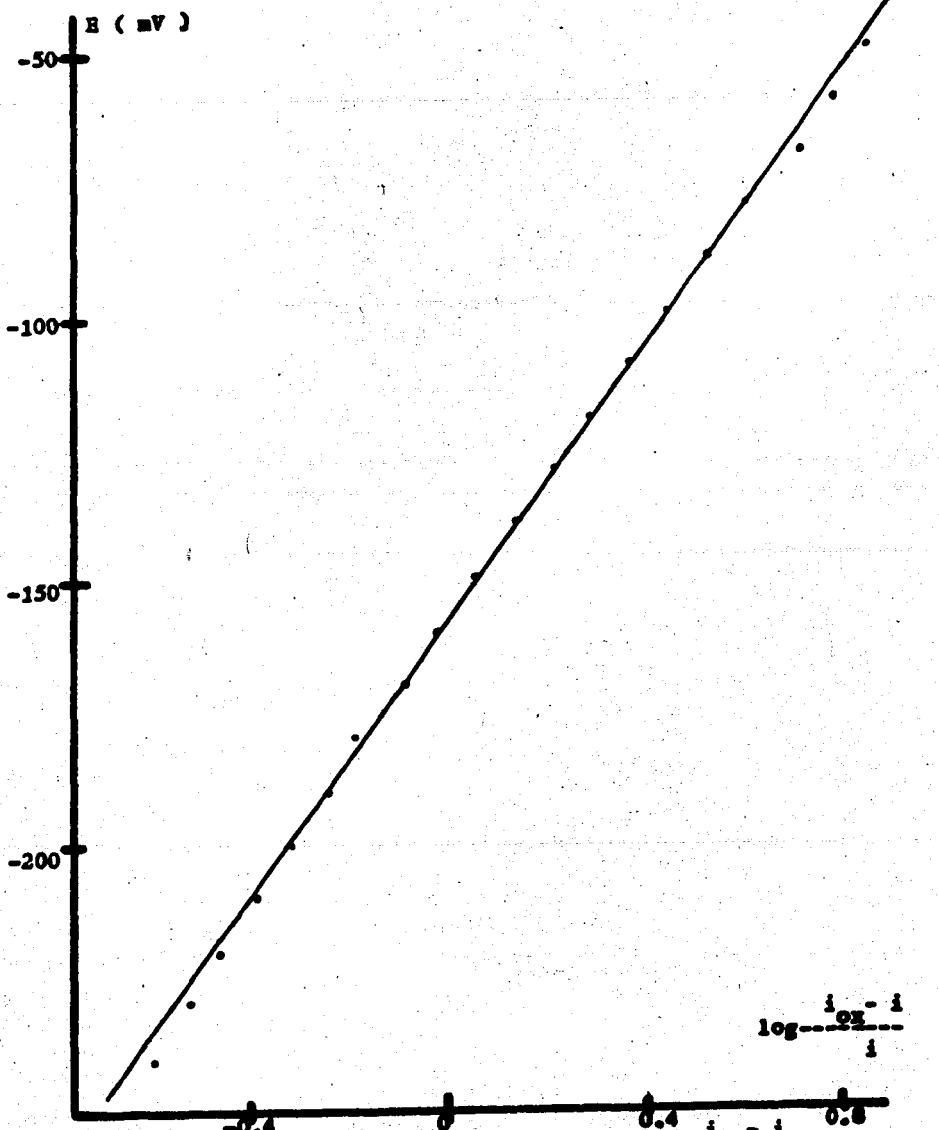


FIGURA 19.- Variación del potencial con el $\log \frac{i_{ox}}{i}$ para la quinona en H_3PO_4 al 30%.

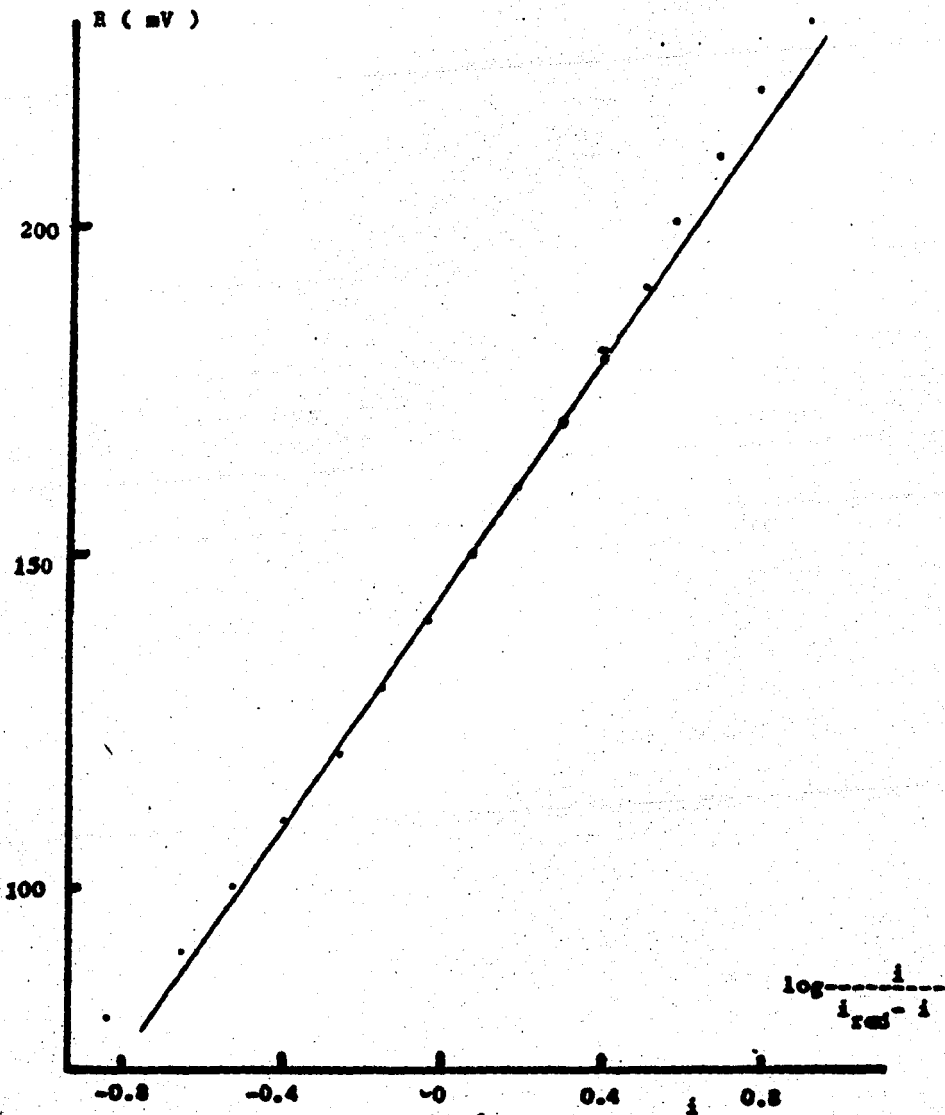


FIGURA 20.- Potencial en función del $\log \frac{i}{i_{red} - i}$ para la hidroxinaosa en ácido fosfórico al 30%.

En este caso también se observa que las pendientes calculadas experimentales son diferentes a la esperada teóricamente (30mV), además que los potenciales de media onda son diferentes para la quinona y la hidroquinona, por tanto el sistema Q°/H_2Q no es reversible en las mezclas de ácido fosfórico; aunque se puede observar, al analizar las tablas XVI y XIX, que la presencia del H_3PO_4 hace que las pendientes experimentales de las curvas para quinona e hidroquinona se acerquen un poco más al valor teórico de 0.03 y la diferencia entre el $E_{\frac{1}{2}}$ entre las dos especies sea menor, lo que indica que el H_3PO_4 influye ligeramente en la reversibilidad del sistema Q°/H_2Q .

4.- Estudio de la rapidez del sistema quinona-hidroquinona.

Para un par redox, $ox + ne \rightleftharpoons Red$, el potencial de equilibrio está definido por la ley de Nerst, según:

$$E = E^{\circ} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (40)$$

En soluciones diluidas, la actividad es igual a la concentración, por lo que la ecuación 40 se convierte en:

$$E = E^{\circ} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (41)$$

Si al graficar los valores experimentales $E=f(\log \frac{C_{ox}}{C_{red}})$, se observa un comportamiento lineal

y la pendiente experimental se aproxima a $2.3RT/nF$, el par redox es un sistema que cumple la ley de Nerst, y por tanto, se dice que es un sistema rápido, mientras que si el comportamiento no es lineal el sistema es lento.

Para estudiar la rapidez del sistema quinona-hidroquinona se hace lo siguiente:

A 50ml de una disolución de hidroquinona $10^{-3}M$, preparada con H_3PO_4 al 30%, se le agregan volúmenes conocidos de una disolución de quinona $5 \times 10^{-3}M$, preparada también con H_3PO_4 al 30%. Después de cada adición se mide el potencial de equilibrio, utilizando un electrodo de platino pulido como electrodo de medida y un electrodo de Hg^0/Hg_2HPO_4 como electrodo de referencia.

Los valores de potencial obtenidos experimentalmente, aparecen en la tabla XX.

TABLA XX.- Valores de potencial para las disoluciones de Q°/H_2Q en la mezcla al 30%.

mnoles de quinona $\times 10^2$	mnoles de hidroquinona $\times 10^2$	$\log \frac{C_{Q^{\circ}}}{C_{H_2Q}}$	E (mV)
1.61	5	-0.491	-10.4
2.08	5	-0.380	-6.2
2.6	5	-0.283	-3
3.12	5	-0.204	0
3.68	5	-0.137	2.4
4.19	5	-0.076	4.4
4.68	5	-0.028	6
5.75	5	0.061	8.5
6.24	5	0.097	10
7.28	5	0.164	12
8.32	5	0.222	14

En la figura 21 se representan los valores $E=f(\log \frac{C_{Q^{\circ}}}{C_{H_2Q}})$, los cuales muestran un comportamiento

lineal por lo que se hace una regresión lineal resultando la ecuación:

$$E = 0.0066 + 0.0339 \log \frac{C_{Q^{\circ}}}{C_{H_2Q}}, \text{ con un coeficiente}$$

de correlación $r^2 = 0.999$, por lo que se concluye

que el sistema quinona hidroquinona es un sistema que sigue la ley de Nerst, en mezclas agua-ácido fosfórico, y por tanto es un sistema rápido en dichas mezclas, frente al electrodo de platino.

5.- Determinación de $R_o(H)$.

Para determinar $R_o(H)$ se efectuaron los pasos siguientes:

1.- Determinación del potencial del electrodo Hg^0/Hg_2HPO_4 con respecto al sistema Fc/Fc^+ .

2.- Determinación del potencial del sistema Q^0/H_2Q en las mezclas.

3.- Cálculo de $R_o(H)$.

4.- Comparación de $R_o(H)$ con H_o .

5.- Determinación del Potencial del Electrodo Hg^0/Hg_2HPO_4 con respecto al sistema Fc/Fc^+ .

5.1.

El potencial de media onda ($E_{1/2}$) de la curva $I-E$ de una disolución que contiene ferricinio está definido por la ecuación (39); por tanto si se considera que el coeficiente de difusión del ferroceno es igual al del ferricinio

$$(k_{red} = k_{ox}) \text{ el } E_{1/2} = E^0 Fc/Fc^+$$

Si se considera el sistema ferroceno-ferricinio como sistema de comparación, el poten -

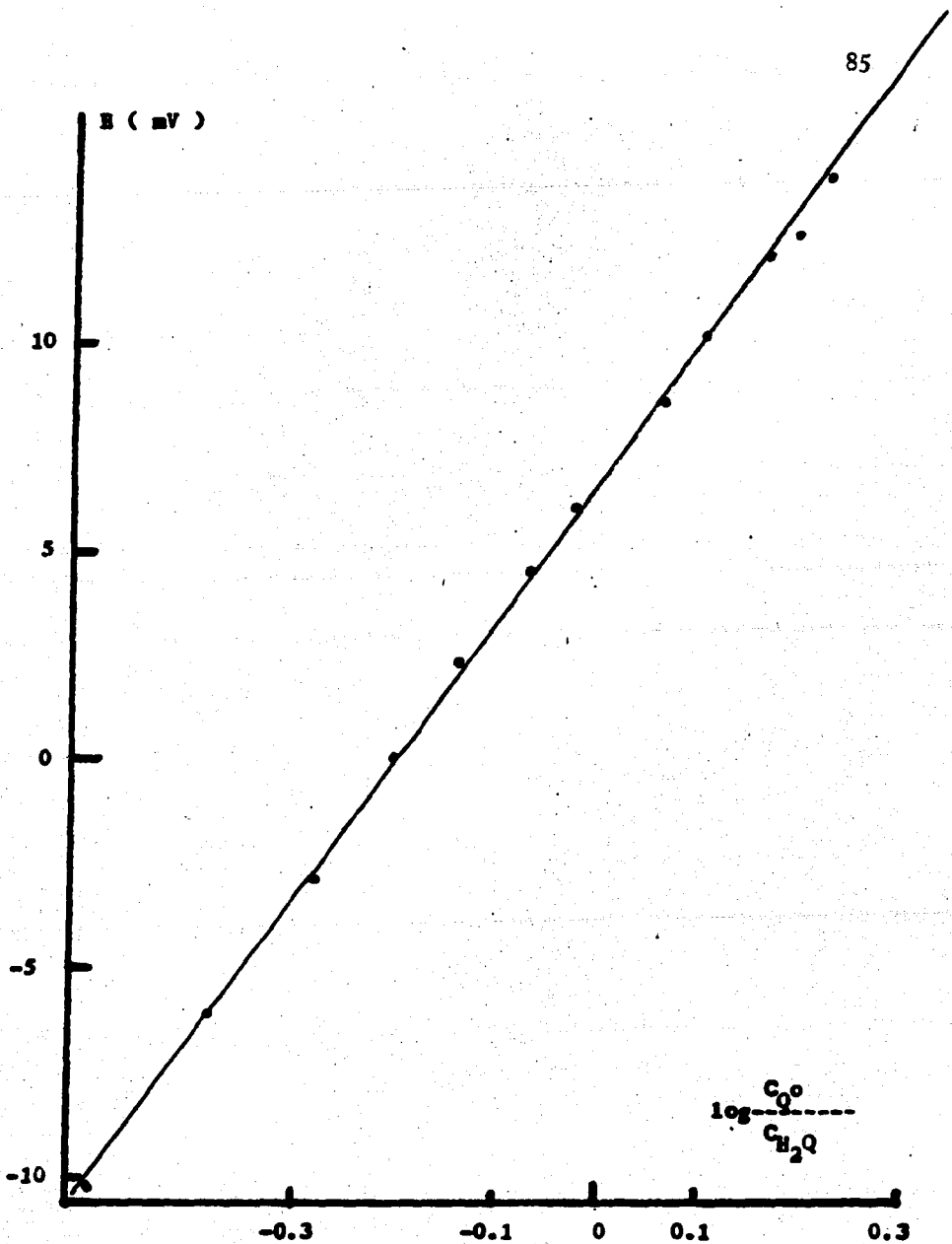


FIGURA 21.- Variación del potencial de las mezclas Q^0/H_2Q para determinar la rapidez de este sistema, en las mezclas $H_2O-H_3PO_4$.

cial normal que se determina de la curva I-E, en este caso, será el potencial del electrodo de referencia respecto al sistema de comparación.

Para obtener los valores de potenciales - del electrodo $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2\text{HPO}_4$ en las diferentes mezclas utilizadas, referidas al sistema Fc^+/Fc se prepararon disoluciones de ferricinio (ver técnica experimental) con las mezclas de agua-ácido - fosfórico, 15%, 30%, 45% y 85%. Se trazaron los polarogramas correspondientes, figuras 22, 23, 24- y 25, determinándose en cada caso el $E_{\frac{1}{2}}$, cuyos valores se reportan en la tabla XXI. El montaje utilizado fue el representado en la figura 11.

TABLA XXI.- Valores de los potenciales -- del electrodo $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2\text{HPO}_4$ en cada mezcla, referidos al sistema Fc^+/Fc .

Electrodo con mezcla	$E_{\frac{1}{2}}$
15%	-280
30%	-365
45%	-430
85%	-663

5.2.- Determinación del potencial de quinona-hidroquinona en las mezclas.

Para que un par redox se pueda utilizar - como sistema indicador de H^+ , en una disolución dada, es necesario que:

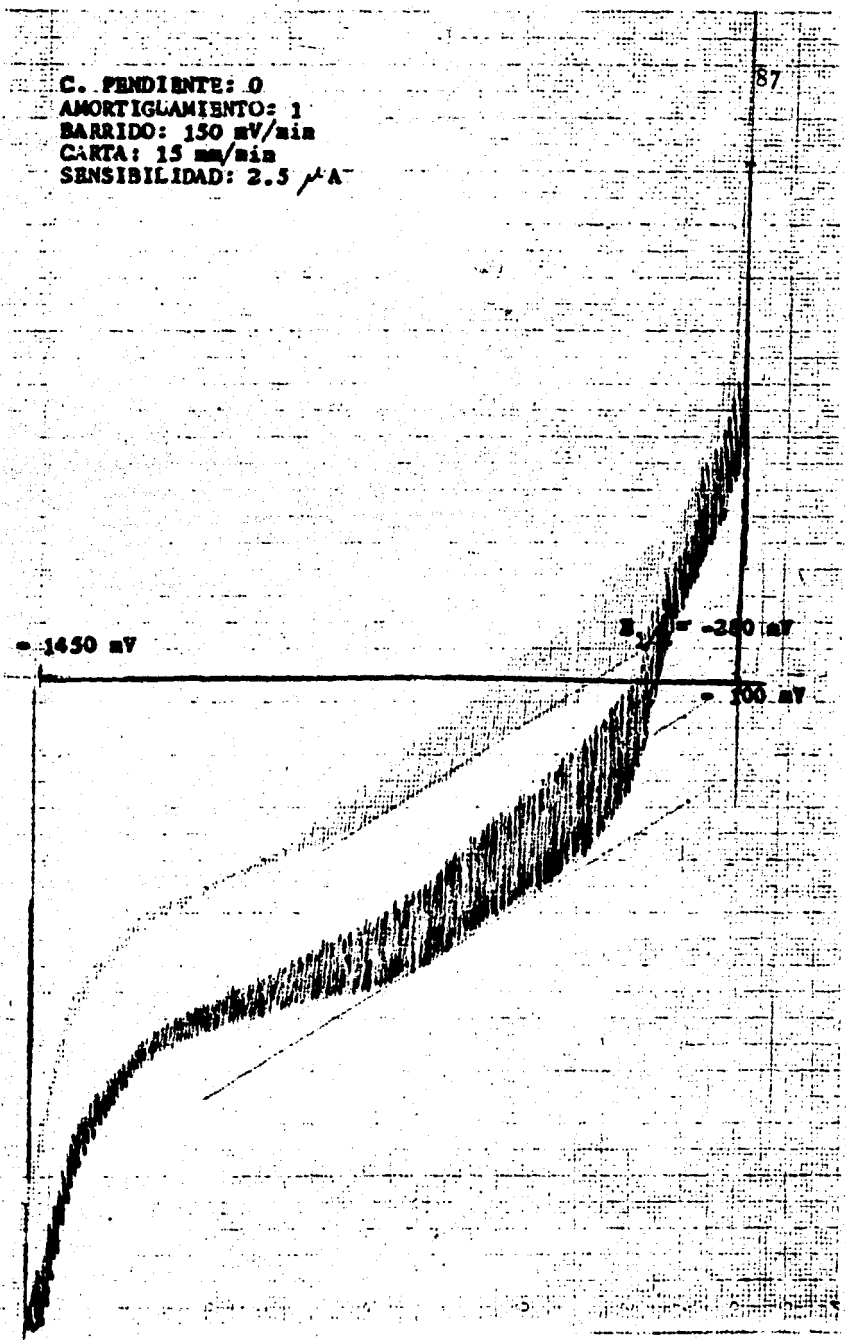


FIGURA 22.- Polarograma correspondiente a la disolución de ferricínio en ácido fosfórico al 15 %.

C. PENDIENTE: 0
AMORTIGUAMIENTO: 1
BARRIDO: 150 mV/MIN
CARTA: 15 mm/min
SENSIBILIDAD: 5 μ A

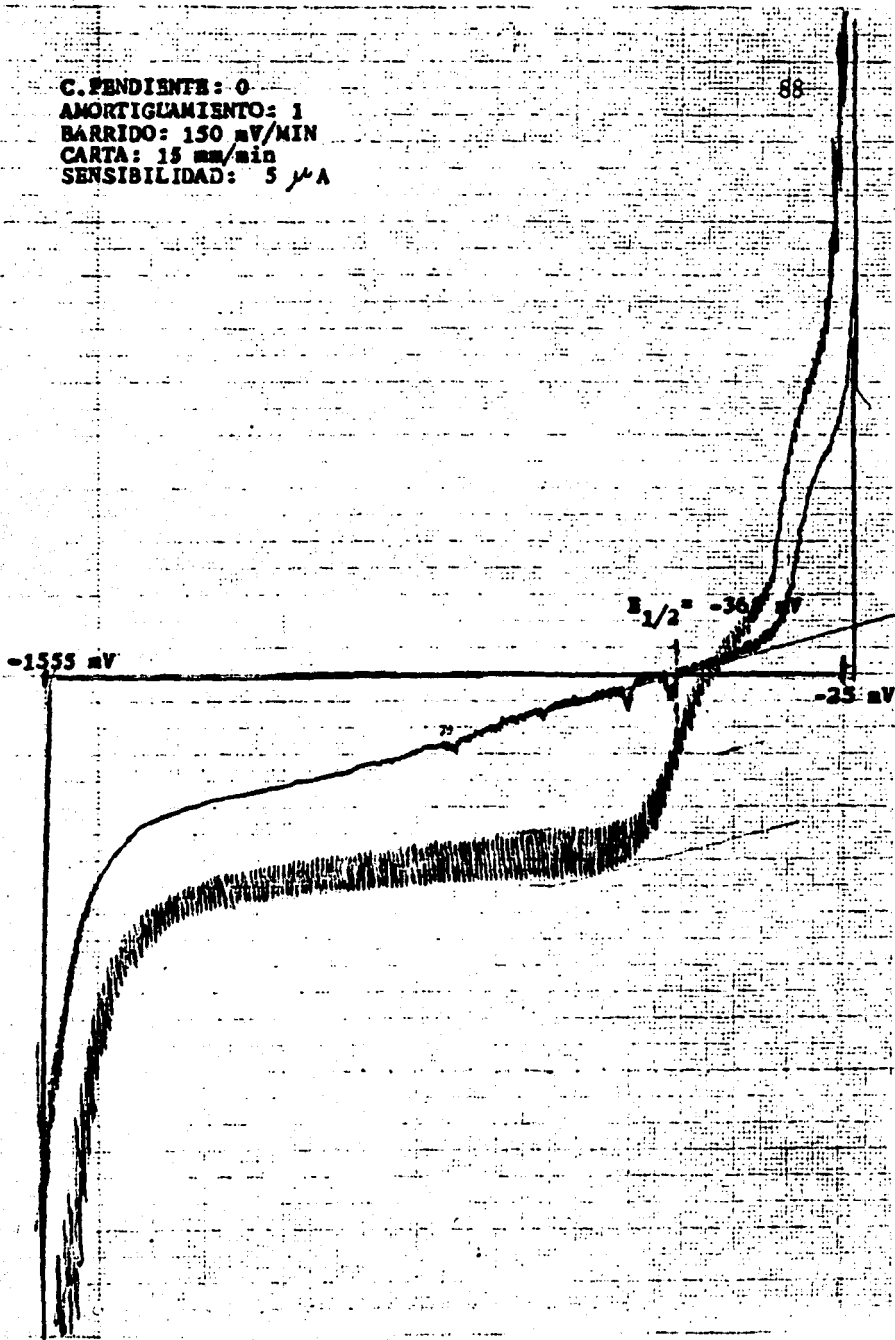


FIGURA 23.- Polarograma correspondiente a la disolución de ferricinio en ácido fosfórico al 30%.

C.PENDIENTE: 0
AMORTIGUAMIENTO: 1
BARRIDO: 150 mV/min
CARTA: 15 mm/min
SENSIBILIDAD: 2.5 A

89

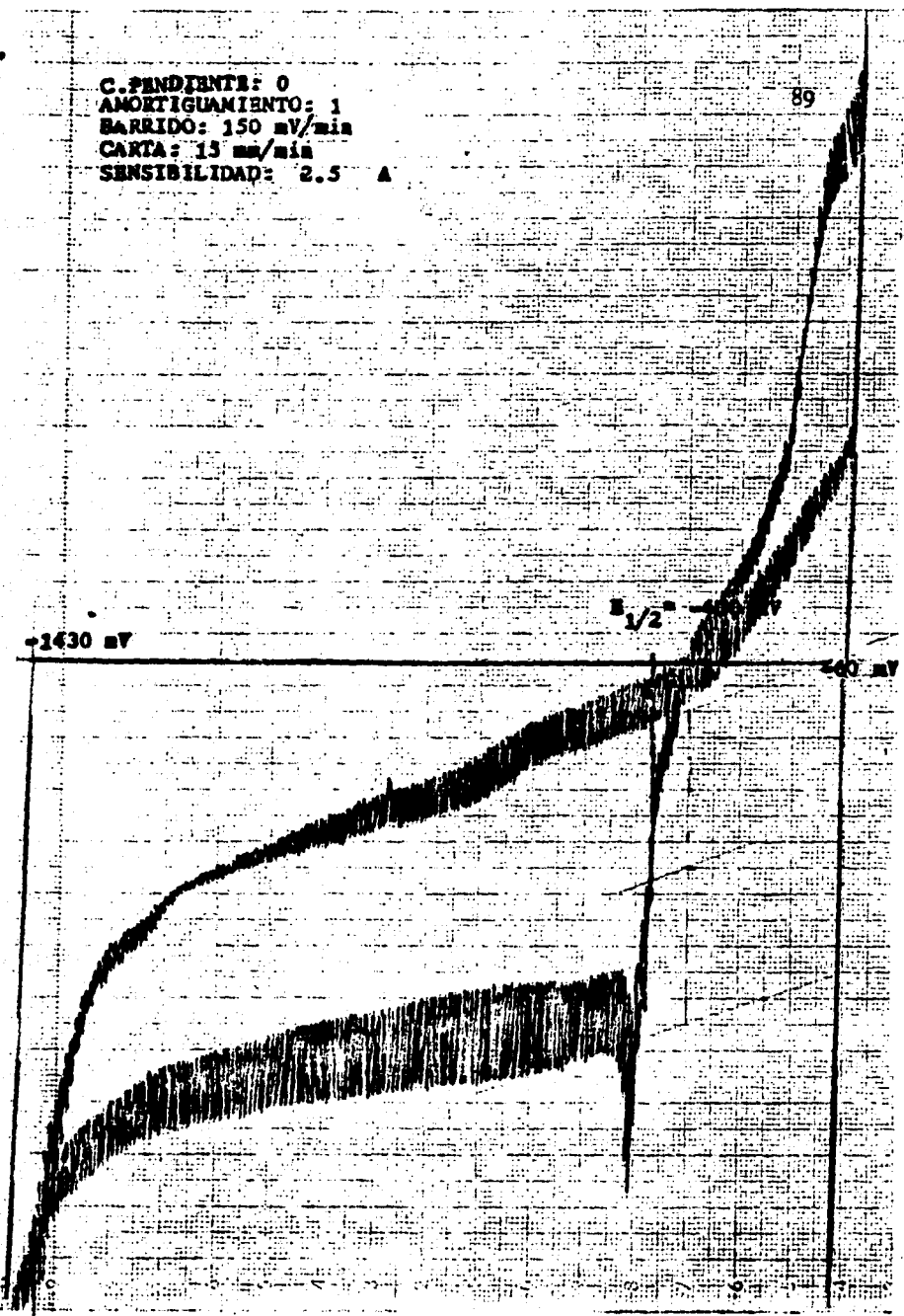


FIGURA 24.- Polarogram correspondiente a la disolución de ferricinio en ácido fosfórico al 45%.

C. PENDIENTE: 0
AMORTIGUAMIENTO: 1
BARRIDO: 150 mV/min
CARTA: 15 mm/min
SENSIBILIDAD: 2.5 μ A

90

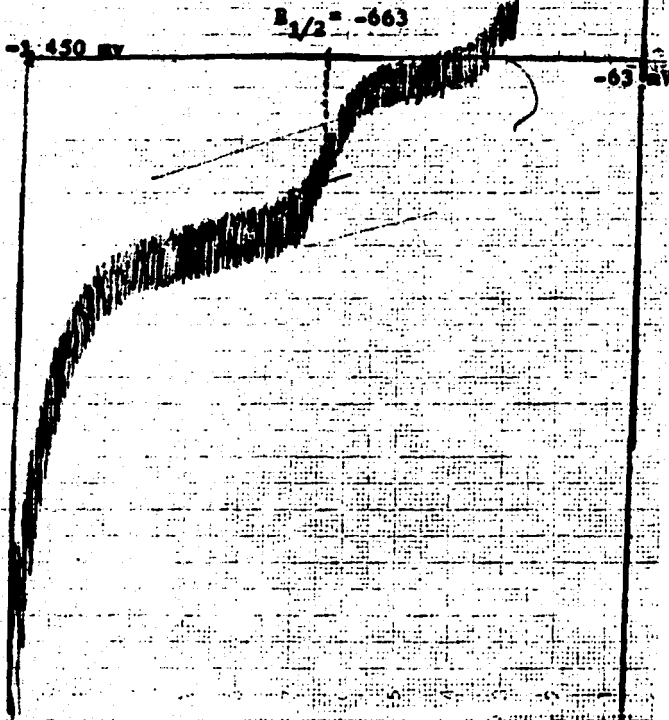


FIGURA 25.- Polarograma correspondiente a la disolución de ferricloruro en ácido fosfórico al 85 %.

a) Ninguno de los dos ponentes del par - reaccione con la solución.

b) El potencial de equilibrio del par varíé únicamente con H^+ .

c) El par redox debe ser rápido.

Debido a que el sistema quinona-hidroquinona es un sistema que cumple las condiciones - arriba citadas, a pesar de que sea un sistema no reversible, se utilizó como sistema indicador de H^+ para obtener la función R (H).

El electrodo normal de hidrógeno, no se - utiliza en este caso, ya que el electrodo de platino-platinado, utilizado en este electrodo, presenta fenómenos de absorción en presencia de ácido fosfórico. (Ref 17).

Para determinar el potencial normal apa - rente del sistema quinona-hidroquinona, en cada - mezcla, referido al sistema $Fc^+/Fc(E^0)$ se pre - pararon disoluciones de quinona-hidroquinona -- $5 \times 10^{-3}M$, con cada una de las mezclas agua-ácido fosfórico, midiéndose en cada solución el poten - cial de equilibrio, el cual está referido al -- electrodo Hg^0/Hg_2HPO_4 , y debido a que se cono - cen los potenciales de este electrodo referido - al sistema Fc/Fc^+ (TABLA XXI), se puede conocer - el potencial de Q^0/H_2Q referido al sistema - - Fc/Fc^+ . Los valores obtenidos se reportan en - la tabla XXII.

TABLA XXII.- Valores de potencial para el sistema Q^0/H_2Q para las mezclas agua-ácido fosfórico.

Mezcla	E (referido a Hg_2HPO_4/Hg^0) (mV)	E (referido a Fc/Fc^+)
15%	19	299
30%	6.7	373.7
45%	11	441
85%	24	687

5.3.- Cálculo $R_o(H)$.

A partir de la ecuación (21) y considerando que en las disoluciones de agua-ácido fosfórico se cumple la igualdad (23) tenemos que

$$pH_{\text{agua}} = R_o(H) = \frac{F}{2.3RT} (E^{\circ}_{\text{agua}} - E^{\circ}_S)$$

en donde en este caso E°_{agua} corresponde al potencial de una disolución equimolar de quinona-hidroquinona en agua a $pH = 0$, referido al sistema Fc/Fc^+ , siendo su valor experimental de 315mV y E°_S son los valores calculados en la tabla XXIII.

Los valores de $R_o(H)$ para cada mezcla se reportan en la tabla XXIV.

TABLA XXIV.- Valores de $R_o(H)$ correspondientes a cada mezcla agua ácido fosfórico.

$\%H_3PO_4$	$R_o(H)$
15	0.266
30	-0.978
45	-2.1
85	-6.2

Los valores de la tabla XXIV aparecen graficados en la figura 26.

5.4.- Comparación de $R_o(H)$ con H_o .

Para hacer la comparación entre las funciones R_o de Strelow y H_o de Hammett, se representaron ambas funciones en la misma figura. (Figura 27).

Como se puede observar a concentraciones pequeñas de ácido fosfórico, la función de Hammett tiende a ser igual a $R_o(H)$, lo que indica que las hipótesis extratermodinámicas asumidas en la determinación de dichas funciones se cumplen; pero a concentraciones altas de ácido fosfórico (mayores de 30%) la función $R_o(H)$ toma valores cada vez más negativos y diferentes de H_o , de lo que se concluye que en alguno de los dos casos no se cumple alguna de las hipótesis extratermodinámicas, siendo el H_o donde ocurre

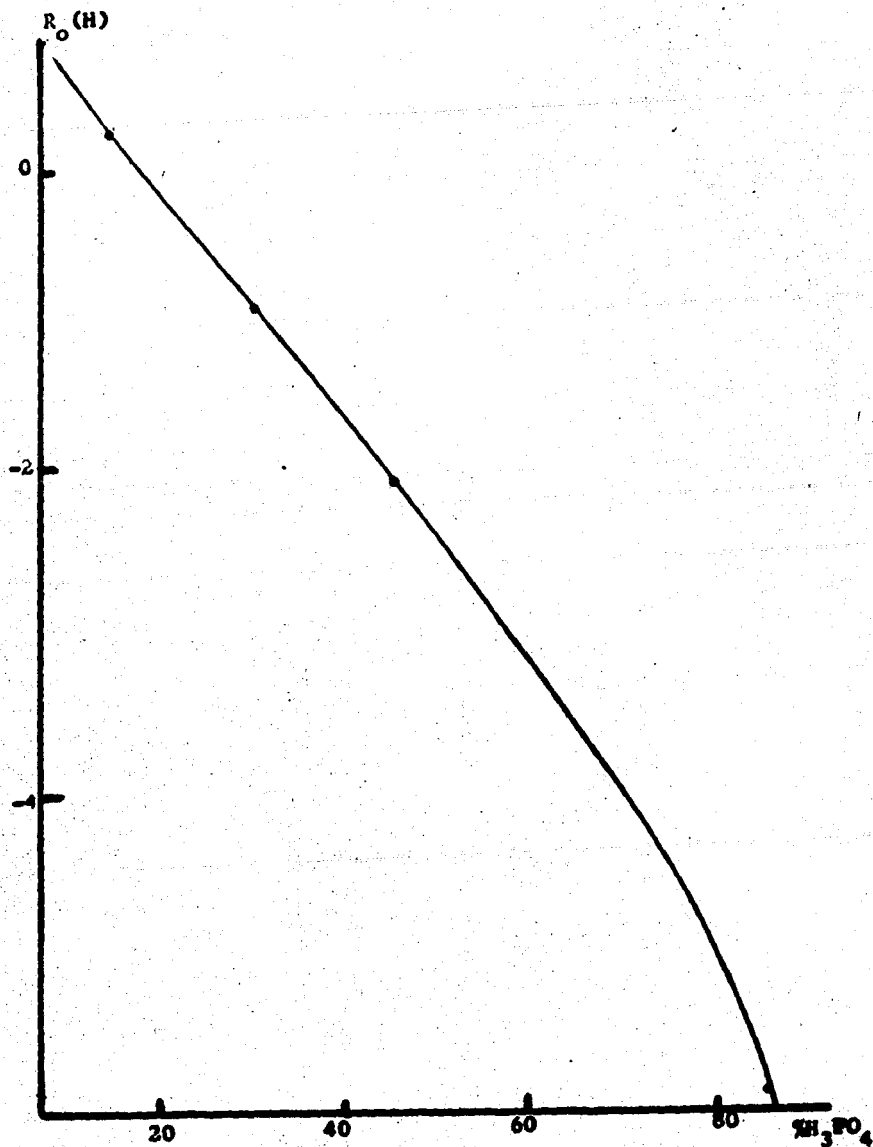


FIGURA 26.- Variación de $R_o(H)$ con el porcentaje de ácido fosfórico.

esto, ya que a concentraciones mayores de 30% -- de fosfórico se utiliza el indicador p-cloro o-nitroanilina para determinar H_0 , y ya se comprobó que este indicador no cumplía la suposición -- de Hammett por el método de comparaciones sucesivas.

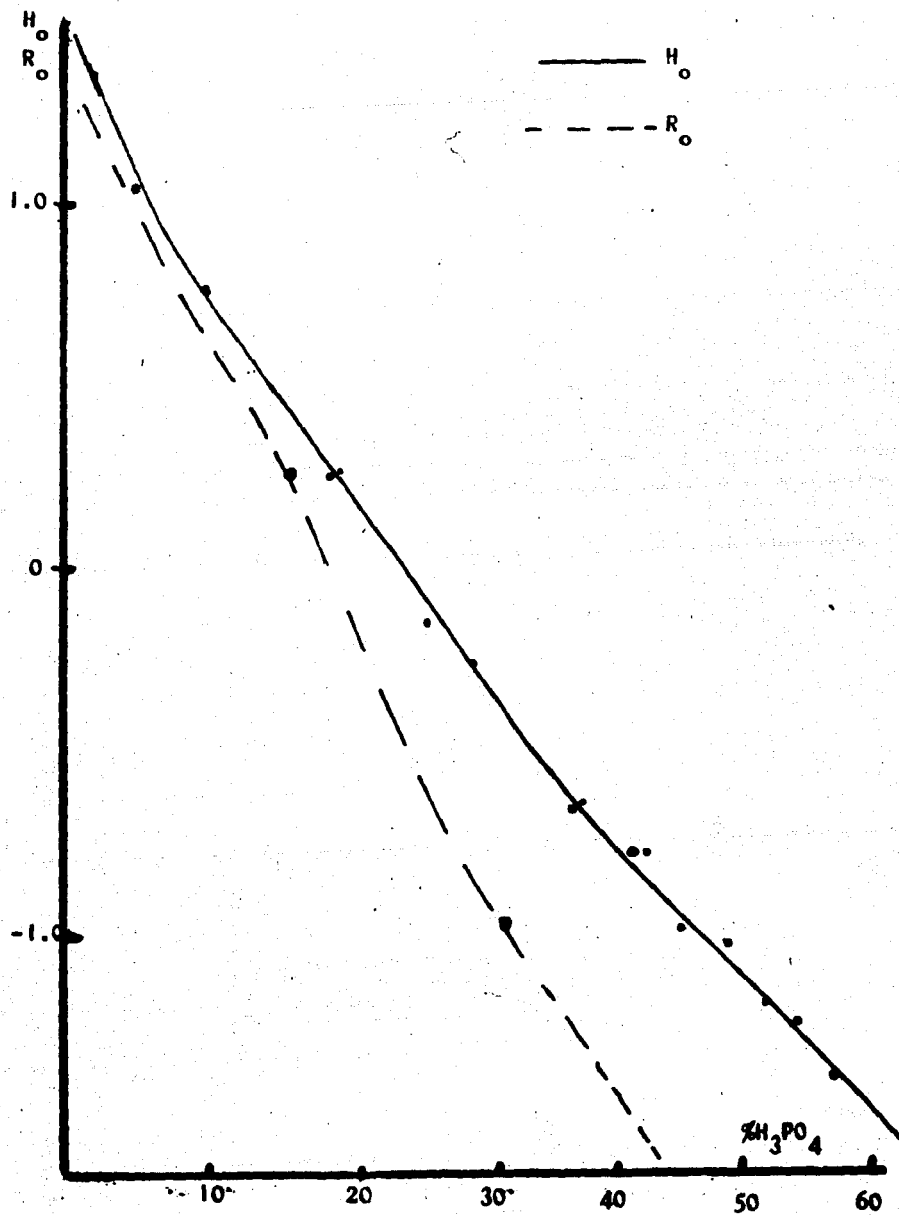


FIGURA 27.- Comparación de R_o y H_o .

C A P I T U L O I V**T E C N I C A E X P E R I M E N T A L**

TECNICA EXPERIMENTAL

Para preparar las disoluciones empleadas en este trabajo se utilizó ácido fosfórico R.A. Merck al 85%.

La pureza exacta de este ácido se determinó mediante una valoración potenciométrica con hidróxido de sodio valorado, resultando ser de 85%.

1.- Disoluciones empleadas en espectrofotometría.

Se prepararon disoluciones de cada uno de los indicadores en concentración conocida (p-nitroanilina y o-nitroanilina $5 \times 10^{-4}M$, p-cloro-o-nitroanilina $10^{-4}M$) en agua.

Posteriormente para preparar las soluciones en las diferentes mezclas, se pesó con precisión una cantidad determinada de H_3PO_4 concentrado, se agregaron 10 ml de la solución del indicador correspondiente y se completó con agua destilada a un peso exacto.

Conociendo el peso del ácido concentrado, su pureza y el peso total de la mezcla, se determina el porcentaje de ácido en cada mezcla.

En cada caso se prepararon soluciones de referencia ("blancos") pesando exactamente la misma cantidad de ácido fosfórico y añadiendo agua destilada hasta tener el mismo peso.

2.- Disoluciones empleadas en electroquímica.

2.1.- Disoluciones de hidroquinona.

Para preparar las soluciones de hidroquinona, en una mezcla dada, ésta se burbujea con nitrógeno durante 20 min y posteriormente se le agrega la cantidad requerida de hidroquinona, para obtener la concentración deseada; de esta manera se evita la probable oxidación de la hidroquinona por el oxígeno disuelto en el solvente dado.

2.2.- Soluciones de Ferricinio.

Se coloca una pequeña cantidad de ferroceno en la mezcla agua-ácido fosfórico y se agita durante 4 hrs., en un recipiente que evita el paso de luz. El oxígeno presente en las mezclas hace que el ferroceno, poco soluble en estos medios, se disuelva, por oxidación, en forma de ferricinio, el que impone un color azul a la mezcla. Para utilizar la disolución, se filtra, con fibra de vidrio, el exceso de ferroceno que no se disuelve. Se observó experimentalmente que a medida que la concentración de ácido fosfórico es mayor el ferroceno se disuelve más fácilmente.

2.3.- Construcción del electrodo de referencia $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2\text{HPO}_4$.

Para construir el electrodo $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2\text{HPO}_4$ fue necesario preparar primero el compuesto ---

Hg_2HPO_4 para lo cual se siguió, en un principio, el procedimiento sugerido por Larson (Ref. 15).

Se mezclaron 200 ml de una disolución de nitrato mercurioso 0.05M, disuelto en HNO_3 1M, y a 200 ml de una disolución de ácido fosfórico 0.5M, obteniéndose un precipitado blanco amarillento. De acuerdo con De Vries, et al (Ref. 14), un color blanco del precipitado indica que se tiene el compuesto Hg_2HPO_4 , mientras que un precipitado amarillo, indica la presencia de Hg_3PO_4 .

Debido a que el sistema de referencia lo constituye el par $\text{Hg}_2\text{HPO}_4 / \text{Hg}^0$ y no el par Hg_3PO_4 fue necesario modificar esta técnica.

Experimentalmente se observó, que si se aumentaba la concentración del ácido fosfórico por ejemplo hasta 2M, se obtenía un precipitado blanco, este precipitado, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en una estufa a 90°C . Posteriormente se mezcló, en un mortero, 1 ml de mercurio puro, con la cantidad suficiente de Hg_2HPO_4 para formar una parte homogénea, la cual se coloca en un recipiente en forma de H (Ver figura 10); este recipiente debe ser enjuagado previamente con una solución de silicón 0.01% en CCl_4 para evitar la formación de huecos cuando se deposite la pasta. Por último se coloca un poco de algodón o fibra de vidrio sobre la pasta y se introduce la mezcla de ácido fosfórico que se desea trabajar.

C O N C L U S I O N E S

CONCLUSIONES

1.- Los indicadores o-nitroanilina y p-cloro-o-nitroanilina no cumplen estrictamente la suposición de Hammett para el método de comparaciones sucesivas, en las mezclas agua-ácido fosfórico, por lo que el valor de pK_a de la p-cloro-o-nitroanilina calculado por este método no es muy exacto, así como tampoco lo son los valores de H_o obtenidos con este indicador.

2.- El sistema Hg^0/Hg_2HPO_4 es un sistema redox que puede ser utilizado como electrodo de referencia para determinar potenciales en mezclas agua-ácido fosfórico.

3.- Los dominios de electroactividad en las mezclas agua-ácido fosfórico, al electrodo de gota de mercurio y al de platino pulido, disminuyen al aumentar la concentración de ácido fosfórico, siendo más evidente la disminución frente al electrodo de gota de mercurio.

4.- El sistema quinona-hidroquinona es un sistema irreversible frente al microelectrodo de platino pulido, tanto en agua como en las mezclas agua-ácido fosfórico.

5.- El sistema quinona-hidroquinona frente a un electrodo de platino, puede utilizarse como electrodo indicador de H^+ para las mezclas agua-ácido fosfórico, ya que es un sistema rápido en estas mezclas.

6.- La función H_o de Hammett y la función

$R_o(H)$ presentan valores semejantes a concentraciones pequeñas de ácido fosfórico.

7.- Para determinar el nivel de acidez en mezclas de concentración mayor al 30% en ácido fosfórico, es más conveniente utilizar la función $R_o(H)$.

A N E X O

1.- Equipo Utilizado para el Desarrollo del Trabajo Experimental.

- a) Agitador magnético Tacussel tipo COMPACT
- b) Balanza Metlher modelo H54AR.
- c) Baño termostático "Colora" tipo NB34735.
- d) Cajón polarográfico Tacussel modelo TIPOL con registrador tipo EPL2.
- e) Espectrofotómetro Varian techtron modelo 635 con graficador Varian techtron modelo 135A.
- f) Motor para electrodo Cafrano tipo R Z R 164.

2.- Reactivos Utilizados para el Desarrollo del Trabajo Experimental.

Reactivo	Pureza	Marca
p-nitroanilina	R.A	Merck
O-nitroanilina	R.A	Merck
p-cloro-o-nitroani lina	R.A	Merck
H_3PO_4	85%	Merck
HNO_3		J. T. Baker
H_2SO_4	98%	Merck
Hg^0	tridestilado	J. T. Baker
$HgNO_3$	R.A	J. T. Baker
Ferroceno	R.A	
Quinona	R.A.	Merck
Hidroquinona	R.A	J. T. Baker
CCl_4	R.A	Merck

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Pérez, C.G. Tesis Fac. Quím. U.N.A.M. México (1976).
- 2.- Grunwald, E. and Berkovitz, J.J. Am. Chem. Soc. 73, 4939 (1951).
- 3.- Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., Meehan, E.J. and Bruchenstein, S. Quantitative Chemical - Analysis. 4th. Ed., Macmillan Co. London, -- England (1969).
- 4.- Vaillant, A. Correlaciones entre los solventes no acuosos. Sales fundidas. D.E.S. Fac. Quím. U.N.A.M. México (1975).
- 5.- Bates, R.G. Determination of pH. 2nd. Ed. -- John Wiley Sons. U.S.A. (1973).
- 6.- Long, F.A. and Paul, M.A. Chem. Rev. 57, 1 (1957).
- 7.- Strehlow, H. Koeppe et Wndt, H. Z. Electrochem. 64, 483 (1960).
- 8.- Hammett, L.P. and Deyrup, A.J. Am. Chem Sec. 54, 2721 (1932).
- 9.- Heilbronner, E. and Weber, S. Helv, Chim Acta 37, 1513 (1949).
- 10.- Ewing.
- 11.- Lagooski, J. "The Chemistry of non aqueous - Solvents". Acad. Press. New York Vol I. U.S.A. (1966).

- 12.- Shtkay, A. Anal Biochem. 30, 287 (1969).
- 13.- Mason, C.M. and Blum, W.M.J. Am. Chem. Soc. 69, 1246 (1947).
- 14.- De Vries T and Cohen D.J. Am. Chem. Soc. 71, 1114 (1949).
- 15.- Larson, W.D.J. Phys. Chem. 54, 310 (1950).
- 16.- Elmore, L, Mason, C.M. and Christensen, J.H. J. Am. Chem Soc. 68, 2530 (1946).
- 17.- Horanji, G., Rizmaijen, EM., Imzelt G.J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 93, 183 (1978).